

平成 30 年 5 月 28 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H04181

研究課題名(和文)メカノケミカル法による(M-Al)MFIゼオライトナノ粒子の合成と触媒特性

研究課題名(英文) Mechanochemically assisted Synthesis of (M-Al)MFI-type zeolite and their catalytic properties

研究代表者

村松 淳司 (Muramatsu, Atsushi)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：40210059

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,300,000円

研究成果の概要(和文)：FeをAlと共に骨格導入したMFI型ゼオライトのFe/Al比を変えて酸性度制御を目標に、当該ナノ粒子の合成について、Si、Al、Feのそれぞれの(水)酸化物のメカノケミカル処理による非晶質化から水熱合成を経て製造するプロセスの開発を目的とした。その結果、原子レベルでSi-O-Feの結合ができた複合酸化物前駆体が得られ、次ステップの水熱合成により、目的の骨格置換したゼオライトを得ることができ、実用化プロセス開発に直結できる成果を得た。

研究成果の概要(英文)：For the purpose of acidity control for MFI zeolite with the substitution of Fe from a part of Al in the frame, the present study has been focused on the synthesis of MFI nanoparticles by the mechanochemical and the successive hydrothermal procedure. As a result, the precursor with Si-O-Fe structure has been formed and then the zeolite was finally obtained with the substitutional hetero-structure.

研究分野：物理化学

キーワード：メカノケミカル反応 ゼオライト 骨格導入 オレフィン合成

1. 研究開始当初の背景

近年オレフィン需要増加に伴い、ジメチルエーテル及びメタノールを原料として用いたオレフィン合成法 (DTO, MTO) が注目されている。本反応は固体酸上で進行し、中でも ZSM-5 (MFI 型ゼオライト) は選択性、寿命に優れた触媒である。しかしながら、ZSM-5 内部の骨格 Al により発現する酸点は、失活の原因となるコークの生成も促進するという問題がある。これは Al 由来の酸点が強すぎることが原因であるため、ゼオライトに Al 由来の強酸点の他に別の種類の弱酸点を導入することで、酸性質を調節する研究が行われている。

ゼオライトの酸性質を調節する方法として Al, Ga, Fe, B 等の複数元素による骨格 Si 置換がある。中でも Fe を Al と共に骨格導入した MFI 型ゼオライト ((Fe, Al)-MFI) は、Al のみを導入した場合と比較して触媒寿命が向上することが報告されている[G. J. Kim and W. S. Ahn, *Appl. Catal.*, 71, 55 (1991).]。しかしながら触媒性能に寄与すると考えられる、強酸点と弱酸点の比率や、それぞれの酸点の密度が触媒活性に与える影響は明らかとなっていない。

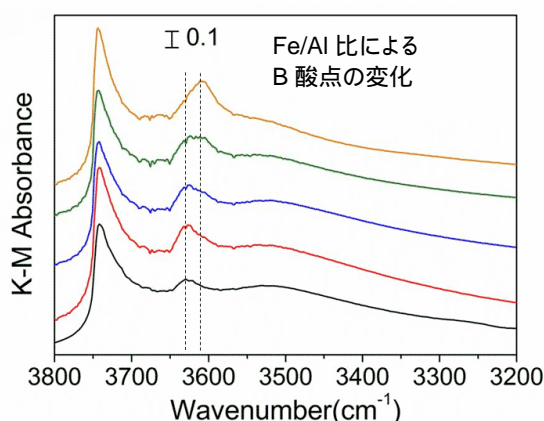
一方で、酸点同士の距離といった、酸点の分布状態も触媒性能に強く関係していると考えられる。例えば ZSM-5 においては、合成時の Al 原料の違い (Al(NO₃)₃aq. or Al(OH)₃) によってゼオライト内部の Al 分布が変化し、同じ酸密度であっても Al 同士の距離によってブテンのクラッキング反応における生成物選択性が変化する[P. Szama, J. Dědeček, V. Gábová, B. Wichterlová, G. Spoto, S. Bordiga, *J. Catal.*, 254, 180 (2008).] ことが報告されている。よって複数元素系においてもそれぞれの酸点の分布状態が触媒性能に影響を与えている可能性が高い。しかし、種類の異なる酸点の分布状態を制御し、触媒性能との関係を明らかにした例は未だない。

通常 (Fe, Al)-MFI の合成には、硝酸鉄や硫酸鉄といった無機塩が原料として用いられる。ZSM-5 における研究から、ヘテロ元素のゼオライトへの導入のされ方はその前駆体に大きく影響を受けるため、(Fe, Al)-MFI においても出発物質を変えることで、ゼオライト内部のヘテロ元素分布を変化させることが可能であると考えられる。一方、コーク析出に伴う細孔閉塞を回避するためには、粒子のサイズが小さく、かつ結晶性が高いことが有利である。すなわち、よくサイズと形態が制御された MFI ゼオライトナノ粒子の合成こそ必要な合成プロセス技術といえるが、その研究例はない。これは通常の水熱合成法でゼオライト結晶を得ると、結晶化度を上げることで粒子成長が促進し、ミクロンサイズの大きな粒子になってしまうためである。前頁の表は予備実験で得た DTO 反応の触媒寿命に与える Fe-MFI 触媒粒子のサイズ効果であり、サイズが小さく外表面積が大きいほど、コーク生成量が少なく、触

媒寿命が長い。従って、数十 nm 程度で、かつ結晶性がよく、形態が制御できる合成プロセスとしては、粒子の核生成と成長の速度が制御でき、粒子間凝集を抑制できるような反応場を設計する必要があり、温度や pH 等の水熱合成条件を比較的広範囲で設定できるプロセスの設計が必要である。

2. 研究の目的

ゼオライトの酸性質を調節する方法として Al, Ga, Fe, B 等の複数元素による骨格 Si 置換がある。例えば Fe を Al と共に骨格導入した MFI 型ゼオライトは、その Fe/Al 比を変えることで酸性度を制御できる。このゼオライトナノ粒子の合成



について、Si, Al, Fe のそれぞれの(水)酸化物のメカノケミカル処理による非晶質化から水熱合成を経て製造するプロセスの開発を目的とした。全(水)酸化物の非晶質化が、原子レベルでの混合を促進し、水熱合成時の複合酸化物前駆体生成を促進する。また、次ステップの水熱合成は前駆体転換反応速度制御条件のみを整えればよく、真に表面反応律速成長で予測できる。得られた触媒は DTO 反応触媒として試験し、触媒特性の与える活性、選択性、寿命について評価する。さらに本法を Al, Ga, B や2種以上の骨格 Si 置換したナノ粒子合成に拡張し、実用化プロセス開発を目指す。

研究はまず、Fe/Al 比を変えることで酸性度を制御するため、Fe を Al と共に骨格導入した MFI 型ゼオライトナノ粒子の合成から始める。合成は従来法を用いて、Fe, Al 任意な比で合成し、酸性度を直線的に制御する方法の確立を目指す。サイズ制御法は、すでに ZSM-5 ゼオライト合成手法の中で独自技術として有しており、それを (Fe-Al)-MFI ゼオライトに応用する。

また、ヘテロ元素のゼオライトへの導入のされ方はその前駆体に大きく影響を受けるが、(Fe, Al)-MFI においても同様である。そこで、従来法に代わり、SiO₂ -Fe₂O₃ AlO(OH) 間のメカノケミカル効果を探り入れ、Si, Al, Fe のそれぞれの(水)酸化物のメカノケミカル処理による非晶質化から水熱合成を経て製造するプロセスの開発に着手する。全(水)酸化物の非晶質化が、原子レベルでの混合を促進し、水熱合成時の複合酸化物前駆体生成を促進する。また、次ステップ

の水熱合成は前駆体転換反応速度制御条件のみを整えればよく、真に表面反応律速成長で予測でき、溶解律速成長、拡散律速成長を考慮しなくてよい。

合成のポイントは SiO₂ の種類である。非晶質化しやすい「エアロジルシリカ」をベースに用い、Al, Fe の(水)酸化物を混合・粉碎し、原子レベルまで混合し非晶質化した前駆体を調製し、その後加水分解反応に供する。実用化をにらみ、「ごく普通のシリカ」を使用してのゼオライト合成にチャレンジする。この場合、Si, Fe, Al の原子レベル混合・非晶質化は少量のエアロジルシリカを用い、その後通常の市販のシリカを混合し「メカノケミカル処理」を施した後、「水熱合成」するプロセスを開発する。得られた触媒は DTO 反応触媒として試験し主に触媒寿命について評価する。さらに合成法を Al, Ga, B や Fe を含めた2種以上の骨格 Si 置換について拡張する。

3. 研究の方法

(1)【初年度】

ゼオライトナノ粒子合成

まず従来法(テトラエトキシシラン、硝酸鉄、硝酸アルミニウム、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシドを前駆体として用いる水熱合成)を用いて、(Fe, Al)-MFI ナノ粒子合成に着手する。その際には右の表の組成のものを合成する。合成した粒子については種々のキャラクタリゼーションを実施する。TEM, SEM 等電顕観察、XRD や MAS-NMR 等の構造解析、EDX や XRF 等あるいは溶解させて ICP による組成分析、NH₃ 吸着や TPD, FT-IR 分析による酸強度・分布等の解析を行い、経時中の溶液については UV-vis 等に解析を行う。

なお、「合成フローシート」は、Si/Fe=50, Si/Al=200 の場合の合成例であり、このほか上の表にあるように、種々の Fe/Al/Si の比の MFI 型ゼオライトを合成して比較する。Fe と Al 比が与える FT-IR スペクトルシフト等への影響を確認したところ、違いが見られたことから、Fe/Al 比を連続的に変えることにより極め細かな酸性度や分布の制御が可能となる。

また、対照実験となる、FeMFI と AIMFI の物理混合試料(上の表中の下3項目)との比較をすることから、Fe で部分置換した AIMFI の特性を、より傑出させ、より明確にすることができるものと期待される。

DTO 触媒活性試験

ジメチルエーテルからの低級オレフィン合成反応(DTO)触媒として使用し、種々の特性(比表面積、外表面積、酸性質、強酸点と弱酸点の比率や、それぞれの酸点の密度、酸点の分布状態など)が与える、活性、選択性、触媒寿命への効果を中心に試験する。また、使用前後の触媒の詳細なキャラクタリゼーションを実施して、失活の原因と触媒構造、組成等の因果関係について明らかにし、触媒調製の際の目標と指針にする。上図は使用する通常の固定床流通式反応器を中心とする装置と反応条件である。DTO 反

応では、ジメチルエーテル100%をガス化して使用する。

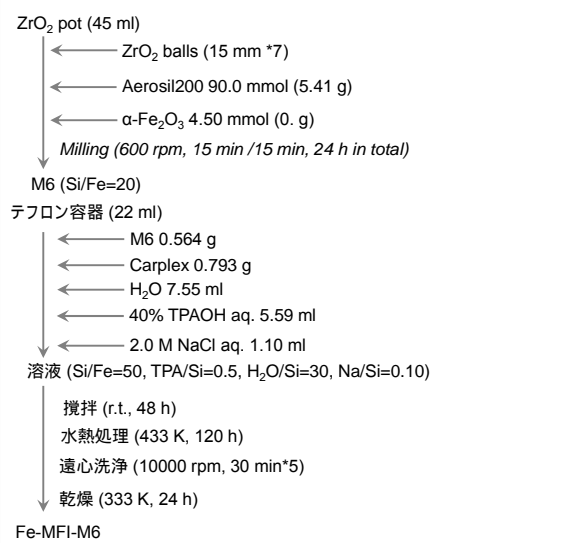
(2)【2年度】 1. ゼオライトナノ粒子合成

引き続き、従来法によるゼオライトナノ粒子合成を継続する。Fe/Al 比の効果については前年度以上に、機器分析を用いて詳細なキャラクタリゼーションとともに解明していく。本年度は Fe や Al の環境構造の解析に放射光施設の利用も視野に入れながら XAFS 等の手段を用いて解析する。

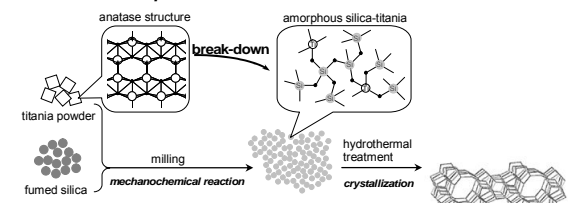
メカノケミカル法合成

下の図は、当研究室で開発した [K. Yamamoto et al., *Microporous Mesoporous Mater.*, 101, 90-9 (2007)] メカノケミカル法による MFI 型チタノシリケート TS-1 の合成プロセスを図示したものである。酸化チタン(アンタースチタニア)と酸化ケイ素(シリカ)から遊星ボールミルにより混合・粉碎して非晶質化して、構造指向剤存在下で水熱合成することで、チタノシリケート TS-1 が生成する。高価なアルコキシド等を用い

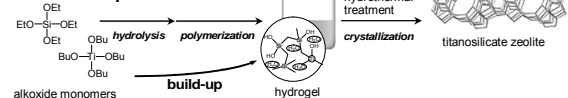
Fe-MFI合成フローシート (Fe-MFI-M6: ボールミル条件M6)



Mechanochemical path



Conventional path



ず、安価な酸化物スタートで、付加価値の高いゼオライトが合成できることを示した。

本研究ではこれに倣い、まず、Fe-MFI ゼオライトの合成を試みる。そこで、次のような合成パスを考えた。すなわち、ボールミル用のジルコニアポットに粉碎媒体のジルコニアボールと、Si と Fe の前駆物質のエアロジルシリカと酸化鉄(ヘマタイト)を入れ、遊星ボールミルでよく粉碎する。

へマタイトで非晶質化に困難な場合は、 FeOOH (ゲーサイトやアカガナイト)や $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 等、別の Fe 前駆物質を使用する。鉄の出発物質の効果を見極めて、必要なら、Si と同様、複数の Fe 前駆物質を使用する。

その後、粉碎物(非晶質化した素材)と Si のもう一つの前駆物質である、安価な市販のシリカ(Carplex)(必要なら Fe も別の前駆物質を用意する)を、粒子合成用のテフロン容器に入れ、TPAOH を添加し、密閉して水熱反応を行う。この手順の確立には山本勝俊(北九州市立大)の協力を得る。

Fe-MFI ナノ粒子の合成が成功したところでサイズと形態の制御法の確立に移る。水熱合成に供する溶液の HCl 濃度や pH、予備処理温度などが、最終的に生成する粒子サイズや形態に影響することは、予備実験等で判明しているので、それらの反応条件を中心に調べる。

その上で、メカノケミカル法による(Fe, Al)-MFI ナノ粒子合成に着手する。 SiO_2 、 $-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{AlO}(\text{OH})$ 間のメカノケミカル効果を取り入れ、Si, Al, Fe のそれぞれの(水)酸化物のメカノケミカル処理による非晶質化から水熱合成を経て生成する合成反応を行う。合成した粒子については種々のキャラクタリゼーションを実施し、作業仮説通りに酸強度を Fe/Al 比に対して直線的に制御できたかどうか検証する。また、ZSM-5 における私たちの先行研究から、ヘテロ元素のゼオライトへの導入のされ方はその前駆体に大きく影響を受けるため、(Fe, Al)-MFI においても出発物質を変えることで、ゼオライト内部のヘテロ元素分布を、従来法との比較から、それを検証する。

DTO 触媒活性試験

初年度同様、DTO 触媒反応を行い、(Fe, Al)-MFI ゼオライトナノ粒子の特性と触媒活性、選択性、寿命との関係を明らかにする。DTO 反応における触媒寿命は、酸点上で進行する好ましくない副反応のポリオレフィン化と炭素物質化、さらにコーク析出に依存する。コーク析出を抑えるためには、外表面積が大きい、より小さな粒子で、かつ酸強度が制御された触媒である必要がある。そうした特性を有する触媒の反応結果を詳細に(活性、選択性の時間変化、触媒の使用前後の状態の詳細分析(構造、組成、比表面積、サイズ、酸性度、酸強度等)から、反応成績との相関関係を明確にし、それを(Fe, Al)-MFI ゼオライトナノ粒子合成に、要求される特性とともにフィードバックする。

フィードバックは実用化を睨んで、従来法ではなく、メカノケミカル法合成を目指して行い、よりニーズに合う触媒設計と調製を行うための条件づくりをする。

(3) [3年度]

従来法とメカノケミカル法による(M-Al)-MFI ゼオライトナノ粒子合成

最終年度は、メカノケミカル法による(Fe, Al)-MFI ゼオライトナノ粒子の合成プロセス開発を完成させ、さらに Al, Ga, B や Fe を含めた2種以上の骨格 Si 置換について拡張する。Ga, B の置換型 MFI ゼオライト合成については、従来法の水熱合成反応系では研究例[C. T-W. Chu et al., *J. Catal.*, 93, 451 (1985). Y. Jin et al., *Fuel Processing Technology*, 115, 34 (2013).]があることから、これらを参考に、初年度に実施し、確立した手法である(Fe, Al)-MFI ゼオライトナノ粒子合成条件を参考にして、生成条件を決定する。(M, Al)-MFI ゼオライトナノ粒子(M は Ga, B)の水熱合成条件が確立したところで、2 種以上の M が置換した MFI ゼオライトナノ粒子合成に挑戦する。

従来法での(M, Al)-MFI ゼオライトナノ粒子(M は Ga, B)の水熱合成条件を参考に、メカノケミカル法による(M-Al)-MFI ゼオライトナノ粒子合成に入る。2 年度で確立したメカノケミカル法による(Fe, Al)-MFI ゼオライトナノ粒子合成条件を参考に、合成プロセスを設計し、ナノ粒子調製実験を推進する。DTO 触媒特性も試験する。

4. 研究成果

メカノケミカル処理により合成した Fe 前駆体及び Al 前駆体を用いた Fe 置換ゼオライト(FeSilicalite-1, FeZSM-5) の合成を行った。その際、メカノケミカル処理条件やゼオライトへの転換時の実験条件を精査し、粒子サイズ制御を行った。また、メカノケミカル法により調製した FeSilicalite-1、及び FeZSM-5 の DTO 反応での触媒性能を、従来法により合成したものと比較し、調製法による触媒性能の違いを評価した。以降、メカノケミカル法で合成した FeSilicalite-1 を MFS, ZSM-5 を MZ, FeZSM-5 を MFZ と称す。

合成手順は次に示す通りである。まずメカノケミカル処理による Fe 前駆体 ($\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ composite)、および Al 前駆体 ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ composite) の作製を行った。窒化ケイ素製の容器 (45 ml) 中に直径 15 mm の窒化ケイ素製ボールを 7 個入れ、次に Si 源である Aerosil® 200 を 60.0 mmol 加えた。この際使用した Aerosil は、かさ密度が非常に低いため、一度水中に浸し、120 °C で乾燥させて自然凝集させた後、乳鉢中で 100 回ほど軽く叩いて細かくしたものを使用した。次に Fe 源である $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 1.5 mmol、もしくは Al 源である $\text{AlO}(\text{OH})\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 0.23$) 3.0 mmol を加えた。ペーマイトの含水量は XRF 測定により求めた。続いて遊星ボールミル装置 (P-7, Fritsch Japan Co., Ltd) に容器をセットし、600 rpm で 15 分回転、15 分休止を 1 セットとし、それを 0 ~ 192 回繰り返すことによりメカノケミカル処理を行った。以降、メカノケミカル処理時間はこの回転と休止の合計時間のことを指すこととする。Al の場合は、処理時間は 96 h のみとした。また、蓋と容器の接合部付近はボールの運動に触れ

ない部分となりサンプルが徐々に堆積するため、処理時間を4等分し、その都度容器内と蓋に付着した粉末をスパチュラで軽く混合した。

次にFe前駆体やAl前駆体をゼオライトへ転換させた。まず22 mlのテフロン容器中にSiO₂-Fe₂O₃ composite, SiO₂-Al₂O₃ composite, Si/(Fe+Al) モル比調節用のSiO₂ (Carplex), NaCl, TPAOH, HCl, 水を加え、以下の組成の混合物を作成した(組成1Si: 0~0.02 Fe: 0~0.02 Al: 0~0.3 HCl: 0~0.5 NaCl: 0.5 TPAOH: 10~45 H₂O)。その際、各 composite の Si/Fe or Si/Al モル比を20、各 composite と Carplex の密度は1.8とみなし、混合物の全量が15 mlとなるよう計算し、投入した。例えばモル組成が(1Si: 0.02Fe: 0.01Al: 0.2HCl: 0.1NaCl: 0.5TPAOH: 30H₂O)の混合物の場合、SiO₂-Fe₂O₃ composite 0.558 g, SiO₂-Al₂O₃ composite 0.275 g, Carplex 0.523 g, H₂O 5.45 ml, 2.0 M NaCl aq. 1.09 ml, 2.0 M TPAOH aq. 5.53 ml, 2.0 M HCl aq. 2.18 mlを攪拌しながら順に加えることで作製した。混合物は室温で0.25~168 h攪拌し、次に50~110 °Cで予熱処理を0~72 h行い、さらに160 °Cで3~168 h水熱処理した。水熱処理後得た生成物を洗浄、乾燥し、540 °Cでの焼成を行った。本章では以降焼成前の構造規定剤を含んだ状態のものをTPA型と称し、サンプル名の前に“TPA-”と表記する。逆に、焼成後の状態をdeTPA型と称し、サンプル名の前に“deTPA-”と表記する。触媒活性評価を行った試料については、以下に示す処理により酸点を発現させた。すなわち、合成終了後の段階では、生成物はTPA+を細孔中に含んでいる。続いてこれを大気雰囲気下、540 °Cで12時間焼成し、TPA+を取り除いた。さらに塩化アンモニウム水溶液で4回イオン交換し、遠心洗浄、再焼成を行い、ブレンステッド酸点を発現させた生成物を得た。

メカノケミカル処理による構造の変化

Fig. 1に0~96 hメカノケミカル処理を行ったSiO₂-Fe₂O₃ composite, およびSiO₂-Al₂O₃ compositeのXRDパターンを示す。Fig. 1より、SiO₂-Fe₂O₃ compositeではメカノケミカル処理時間の増加によってα-Fe₂O₃に帰属されるピーク(2θ = 24.1, 33.2, 35.6, 40.8, 49.5°)の強度が減少することが明確に確認された。これは、メカノケミカル処理中に内部の試料が回転するボールとボール、あるいはボールと容器外壁の間に挟まれ、その時に加わるエネルギーによって非晶質化が進行したためと推察される。一方、処理時間の増加に伴い、Si₃N₄に帰属されるピーク(2θ = 26.9, 33.5, 35.8, 41.2°)の増大が確認された。これはメカノケミカル処理中にボールあるいは容器外壁が削れることで成分が混入したことが原因と考えられる。SiO₂-Al₂O₃ compositeでは、0 hと96 hの違いはFeの場合ほど明確には確認できなかった。これは原料として用いたペーマイトの結晶性がFe源と比べて低いためであると

考えられる。しかしながら、0 hの試料に確認されるAlO(OH)由来の38.3, 49°付近のブロードなピークが96 hでは消失しており、Alの場合も非晶質化が進行したと考えられる。またFeの場合と同様に、96 hの試料にはSi₃N₄由来の弱いピークが観察され、若干の容器成分の混入が示唆された。

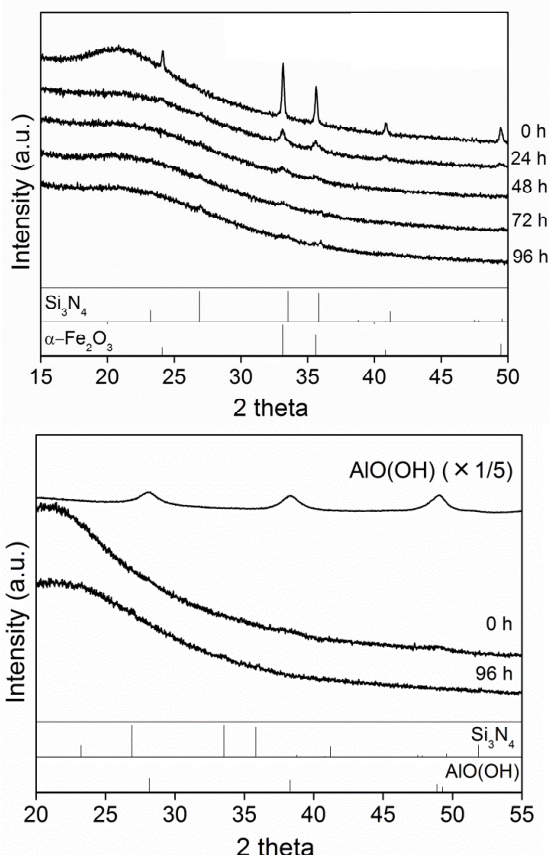


Fig. 1 SiO₂-Fe₂O₃ composite (上), 及び SiO₂-Al₂O₃ composite (下) の XRD パターン

Fig. 2 にメカノケミカル処理時間の異なるSiO₂-Fe₂O₃ compositeのUV-visスペクトルを示す。なお縦軸は最大強度の部分として規格化した。Fig. 2より、処理時間の増加に伴い、λ = 300~600 nmのα-Fe₂O₃由来の吸収量が減少し、相対的にλ = 200~300 nm付近の孤立したFe³⁺種の割合が増加することが確認された。これは、メカノケミカル処理によってFe₂O₃の結晶構造が崩れ、Fe原子がSiO₂ネットワーク中に徐々に拡散したためと推察される。

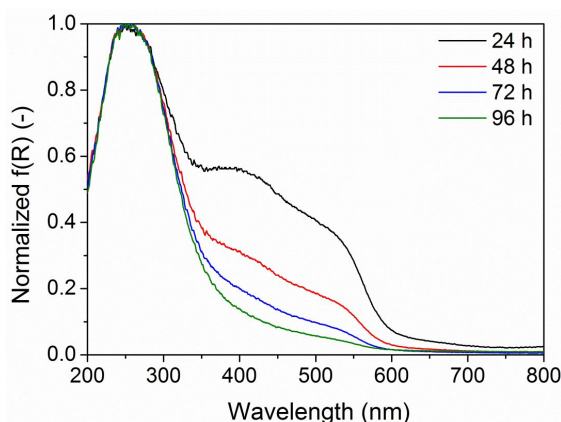


Fig. 2 SiO₂-Fe₂O₃ composite の UV-vis スペクトル

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

1. H. Kobayashi, M. Nakaya, K. Kanie, A. Muramatsu, Precise Control in Characteristics of Nano-particulate MFI-Type Ferrisilicate and Their Catalysis in the Conversion of Dimethyl Ether into Light Olefins, *J. Environ. Sci. Eng. B*, **4**, 1-8 (2015) (査読あり).

doi: 10.17265/2162-5263/2015.01.001

[学会発表] (計 9 件)

1. K. Kanie, M. Sakaguchi, F. Muto, M. Nakaya, T. Yokoi, A. Muramatsu, Synthesis of Sn-MFI Zeolite with Use of Mechanochemical Reaction 2017 AIChE Annual Meeting (2017).

2. 坂口萌, 小林裕季, 中谷昌史, 蟹江澄志, 村松淳司, メカノケミカル効果を利用した Sn 置換多孔質シリケートの合成と Sn 含有率の制御, 第 118 回触媒討論会(2016).

3. 坂口萌, 小林裕季, 中谷昌史, 蟹江澄志, 村松淳司, メカノケミカル反応を経由した水熱合成による Sn 置換シリケート の調製, ナノ学会第 14 回大会(2016).

4. M. Sakaguchi, H. Kobayashi, M. Nakaya, A. Muramatsu, Mechanochemical effect for hydrothermal synthesis of Sn substituted MFI-type silicates, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (2015.12).

5. H. Kobayashi, M. Nakaya, K. Kanie, A. Muramatsu, Fe-substituted MFI zeolites with different acidic properties for DTO reaction, International Symposium on Zeolite and Microporous Crystals 2015 (2015).

6. 坂口萌, 小林裕季, 中谷昌史, 蟹江澄志, 村松淳司, メカノケミカル法による Sn-MFI の合成と Sn 含有量制御, 第 45 回石油・石油化学討論会 (2015).

7. M. Sakaguchi, H. Kobayashi, M. Nakaya, K. Kanie, A. Muramatsu, Synthesis of MFI-type Sn substituted silicates via mechanochemical route,

The 15th Korea-Japan Symposium on Catalysis (2015).

8. H. Kobayashi, M. Nakaya, K. Kanie, A. Muramatsu, Conversion of dimethyl ether to light olefins over FeZSM-5 catalysts, The 15th Korea-Japan Symposium on Catalysis (2015).

9. 小林裕季, 中谷昌史, 蟹江澄志, 村松淳司, FeZSM-5 ナノ粒子の合成及びその触媒活性, ナノ学会第 13 回大会 (2015).

[その他]

ホームページ等

<http://www.tagen.tohoku.ac.jp/labo/muramatsu/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

村松 淳司(MURAMATSU, ATSUSHI)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：40210059

(2)研究分担者

蟹江 澄志 (KANIE, KIYOSHI)

東北大学・多元物質科学研究所・准教授

研究者番号：60302767

(2)研究分担者

中谷 昌史 (NAKAYA, MASAFUMI)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：80451681