

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 16 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2011～2013

課題番号：23685046

研究課題名(和文) 準安定相鉄系複合酸化物の特異な結晶構造を利用した新規触媒材料の開発

研究課題名(英文) Development of new catalysts using a unique crystal structure in metastable iron-based mixed oxides

研究代表者

細川 三郎 (Hosokawa, Saburo)

京都大学・実験と理論計算科学のインタープレイによる触媒・電池の元素戦略研究拠点ユニット・特定講師

研究者番号：90456806

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 20,600,000円、(間接経費) 6,180,000円

研究成果の概要(和文)：六方晶構造を有する希土類 鉄複合酸化物(h-REFeO₃)は準安定相構造であるが故に、常法では合成が困難である。本研究では、共沈法および錯体重合法で得られた前駆体の結晶化過程を詳細に検討することで、h-REFeO₃の効率的・選択的な合成を試みた。その結果、焼成時間を調整することで単相のh-REFeO₃が得られることを見出した。飛躍的に高いC₃H₈燃焼活性を有する触媒開発を目指し、異種遷移金属で修飾したh-YbFeO₃のソルボサーマル合成を検討した。Mn修飾h-YbFeO₃は他の遷移金属を修飾したものより極めて高い活性を示し、貴金属触媒であるPd/Al₂O₃よりも高い活性を示すことを見出した。

研究成果の概要(英文)：Rare-earth-iron mixed oxides with hexagonal structure (h-REFeO₃) are metastable and the synthesis of h-REFeO₃ is usually difficult. In this work, the crystallization process of the precursors obtained by co-precipitation and Pechini methods was investigated in detail to synthesize h-REFeO₃. It was found that the crystallization from amorphous to hexagonal phase and the phase transition from hexagonal to orthorhombic phase occurred at a similar temperature range. Single-phase h-REFeO₃ was obtained by adjusting heating time during calcination. To develop highly active catalysts for C₃H₈ combustion, we investigated the solvothermal synthesis of transition metal-modified h-YbFeO₃. The activity of Mn-modified h-YbFeO₃ samples showed much higher activity than those of h-YbFeO₃ modified by other transition metal cations such as Ni, Co or Cu ions. The catalyst was found to show excellent activity for the combustion of C₃H₈ that exceeds the activity of Pd/Al₂O₃.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：準安定相 鉄系複合酸化物 ソルボサーマル法 燃焼触媒 ナノ粒子

1. 研究開始当初の背景

希土類—鉄複合酸化物にはガーネット型、ペロブスカイト型およびマグネトプラムバイト型のものが知られている。希土類：鉄=1：1の組成(ABO₃型)では斜方晶ペロブスカイト型構造(*o*-REFeO₃)が安定相であるが、準安定相の六方晶構造(*h*-REFeO₃)のものも存在する。ペロブスカイト構造を有する希土類—鉄複合酸化物(REFeO₃)は自動車排気ガス浄化触媒としても応用されるなど、広範囲な用途で活用されている^{1,2)}。しかし、従来法(固相法や共沈法)による複合酸化物合成では、高温での加熱過程が必須であるため、一般的に生成物の表面積は小さく熱力学的安定相しか合成できない。そのため、常法では合成困難な*h*-REFeO₃の触媒特性に関する研究はほとんどない³⁾。

一方、ソルボサーマル法は、液相の有機溶媒存在下で反応させることを特徴とする合成法であり、加圧下であるが、比較的低温での反応であるため準安定相酸化物の合成が可能である。そのため、ソルボサーマル法を活用することでいくつかの準安定相*h*-REFeO₃の合成例が報告されている⁴⁾。*o*-REFeO₃のFe³⁺イオンは六配位構造であるのに対し、*h*-REFeO₃のFe³⁺イオンは三方両錘の五配位構造という特異な配位構造を有していることが特徴的であり、特異な触媒機能が期待できる。そこで、本研究ではソルボサーマル法、および共沈法や錯体重合法を駆使して準安定相の*h*-REFeO₃を効率的に合成し、その特異な結晶構造を活かすことで、新規触媒材料の開発を目指した。

2. 研究の目的

希土類酢酸塩と鉄アセチルアセトナートを1,4-ブタンジオール中でソルボサーマル反応させると、*h*-REFeO₃(RE; Er~Lu, Y)が合成でき、その空間群が*P6₃cm*であることが報告されている⁴⁾。また、我々はソルボサーマル法において、調製条件を制御することにより、*h*-REFeO₃と*o*-REFeO₃が作り分けできること、および*h*-REFeO₃は炭化水素の燃焼に対して*o*-REFeO₃より高い活性を示すことを見出している^{5,6)}。

しかし、前述したように*h*-REFeO₃は準安定相であるため、高温焼成が必要となる固相法や共沈法のような合成法では一般に合成が難しく、六方晶構造を合成するにはソルボサーマル法というような特殊な合成法が必要とされている^{7,8)}。そこで、本研究では、共沈法や錯体重合法における調製条件を精密

に制御することで、*h*-REFeO₃の効率的かつ選択的な合成を検討した。

また、燃焼触媒活性の飛躍的な向上を目指し、ソルボサーマル法による異種元素修飾六方晶YbFeO₃の合成およびそのC₃H₈燃焼特性の評価を行った。

3. 研究の方法

(1) 錯体重合法(PC法)および共沈法(CP法)による*h*-REFeO₃の合成

PC法による合成は次のように行った。80℃水浴上でイオン交換水180 mlにクエン酸400 mmol、希土類の炭酸塩5 mmolおよび硝酸鉄(III)九水和物10 mmolを溶解させた。得られた溶液を80℃で2 h攪拌した後、エチレングリコールを400 mmol加え、さらに130℃で5 h攪拌し、ゲル状の物質を得た。その後、マントルヒーターを用いて350℃にて4-5 h煅焼し、得られた粉末を空气中、所定温度で30 min焼成した。

CP法による合成は次のように行った。イオン交換水150 mlに希土類の硝酸塩10 mmolおよび硝酸鉄(III)九水和物10 mmolを溶解させ5分間攪拌した。この金属塩溶液に、100 mmolのアンモニアを含有するアンモニア水50 mlを室温で一気に加えた。生成した懸濁液を1 h攪拌したのちメタノールで3回洗浄し、風乾した後、空气中、所定温度で30 min焼成した。なお、CP法で得られた試料をCP(RE-xx)と表記する(REは希土類元素、xxは焼成温度)

(2) ソルボサーマル法(ST法)による*h*-YbFe_{1-x}M_xO_{3-δ}(M=Mn, Co, Ni, Cu)の合成

所定量のYb(OAc)₃•4H₂O、Fe(acac)₃およびM(acac)_nを1,4-ブタンジオール中に懸濁させ、オートクレーブ内にて315℃で2 h反応させた。生成物をメタノールで洗浄し風乾することで*h*-YbFe_{1-x}M_xO_{3-δ}を得た。本生成物を触媒として用いる場合は、表面に残存する有機物を除去するために、空气中、500℃で30 min焼成したものをを用いた。

プロパン燃焼試験は常圧流通反応装置を用いて行った。反応ガス(O₂ 17%, C₃H₈ 3000 ppm, He balance)をW/F=0.3 g s ml⁻¹で触媒に流通させ、室温から5℃/minで昇温、25℃ごとに反応温度を5 min保持し、出口ガスをガスクロマトグラフを用いて分析した。

4. 研究成果

(1) 錯体重合法(PC法)および共沈法(CP法)による*h*-REFeO₃の合成

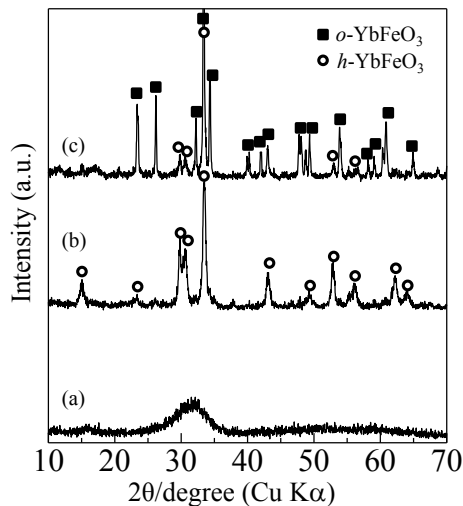


Fig. 1 XRD patterns of: (a), CP(Yb-700) calcined for 30 min; (b), CP(Yb-800) calcined for 30 min; (c), CP(Yb-800) calcined for 12 h.

CP 法により合成した Yb-Fe 系の前駆体の TG-DTA 測定を行ったところ、100-200 °Cにおいて吸着水の脱離に由来する吸熱ピークと重量減少が確認できた。また、800 °C付近に重量減少を伴わない発熱ピークが認められた。そこで、様々な温度および保持時間で焼成した試料の XRD 測定を行った(Fig. 1)。700 °C で焼成した試料は非晶質であったが、800 °C 焼成した場合は、保温時間を 30 min にすると *h*-YbFeO₃ がほぼ単相で得られたのに対して、保温時間を 12 h にすると *h*-YbFeO₃ と *o*-YbFeO₃ の混相が得られた。以上の結果から、非晶質から *h*-YbFeO₃ への結晶化、および *h*-YbFeO₃ から *o*-YbFeO₃ への相転移が 800 °C 付近の同じ温度域で進行し、保温時間を調整することで *h*-REFeO₃ と *o*-REFeO₃ を作

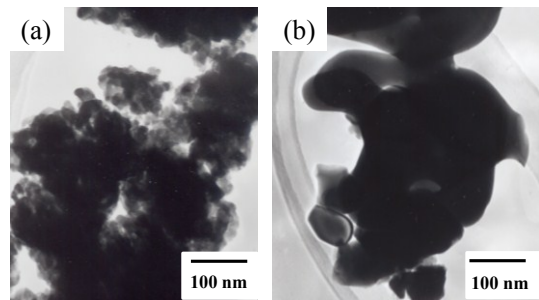


Fig. 2 TEM images of: (a), CP(Yb-800) calcined for 30 min; (b), CP(Yb-800) calcined for 12 h.

り分けることができることを見出した。

TEM 観察より、焼成温度 800 °C・保温時間 30 min の焼成条件で得られた *h*-YbFeO₃ は微粒子であったが、保持時間を 12 h にすることで粗大な *o*-YbFeO₃ が生成することが判明した(Fig. 2)。これは、*h*-YbFeO₃ から *o*-YbFeO₃ への相転移が起こる過程で、*o*-YbFeO₃ の核が生成した直後に粒子が急速に成長したことを示唆している。さらに、この結果は、共沈法や錯体重合法のような焼成過程を含む材料合成法では、*o*-YbFeO₃ の微結晶合成は極めて難しいことを示唆している。

CP 法および PC 法により調製した前駆体を様々な温度で 30 min 焼成して得られた生成物の結晶相を Table 1 に示す。La, Nd のようなイオン半径が大きな希土類元素を用いた場合は比較的低温で *o*-REFeO₃ が結晶化しており、イオン半径が 1.02-1.06 Å の範囲にある Gd, Tb, Dy を用いた場合は 800 °C まで加熱して初めて *o*-REFeO₃ が結晶化した。さらに小さいイオン半径を持つ希土類元素を用いると、800 °C で準安定相である *h*-REFeO₃ が結晶化することが認められた。また、CP

Table 1 Phases^{a,b)} formed by calcination at various temperatures for 30 min.

RE elements	Ionic radius (Å)	Co-precipitation method						Pechini method				
		Calcination temperature (°C)						Calcination temperature (°C)				
		400	500	600	700	800	400	500	600	700	800	
Y	1.019	-	-	-	amo	hex	-	-	-	Y ₂ O ₃	hex	
Lu	0.977	-	-	-	amo	hex	-	-	-	Lu ₂ O ₃	hex	
Yb	0.985	-	-	-	amo	hex	-	-	-	Yb ₂ O ₃	hex	
Tm	0.994	-	-	-	amo	hex	-	-	-	Tm ₂ O ₃	hex	
Er	1.004	-	-	-	amo	hex	-	-	-	Er ₂ O ₃	hex	
Ho	1.015	-	-	-	amo	orth	-	-	-	Ho ₂ O ₃	hex, orth	
Dy	1.027	-	-	-	amo	orth	-	-	-	Dy ₂ O ₃	orth	
Tb	1.040	-	-	-	amo	orth	-	-	-	Tb ₂ O ₃	orth	
Gd	1.053	-	-	-	amo	orth	-	-	amo, orth	amo, orth	orth	
Sm	1.079	-	-	-	amo	orth	-	amo, orth	orth	orth	orth	
Nd	1.109	-	-	amo	orth	orth	-	amo, orth	orth	orth	orth	
La	1.160	unk	orth	orth	orth	orth	amo,orth	orth	orth	orth	orth	

a) Phases were identified from XRD patterns.

b) Abbreviation: amo, amorphous phase; orth, orthorhombic phase; hex, hexagonal phase; unk, unknown phase.

法では Ho の場合に o -HoFeO₃ が生成したのに対して、PC 法では h -HoFeO₃ と o -HoFeO₃ の混相が生成した。つまり、PC 法の方が CP 法より広い希土類元素で h -REFeO₃ が得られることが認められた。PC 法で得られた前駆体の場合、 h -REFeO₃ の結晶化前に希土類酸化物が生成しているため、CP 法と比べ不均一な前駆体得られていることが考えられる。これらの結果から、 h -REFeO₃ は不均一な金属分散性を有する前駆体の方が生成し易いことが明らかとなった。

(2) ソルボサーマル (ST) 合成した異種元素修飾六方晶 YbFeO₃ の C₃H₈ 燃焼特性

Fig. 3 に ST 合成した h -YbFe_{0.8}Mn_{0.2}O_{3-δ} 触媒 (M = Mn、Co、Ni、Cu) の C₃H₈ 燃焼試験結果を示す。遷移金属の修飾によっていずれも触媒活性が向上し、特に h -YbFe_{0.8}Mn_{0.2}O₃ 触媒が最も高い活性を示した。

ST 法および PC 法により様々な組成を有する h -YbFe_{1-x}Mn_xO₃ を合成し、プロパン燃焼活性を検討した (Table 2)。ここで示している T₅₀ 値は、C₃H₈ の転化率が 50% に到達する温度を表し、この値が低いほど触媒活性が高いことを意味する。ST 法による合成では Mn の仕込み比の増加とともに T₅₀ 値は低下し、特に h -YbFe_{0.5}Mn_{0.5}O₃ が最も高い活性を示した。しかし、さらに Mn 仕込み量を増やした場合には活性が低下する傾向が認められた。一方、PC 法により合成した触媒は Mn 仕込み比の増加による顕著な活性の向上は認められなかった。

ST 法により合成した h -YbFe_{0.5}Mn_{0.5}O₃ と種々の触媒の C₃H₈ 燃焼活性を比較した結果を Fig. 4 に示す。 h -YbFe_{0.5}Mn_{0.5}O₃ は、LaMnO₃、LaFeO₃、LaCoO₃ および Mn/Al₂O₃ に比べ高い活性を示した。さらに、貴金属触媒である

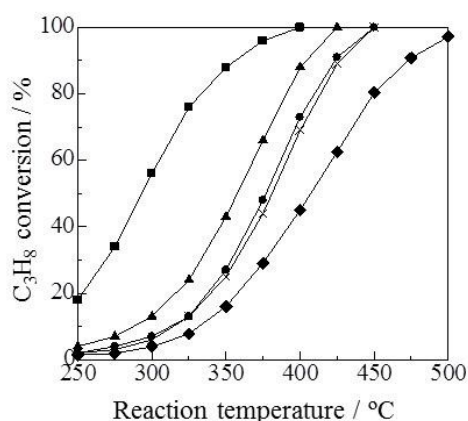


Fig. 3 C₃H₈ combustion activities of: ◆, h -YbFeO₃; ×, h -YbFe_{0.8}Ni_{0.2}O₃; ●, h -YbFe_{0.8}Cu_{0.2}O₃; ▲, h -YbFe_{0.8}Co_{0.2}O₃; ■, h -YbFe_{0.8}Mn_{0.2}O₃.

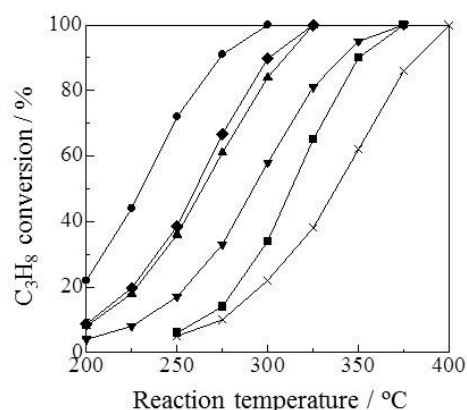


Fig. 4 C₃H₈ combustion activities of: ●, h -YbFe_{0.5}Mn_{0.5}O₃; ◆, Pd/Al₂O₃; ▲, LaCoO₃; ▼, LaMnO₃; ■, LaFeO₃; ×, Mn/Al₂O₃.

Pd/Al₂O₃ より有効であることが認められた。以上のことから、ST 法により合成した h -YbFe_{0.5}Mn_{0.5}O₃ 触媒は非常に高い活性を有すると結論した。

h -YbFeO₃ への Mn 修飾による物性への影響を検討した。ST 法および PC 法により合成した触媒の XRD 測定を行ったところ、ST 法では Mn 仕込み比の増加により結晶性の低下が認められた。さらに、 $x = 0.5$ および 0.6 では Fe₃O₄ または Mn₃O₄ の副生が認められた。また、Table 2 に記載したように、002 回折と 300 回折ピークの幅から求めた結晶子径の比 (D_{300}/D_{002}) が、ST 法による Mn の修飾によって顕著に増大することが認められた。この結果は c 軸方向への結晶成長が Mn の添加で抑制され、薄い板状結晶が生成したことを示

Table 2 Catalytic activity, BET surface area and crystallite size of h -YbFe_{1-x}Mn_xO₃.

Method	x	T ₅₀ ^{a)}	S _{BET}	Crystallite size / nm		D ₃₀₀ /D ₀₀₂
		°C		D ₃₀₀	D ₀₀₂	
ST	0	407	26	47	18	2.6
ST	0.2	293	62	25	5	5.0
ST	0.4	239	78	15	3	5.0
ST	0.5	230	86	-	-	-
ST	0.6	262	56	-	-	-
ST-Im ^{b)}	0.4	234	33	44	15	2.9
PC	0	382	21	20	15	1.3
PC	0.2	357	26	17	16	1.1
PC	0.4	341	25	18	14	1.3
PC-Im ^{b)}	0.4	257	18	18	14	1.3

^{a)} Temperature at which the catalyst attained 50 % conversion of C₃H₈.

^{b)} The catalyst was prepared by the impregnation method using an ethyl acetate solution of Mn(acac)₃, and the resulting powder was calcined in air at 500 °C for 30 min. The Mn loading was adjusted at Mn/Fe = 0.4 as molar ratio.

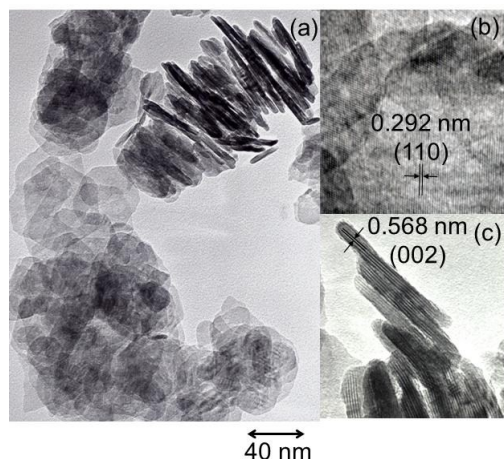


Fig. 5 TEM images of $h\text{-YbFe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3$ synthesized by ST method.

唆している。さらに、ST法によるMnの添加によって表面積が増大することも認められた。結晶の形態をTEM観察で検討した (Fig. 5)。ST法により得られた $h\text{-YbFe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3$ は六角板状の結晶からなることが認められた。一方、PC法による合成では、微粒子が強く凝集している様子が観察された。PC法による複合酸化物の結晶化には高温での焼成が必須であるため強い凝集は避けられず、これが高表面積を有する複合酸化物の合成が困難である一因と考えられる。

また、PC法によりMn種を修飾することで、300面の回折ピークが低角度側に移動し、002面のピークは高角度側に移動していることが認められた。Samalらも $h\text{-YMn}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ において同様の傾向を報告しており、これらのピークシフトは結晶構造中のFeサイトにMnが固溶したことに寄与していると結論している^{9,10}。一方、ST法によるMn修飾では、002面のピークシフトは観察されなかった。これらの結果は、合成法によりMnの状態が大きく異なることを示唆している。そこで、XPS測定により $h\text{-YbFe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3$ (ST)の表面Mn種の量を算出したところ、 $\text{Mn}/(\text{Mn}+\text{Fe}) = 0.30$ であり、Mn種が表面に偏在していることが認められた。そこで、 $h\text{-YbFeO}_3$ へのMn種の含浸担持の効果を評価したところ、その触媒活性は飛躍的に向上することが認められた (Table 2)。また、PC法およびST法で合成した $h\text{-YbFeO}_3$ にMn種を含浸担持した触媒の活性を比較したところ、六角板状の形態を有するST合成した担体を用いた方が高い活性を示した。以上の結果より、本反応に対する触媒活性種は、 $h\text{-YbFeO}_3$ の110面上に高分散担持されたMn種であると結論した。

なお、本成果以外に $h\text{-YbFeO}_3$ 担持Ru触媒が C_3H_8 および C_3H_6 燃焼反応に対して極めて高い活性を示すことも見出している。

[引用文献]

- 1) N. Mizuno, H. Fujita, H. Igarashi, M. Misono, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7151.
- 2) Y. Nishihata, J. Mizuki, T. Akao, H. Tanaka, M. Uenishi, M. Kimura, T. Okamoto, N. Hamada, *Nature* **2002**, *418*, 164.
- 3) J. A. Kurzman, J. Li, T. D. Schladt, C. R. Parra, X. Ouyang, R. Davis, J. T. Miller, S. L. Scott, R. Seshadri, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 8073.
- 4) M. Inoue, T. Nishikawa, T. Nakamura, T. Inui, *J. Am. Ceram. Soc.* **1997**, *80*, 2157.
- 5) S. Hosokawa, H.-J. Jeon, S. Iwamoto, M. Inoue, *J. Am. Ceram. Soc.* **2009**, *92*, 2847.
- 6) S. Hosokawa, H.-J. Jeon, M. Inoue, *Res. Chem. Intermed.* **2011**, *37*, 291.
- 7) M. S. V. Kumar, K. Nagashiro, T. Hibiya, K. Kuribayashi, *J. Am. Ceram. Soc.* **2008**, *91*, 806.
- 8) O. Yamauchi, H. Takemura, M. Yamashita, A. Hayashida, *J. Electro. Chem. Soc.* **1991**, *138*, 1492.
- 9) S. L. Samal, T. Magdaleno, K. V. Ramanujachary, S. E. Lofland, A. K. Ganguli, *J. Solid State Chem.* **2010**, *183*, 643.
- 10) S. L. Samal, W. Green, S. E. Lofland, K. V. Ramanujachary, D. Das, A. K. Ganguli, *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 61.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計5件)

- ① S. Hosokawa, Y. Masuda, T. Nishimura, K. Wada, R. Abe, M. Inoue, "Catalytic Properties of Mn-modified Hexagonal YbFeO_3 : Noble-metal-free Combustion Catalyst," *Chem. Lett.*, 査読有 43, 2014, 874-876.
DOI: 10.1246/cl.140141
- ② 細川三郎, "有機溶媒中でのソルボサーマル反応を利用した金属酸化物ナノ結晶の合成," *触媒*, 査読有, 56, 2014, 8-13.
- ③ T. Nishimura, S. Hosokawa, Y. Masuda, K. Wada, M. Inoue, "Synthesis of metastable rare-earth iron mixed oxide with hexagonal crystal structure," *J. Solid State Chem.*, 査読有, 197, 2013, 402-407.
DOI: 10.1016/j.jssc.2012.08.056
- ④ 細川三郎, "有機溶媒中でのソルボサーマル法による金属酸化物ナノ結晶の低温合成," *機能材料*, 査読有, 133, 2013, 31-37.
- ⑤ Y. Masuda, S. Hosokawa, M. Inoue, "Combustion activity of the Ru catalysts supported on hexagonal YbFeO_3 ," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 査読有, 119, 2011, 850-854.

〔学会発表〕(計 20 件, 以下代表的な成果発表のみ記載)

- ① 細川三郎, 西村達也, 和田健司, 井上正志, 阿部竜, 「六方晶 YbFeO_3 担持 Mn 触媒の炭化水素燃焼特性」, 第 112 回触媒討論会, 2013 年 9 月 19 日, 秋田県, 秋田市
- ② 細川三郎, 「希土類酸化物ナノ粒子の合成法」, 第 18 回希土類サマースクール【招待講演】, 2013 年 8 月 2 日, 兵庫県, 神戸市
- ③ 細川三郎, 「希土類酸化物ナノ結晶のソルボサーマル合成」, 次世代 ESICB セミナー 2013【招待講演】, 2013 年 2 月 8 日, 京都府, 京都市
- ④ T. Nishimura, Y. Masuda, S. Hosokawa, K. Wada, R. Abe, M. Inoue, 「Synthesis of Hexagonal $\text{YbFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ by various Methods」, International Symposium on Rare Earth 2012 in Okinawa for the 30th Anniversary of the Rare Earth Society of Japan, 2012 年 11 月 8 日, 沖縄県, 那覇市
- ⑤ 西村達也, 増田祐一, 細川三郎, 和田健司, 阿部竜, 井上正志, 「六方晶構造を有する準安定相希土類-鉄複合酸化物の合成」, 第 22 回キャラクターゼーション講習会, 2012 年 10 月 12 日, 大阪府, 大阪市
- ⑥ 細川三郎, 「ソルボサーマル法による希土類酸化物ナノ結晶の合成」, 第 10 回触媒化学ワークショップ【招待講演】, 2012 年 8 月 6 日, 大分県, 別府市
- ⑦ 細川三郎, 西村達也, 増田祐一, 井上正志, 「共沈法および錯体重合法による六方晶希土類-鉄複合酸化物の合成」第 29 回希土類討論会, 2012 年 5 月 12 日, 北海道, 札幌市
- ⑧ 細川三郎, 増田祐一, 西村達也, 井上正志, 「六方晶構造を有する希土類-鉄複合酸化物の酸素貯蔵能」, 第 109 回触媒討論会, 2012 年 3 月 28 日, 東京都, 目黒区
- ⑨ 細川三郎, 増田祐一, 西村達也, 井上正志, 「ソルボサーマル合成した六方晶 $\text{YbFe}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_3$ の触媒特性」セラミックス協会 2012 年 年会, 2012 年 3 月 19 日, 京都府, 京都市
- ⑩ 増田祐一, 西村達也, 細川三郎, 井上正志, 「遷移金属含有六方晶希土類-鉄複合酸化物による炭化水素燃焼特性」, 第 20 回日本エネルギー学会, 2011 年 8 月 10 日, 大阪府, 吹田市

〔図書〕(計 1 件)

- ① 『触媒の設計・反応制御 事例集』(分担執筆) 粉末 X 線回折法による触媒のキャラクターゼーション, 細川三郎, 技術情報協会, 2013 年 4 月, 715-719.

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

第 22 回キャラクターゼーション講習会(2012 年 10 月 12 日, 大阪大学)において優秀ポスター賞を受賞した。

6. 研究組織

(1) 研究代表者

細川三郎 (Saburo Hosokawa)

京都大学・実験と理論計算科学のインターブレイによる触媒・電池の元素戦略研究拠点ユニット・特定講師

研究者番号: 90456806