

機関番号：13302
 研究種目：若手研究（B）
 研究期間：2009～2010
 課題番号：21750119
 研究課題名（和文） 不均一系オレフィン重合モデル触媒の設計と実験・第一原理計算による重合機構解明
 研究課題名（英文） Design of Heterogeneous Olefin Polymerization Model Catalysts and Experimental & First-Principle Elucidation of Olefin Polymerization Mechanism
 研究代表者
 谷池 俊明（TANIIKE TOSHIAKI）
 北陸先端科学技術大学院大学・マテリアルサイエンス研究科・助教
 研究者番号：50447687

研究成果の概要（和文）：不均一系 Ziegler-Natta 触媒を用いたオレフィン重合の化学を完全解明すべく、 $TiCl_3/MgCl_2$ モデル触媒を主体とする実験科学と密度汎関数計算に基づく計算科学を相乗的に組み合わせた網羅的検討を行った。本研究の結果、鍵成分であるドナー化合物の活性点への作用機構を描写する「共吸着モデル」という、高性能触媒の設計指針を分子レベルで与える新規モデルの提案に成功した。

研究成果の概要（英文）：Aiming at the full elucidation of heterogeneous Ziegler-Natta olefin polymerization, a comprehensive research was performed based on combined experimental and computational approaches. A coadsorption model proposed in this study not only gives a comprehensive picture about the genesis of catalysis, but also offers powerful strategies for the design of high-performance catalysts.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2010年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子化学

キーワード：高分子合成・触媒・化学プロセス・重合触媒・第一原理計算

1. 研究開始当初の背景

各種工業プロセスの根幹を成す不均一系触媒の活性点構造、及び、触媒反応機構の分子レベルでの解明は、本分野における最重要課題である。しかし、大半の実用触媒は複数種の反応活性点・反応機構を有し、結果として生じる複雑さが目的の達成を困難にしてきた。そのため、分子レベルで調製され、均一な活性点構造を有するモデル触媒上での反応機構の研究が様々な手法により成され

てきた。これまで研究代表者は、モデル触媒上における様々な実験結果と第一原理計算を組み合わせたアプローチによって、不均一系触媒の活性点構造・反応機構の解明に取り組んできた。

Ziegler-Natta 触媒は1950年代の発見以降、盛んに研究・改良が重ねられてきたが、ポリオレフィン市場の急速な拡大の脇でその学術的理解は困難を極めてきた。その主な原因は、 $MgCl_2$ 担体上に担持された Ti 種や内部ド

ナーの状態の著しい不均一さ、アルキルアルミニウム・外部ドナー・水素分子といった複数の外部添加物の存在、重合中に起こる触媒の状態変化や副反応に帰属される。この現状を打破する為、種々のモデル触媒が提案されてきたが、Ti 種/ドナー/水素の組み合わせによる触媒性能の制御という意味において、Ziegler-Natta 実触媒の根本的な特性を反映したモデル触媒はこれまで存在しなかった。さらに、第一原理計算を用いた研究においても、実験側からの深刻な screening 不足の問題から部分的な検討に留まった。

2. 研究の目的

中東やアジア圏において安価なポリオレフィン製造が隆盛する中、我が国のポリオレフィン産業はより高性能なポリオレフィンを与える高性能触媒の開発へシフトしてきており、触媒構造や機構に関する分子レベルの知見の獲得は急務である。本研究の目的は Ziegler-Natta モデル触媒の設計、及び、種々の実験方法・第一原理計算による触媒活性点構造・重合反応機構の分子レベル解明である。

3. 研究の方法

(1) モデル触媒の調製

TiCl₄とドナー化合物をMgCl₂担体上に共担持した通常の Ziegler-Natta 触媒は、Ti 種の構造、Ti 種とドナーとの相互作用という点で不均一であり、有効なキャラクタリゼーションを行うことが困難である。さらに、重合中に拡散したTiCl₄と還元Ti種が結合し凝集Ti種を成長させるだけでなく、活性化剤であるアルキルアルミニウムによってドナーの遊離が進行し、その結果として得られるポリマーは触媒の状態の経時変化を重ね合わせた極めて不均一なものとなる。本研究では、このような不均一性をドナーフリーのTiCl₃/MgCl₂モデル触媒を用いることで削減した。*n*-heptane中に分散させたMgCl₂ (8 g)と所定量のTiCl₃・3Py 錯体を diethyl aluminumchloride (DEAC, Al/Ti = 78)存在下、室温で3 h 反応させた後、洗浄し、目的のモデル触媒を得た。錯体の仕込み量によってTi 担持率を0.004 wt.-%から1.3 wt.-%まで変化させた。本来固体であるTiCl₃は常温で液体のTiCl₄と比較してMgCl₂上を拡散し難いが、反面、高分散させることが容易ではない。本研究では、TiCl₃・3Py 錯体によってTiCl₃の分子状高分散を可能にした。

(2) キャラクタリゼーション・重合試験

得られたモデル触媒のキャラクタリゼーションを誘導結合プラズマ発光分光分析 (ICP)、紫外可視分光分析 (UV/vis)、拡散フーリエ変換赤外線分光 (DRIFT)、広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) によって行った。全

ての分析は窒素雰囲気下で行った。

Triethylaluminum (TEA, 1.25 mmol) を含む 100 ml の *n*-heptane に、プロピレンあるいはプロピレン/エチレン混合気体を 1 atm で飽和させた後、所定量の触媒 (6.3×10^{-7} – 1.4×10^{-5} mol-Ti) を導入することで重合を開始した。重合はモノマーフロー下 30°C で行い、30 min 後に酸性エタノールを添加することで重合を停止した。触媒活性は乾燥後のポリマーの収量から求めた。

ポリマーの分子量は高温ゲル浸透クロマトグラフィー (HT-GPC) を用いて分析した。ポリマーの立体規則性 (*mmmm*) および化学組成は ¹³C NMR 測定から求めた。生成ポリマーの結晶性分布は昇温溶出分別法 (TREF) を用いて分析した。

(3) 第一原理計算

全ての密度汎関数計算は DMol³ によって行い、交換相関汎関数には PBE を、基底関数には DNP 及び有効核ポテンシャルを使用した。電荷分布の分析には Hirshfeld 法を用いた。プロピレン挿入に関しては、1,2 (2,1) 挿入に対して C_α-C_{2(β)} 間距離を反応座標として 0.01 nm 刻みで反応のエネルギープロファイルを作成し、エネルギーが最大となる点を反応の遷移状態とした。

MgCl₂ 担体は様々な低指数面を露出し得るが、活性な面は主に {110}、{100} 表面であると考えられている。そこで本研究では α-MgCl₂ の {110}、{100} 面のみを考慮することとし、1.5 nm の真空層を設定したスラブモデルにより表現した。特に、{110} 面には 6 原子層かつ p(2x2) のユニットセルを使用した。一方、{100} 面には 14 原子層かつ p(3x1) あるいは p(4x1) のユニットセルを使用した。なお構造最適化の際は、最下部の二原子層を除く全ての原子位置を最適化した。

4. 研究成果

(1) 触媒調製・キャラクタリゼーション

MgCl₂ 重量当りの TiCl₃・3Py 錯体の仕込み量を調整することで 0.004 wt.-% から 1.3 wt.-% までの Ti 担持率を有するモデル触媒を調製した。Pyridine 配位子は表面上にほとんど残留しておらず、錯体は TiCl₃ として担持されていることがわかった。得られた TiCl₃/MgCl₂ の UV/vis スペクトルは、MgCl₂ と TiCl₃ の共粉砕体のスペクトルとは完全に異なっており、TiCl₃ が MgCl₂ 上に分子レベルで担持されていることが示唆された。担持率の異なるモデル触媒の Ti K 端 EXAFS スペクトルをフーリエ変換したものを図 1 に示す。担持率が低くなるに従って、Ti-Cl ピークと比較した Ti-Ti ピークが小さくなり、Ti 種が凝集状から孤立状の分散に変化していることがわかる。0.5 wt.-% 以下の担持率では十

分な EXAFS スペクトルを検出することは難しかったが、担持率の減少に伴い、遂には TiCl_3 が単分子まで分散されることが予測された。モデル触媒表面にドナーとしての ethylbenzoate (EB) を異なる EB/Ti モル比で吸着させ、DRIFT 測定を行った。EB のカルボニル伸縮振動ピークは MgCl_2 表面上のルイス酸点分布に応じてブロードするが、その様子は EB/Ti モル比に依存せず、EB は MgCl_2 表面のルイス酸点強度によらずランダムに吸着することが示唆された。

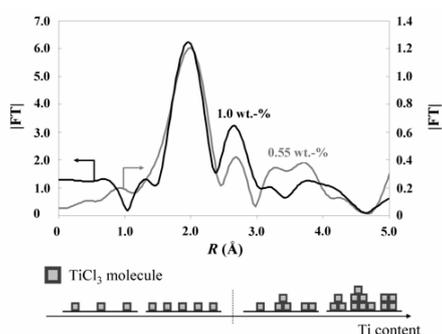


図1 Ti K 端 EXAFS スペクトルのフーリエ変換 ($k = 3.0\text{--}10.2 \text{ \AA}^{-1}$)

以上のように、モデル触媒を用いることで触媒活性成分である Ti 種やドナーの状態のキャラクタリゼーションの質を大きく向上することに成功した。

(2) モデル触媒を用いたプロピレン重合

調製したモデル触媒を用いてプロピレン単独重合を行った結果を図2、3に示す。Ti モル当りの活性、ポリマーの立体規則性、分

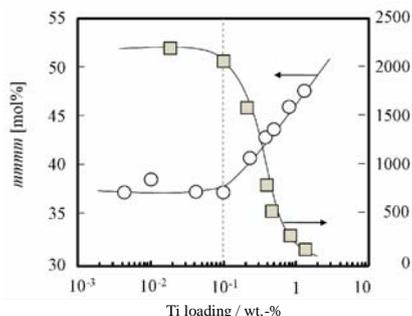


図2 モデル触媒の活性と立体特異性

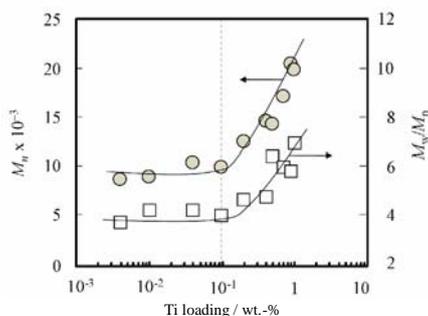


図3 PP の分子量と分子量分布

子量、分子量分布はいずれも Ti 担持率、すなわち TiCl_3 の分散状態に対して明瞭な傾向を示した。Ti 担持率 0.1 wt.-%以上では単調に変化し、0.1 wt.-%以下では定常となった。これは TiCl_3 の状態変化に対応しており、0.1 wt.-%を境にして、全ての Ti 種が孤立した単核状態を取る領域と Ti 種の凝集が進む領域とに分類されることがわかった。0.1 wt.-%以上での活性の減少は Ti 種の凝集が失活要因であることを示唆しており、また、凝集 Ti 種はより立体規則的かつ高分子量の PP を与えることがわかった。分子量分布の拡大は凝集と共に Ti 種の状態が不均一化することを示す。一方、全ての Ti 種が孤立した単核状態にある場合、PP の立体特異性、分子量は最小となり、ここに単核 Ti 種の触媒性能を初めて単離することに成功した。なお、単核状態の Ti 種においてすら分子量分布 (約 4) は複数の活性種の存在を示唆しており、 MgCl_2 表面の不均一性が関与していると考えられた。

ドナーの添加はいずれの場合もモデル触媒の立体特異性を向上したが、向上の程度は本来最も立体特異性の低い Ti 単核種において最大となった。このように、ドナーは Ti 単核種に最も効率的に作用することがわかった。さらに、得られた PP の TREF (図4) から、低 Ti 担持率においては観測されなかった 80°C 以上の高立体規則性溶出成分がドナーの添加によって出現することがわかった (図4 a, d, e)。さらに、ドナーによって出現する高立体規則性 PP の溶出温度は、凝集 Ti 種に由来するそれ (図4 b, c) と異なるだけでなく、添加するドナーの種類によっても異なっており、ドナーの添加によって低立体特異的な Ti 単核種がドナーの種類に特有な高立体特異的活性点に変換されることが明らかとなった。

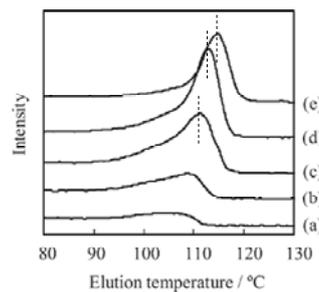


図4 得られた PP の TREF プロファイル (a : 0.12 wt.-%, b : 0.39 wt.-%, c : 1.3 wt.-%, d: a に diisopropyldimethoxysilane (DIPDMS) を添加, e : a に EB を添加)

このように、モデル触媒を用いることでドナーの作用機構に関する種々の重要な実験的証拠を導くことに成功した。

(3) Ti 種とドナーの相互作用に関する密度汎関数計算

図5に MgCl_2 {110}・{100}面における TiCl_4 の安定吸着構造を示す。{110}面上において TiCl_4 は単核構造としてのみ吸着可能である。{100}面上では単核構造と二核構造が同程度の安定性を有するが、{110}面上の最安定単核種と比較して吸着エネルギーが小さく不利であった。電荷分布の解析から TiCl_4 へ電子供与が起こっていることが確認された。その程度は結合力が強い{110}面上で大きく、 MgCl_2 からの電子供与によって高活性が発現するという実験事実[1]を加味すると、{110}面上の単核構造がより支持される。

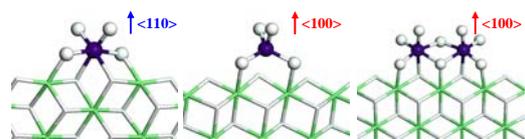


図5 MgCl_2 表面上での TiCl_4 の吸着構造

ドナーとしてEBを例にとって TiCl_4 との共存状態及び相互作用を検討した。 TiCl_4 へのEBの直接吸着は不安定であり、両者が独立に担体上に吸着するという実験結果[2]と符合した。一方、ドナーがTi種近傍の Mg^{2+} に共吸着する為に必要なエネルギーは TiCl_4 とEBの合計吸着エネルギーと比べて極めて小さかった。すなわち、 MgCl_2 表面上において TiCl_4 とドナーの相対配置には、特に際立ったエネルギー的傾向は存在せず、両者は担体上にランダムに配置する、というモデル触媒を用いて得られた実験事実と符合する結果が得られた。共吸着時の電荷分布に関しては、{110}面上ではEBの共吸着によって MgCl_2 の電子供与能が増し、Ti種はEBが存在しない時に比べて電子リッチになることがわかった。一方、{100}面上では、EBから MgCl_2 へ供与された電子が TiCl_4 に流入しなかった。このように、電荷移動の様子は MgCl_2 の面によって異なり、{110}面上でのみドナーは MgCl_2 が有する電子供与能を局所的に補強し、 TiCl_4 の電子密度をさらに増大させることがわかった。EBを用いて得られた「ランダムな共吸着」と「{110}面に限定された TiCl_4 への電子供与効果」は phthalate を用いた場合も同様であった。

(4) ドナーのプロピレン重合性能への影響に関する密度汎関数計算

一般に、不均一系 Ziegler-Natta 触媒の活性種は大なり小なり立体かつ位置特異的であり、一方のプロキラル面のみを有する 1,2 挿入が優先的に進行する。ただし、ドナーの添加無しでは立体選択性は 90%程しかなく生成ポリマーの物性という点で完全に不十分である。ドナーの添加は一般に、立体選択性の大幅な向上 (96-99.9%)、位置選択性の向上、連鎖移動反応の抑制によるポリマーの分

子量の増大等を引き起こす。しかしながら、ドナーが活性種の触媒性能に作用する機構については、活性種自体の構造あるいはTi種とドナーとの共存状態が不明であったが故に、決定的な説は存在しなかった。

そこで、「{110}面上での TiCl_4 単核構造とドナーの共吸着」に基づいてドナーが触媒の重合性能に作用する機構の解明を試みた。活性種のモデルとして{110}面上のTi単核構造(図6a)、及び、Ti単核構造にEBが共吸着したもの(図6b)を用いた。ここでは、成長鎖に対する立体規制のみを考慮することとし、1分子のEBを立体的な影響力の最も強い最近接 Mg^{2+} に配置した。成長鎖には *i*Bu を用いた。密度汎関数計算によって得られたプロピレン重合性能を表2にまとめた。

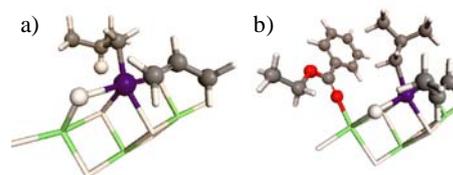


図6 プロピレン重合の活性種 (a: ドナー無, b: EBの共吸着)

表2 プロピレン重合性能

Active species	$\Delta\Delta E_{\text{stereo}}$ /kcal·mol ⁻¹	$\Delta\Delta E_{\text{regio}}$ /kcal·mol ⁻¹	$\Delta\Delta E_{\text{CT}}$ /kcal·mol ⁻¹
No donor	0.1	1.3	0.3
With EB	2.3	2.1	4.0

* $\Delta\Delta E_{\text{stereo}}$, $\Delta\Delta E_{\text{regio}}$, $\Delta\Delta E_{\text{CT}}$ はそれぞれプロピレンの *re*, *si* 面挿入の活性化エネルギー差、1,2, 2,1挿入の活性化エネルギー差、挿入と連鎖移動の活性化エネルギー差で、それぞれ立体特異性、位置特異性、分子量に対応する。

ドナーが存在しない場合、最安定な *si* 面挿入と最安定な *re* 面挿入との活性化エネルギー差で定義される立体特異性 ($\Delta\Delta E_{\text{stereo}}$) は 0.1 kcal·mol⁻¹ と、ほぼ完全に非立体特異的であった。EBが共吸着した場合、立体反発によって *re* 面挿入が不安定化し、立体特異性は 2.3 kcal·mol⁻¹ へと向上した。このように、非立体特異的なTi種にEBが共吸着することで、低立体特異的なTi単核種が高立体特異的活性点へ変換された。なお、高立体特異的活性点はドナーの共吸着によって与えられる為、ドナーの種類に固有の構造を取る。これらはモデル触媒を用いて得られた実験事実と一致する。EBの共吸着は、最安定な1,2挿入と最安定な2,1挿入の活性化エネルギー差である位置特異性 ($\Delta\Delta E_{\text{regio}}$) も向上させた。これはEBによってTi種の電子密度が増加した為であり、ドナーの添加による位置特異性の向上という現象に対する初めての説明である。EBの共吸着は成長鎖のプロピレンへの連鎖移動反応を立体的に阻害し、プロピレン挿入との活性化エネルギー差 ($\Delta\Delta E_{\text{CT}}$)

を大きく増加させた。これはドナーの添加による分子量の増大に対応する。

以上、ドナーの共吸着によって、ドナーの種類に固有な活性点の形成、低立体特異的活性点の高立体特異的活性点への変換、分子量の増大という、モデル触媒を用いて得られた実験事実を分子レベルで系統的に説明することに成功した。本研究で得られた共吸着モデルはドナーの作用機構に冠する種々の実験事実を統一的に説明可能な初めてのモデルであり、高性能触媒の非経験的な予測を可能にするものである。

[1] K. Soga, T. Shiono, Progress in Polymer Science, Vol. 22, 1503-1542, 1997

[2] M. Terano, T. Kataoka, T. Keii, Makromolekulare Chemie, Vol. 188, 1477-1487, 1987

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9件)

- ① Toshiaki Taniike, Shougo Takahashi, Toru Wada, Iku Kouzai, Minoru Terano, Effects of Molecular Dispersion State of Surface Ti Species on Ethylene-Propylene Copolymerization with $TiCl_3$ -based Ziegler-Natta Model Catalyst, Macromolecular Research, Vol. 18, 834-838, 2010, 査読有
- ② Toshiaki Taniike, Toru Wada, Iku Kouzai, Shougo Takahashi, Minoru Terano, Role of Dispersion State of Ti Species in Deactivation of $MgCl_2$ -Supported Ziegler-Natta Catalysts, Macromolecular Research, Vol. 18, 839-844, 2010, 査読有
- ③ Yuichi Hiraoka, Sang Yull Kim, Ali Dashti, Toshiaki Taniike, Minoru Terano, Similarity and Difference of Active Sites Nature between Basic and Advanced types of $MgCl_2$ -supported Ziegler-Natta Propylene Polymerization Catalysts, Macromolecular Reaction Engineering, Vol. 4, 510-515, 2010, 査読有
- ④ 谷池 俊明, 寺野 稔, 次世代の汎用性ポリオレフィンを支える触媒技術、高分子、59巻、849-852、2010、査読有
- ⑤ 谷池 俊明、寺野 稔、不均一系

Ziegler-Natta 触媒の性能発現機構に関する密度汎関数計算、触媒、52巻、547-552、2010、査読有

- ⑥ 谷池 俊明、寺野 稔、 $MgCl_2$ 担持型 Ziegler-Natta 触媒の表面欠陥構造と高性能活性点に関する密度汎関数計算、次世代ポリオレフィン総合研究、4巻、63-72、2010、査読無
- ⑦ Toshiaki Taniike, Minoru Terano, A Density Functional Study for Influences of Molecular Flexibility of Donors on Insertion Barrier and Stereoselectivity of Ziegler-Natta Propylene Polymerization, Macromolecular Chemistry and Physics, Vol. 210, 2188-2193, 2009, 査読有
- ⑧ Toru Wada, Toshiaki Taniike, Iku Kouzai, Shougo Takahashi, Minoru Terano, Propylene Polymerization Performance of Isolated and Aggregated Ti Species Studied Using a Well-Designed $TiCl_3/MgCl_2$ Ziegler-Natta Model Catalyst, Macromolecular Rapid Communications, Vol. 30, 887-891, 2009, 査読有
- ⑨ 谷池 俊明、寺野 稔、 $MgCl_2$ 担持型 Ziegler-Natta 触媒における配位ドナーの立体的柔軟性とプロピレン重合特性に関する計算科学的検討、次世代ポリオレフィン総合研究、3巻、75-82、2009、査読無

[学会発表] (計16件)

- ① Toshiaki Taniike, Minoru Terano, Effects of Exchange-Correlation Functionals on Ziegler-Natta Propylene Polymerization, International Workshop on Computational Approach for Heterogeneous Ziegler-Natta Catalysts, 2011. 2. 25, Ishikawa, Japan
- ② 谷池 俊明、寺野 稔、不均一系 Ziegler-Natta 重合の計算化学的遷移状態分析に基づく活性予測、第40回石油・石油化学討論会、2010. 11. 26、神戸
- ③ 谷池 俊明、寺野 稔、 $MgCl_2$ 担持型 Ziegler-Natta 触媒の実表面構造と重合性能の発現における原子レベルステップの役割、第59回高分子討論会、2010. 9. 16、北海道

- ④ 谷池 俊明、寺野 稔、MgCl₂ 担持型 Ziegler-Natta 触媒の機能発現機構に関する実験科学的・理論化学的検討、第 5 回次世代ポリオレフィン総合研究発表会、2010.8.5、東京
- ⑤ Toshiaki Taniike, Minoru Terano, First-principle description of Ziegler-Natta propylene polymerization: active site and polymerization mechanism, Computer Simulation Studies of Soft Materials, 2010.7.30, Ishikawa, Japan
- ⑥ Toshiaki Taniike, Minoru Terano, Molecular Genesis of Stereospecificity in Heterogeneous Ziegler-Natta Propylene Polymerization, 7th LSP/JAIST International Colloquium on Heterogeneous Ziegler-Natta Catalysts, 2010.6.24, Sorrento, Italy
- ⑦ 谷池 俊明、寺野 稔、オレフィン重合用 Ziegler-Natta 触媒の活性点構造と潜在的活性に関する理論的考察、第 59 回高分子年次大会、2010.5.28、東京
- ⑧ Toshiaki Taniike, Minoru Terano, Coadsorption Model for a First-Principle Explanation of Roles of Donors, JAIST International Workshop “Molecular Architecture of Heterogeneous Olefin Polymerization Catalysts”, 2009.12.15, Ishikawa, Japan
- ⑨ Toshiaki Taniike, Minoru Terano, Theoretical Explanation of MgCl₂-Supported Ziegler-Natta Catalysts based on a “Coadsorption Model” of Donors with Ti Species, Invited Youth Talented Talk on Polymer Chemistry, 2009.11.4, Beijing, China
- ⑩ Toshiaki Taniike, Minoru Terano, Coadsorption Model for the Catalyst Design of Heterogeneous Ziegler-Natta Catalysts, 3rd Asian Polyolefin Workshop 2009, 2009.10.27, Seoul, Korea
- ⑪ 谷池 俊明、寺野 稔、不均一系 Ziegler-Natta オレフィン重合における活性点のフレキシビリティ、第 39 回石油・石油化学討論会、2009.10.22、浜松
- ⑫ 谷池 俊明、寺野 稔、不均一系 Ziegler-Natta 触媒を用いたプロピレン重合におけるルイス塩基化合物の作用機構の理論的解明、第 104 回触媒討論会、2009.9.29、宮崎
- ⑬ Toshiaki Taniike, Minoru Terano, Theoretical Elucidation of Molecular Behavior of Donors in Ziegler-Natta Propylene Polymerization, Advances in Polyolefins 2009 (ACS Division of Polymer Chemistry), 2009.9.23, Santa Rosa, USA
- ⑭ 谷池 俊明、寺野 稔、不均一系 Ziegler-Natta プロピレン重合における選択性と活性点近傍の立体的柔軟性に関する第一原理計算、第 4 回次世代ポリオレフィン総合研究発表会、2009.8.4、東京
- ⑮ Toshiaki Taniike, Minoru Terano, First-Principle Explanation on Cooperative Roles of MgCl₂ and Donors in Ziegler-Natta Propylene Polymerization, LSP/JAIST INTERNATIONAL COLLOQUIUM ON HETEROGENEOUS ZIEGLER-NATTA CATALYSTS, 2009.6.26, Naples, Italy
- ⑯ Toshiaki Taniike, Minoru Terano, Influences of donors on insertion and chain transfer properties of propylene polymerization with Ziegler-Natta catalysts、第 58 回高分子年次大会、2009.5.28、神戸
- [その他]
ホームページ等
http://www.jaist.ac.jp/profiles/info.php?profile_id=00466
6. 研究組織
(1) 研究代表者
谷池 俊明 (TANIIKE TOSHIAKI)
北陸先端科学技術大学院大学・マテリアルサイエンス研究科・助教
研究者番号：50447687
- (2) 研究分担者 ()
研究者番号：
- (3) 連携研究者 ()
研究者番号：