

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 5 日現在

機関番号：12608

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2011～2013

課題番号：23686115

研究課題名(和文)チタン酸ナノチューブ固体酸触媒の合成および炭素-炭素結合形成反応への応用

研究課題名(英文)Synthesis of titanate nanotube solid acid catalysts and C-C bond formation reaction

研究代表者

北野 政明 (Kitano, Masaaki)

東京工業大学・元素戦略研究センター・准教授

研究者番号：50470117

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 18,800,000円、(間接経費) 5,640,000円

研究成果の概要(和文)：チタン酸ナノチューブの合成条件の制御および異種元素ドーピングによる高機能な固体酸触媒の合成を行い、炭素-炭素結合形成反応への応用を試みた。合成条件を制御することで、チューブやロッド構造に変化し、ナノチューブ構造を有するときのみ触媒表面にルイス酸点とブレンステッド酸点が多く形成されることが明らかとなった。また、チタン酸ナノチューブの骨格にNb⁵⁺やTa⁵⁺をドーピングすると触媒活性が最大で10倍程度まで向上することが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：Protonated titanate nanotubes were synthesized under various conditions and modified by doping with heteroatoms. These catalysts were applied for C-C bond formation reactions. TiO₂ nanoparticles were converted into titanate nanotubes or nanorods depending on the synthesis conditions and effective Bronsted and Lewis acid sites were only formed on the surface of the titanate nanotubes. In addition, when Nb⁵⁺ and Ta⁵⁺ ions were doped into the titanate nanotubes, the catalytic performance was enhanced by a factor of 10.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・触媒・資源化学プロセス

キーワード：固体酸触媒 チタン酸ナノチューブ

1. 研究開始当初の背景

チタン酸ナノチューブは、酸化チタンを濃アルカリ水溶液中で加熱するというシンプルな方法で合成できることが春日らによって報告された。チューブ内径はおおよそ 5 nm、外径は 10 nm、長さが数百 nm 程度の一次元細孔を有した繊維状の構造体である。結晶構造に関しては様々な報告があるが、 $H_2Ti_3O_7$, $H_2Ti_4O_9 \cdot H_2O$, $H_2Ti_2O_4(OH)_2$, $H_xTi_{2-x/4}O_4 \cdot H_2O$, $H_2Ti_5O_{11} \cdot H_2O$ 等の層状チタン化合物であると考えられている。また、ナノチューブの形成メカニズムについても多くの研究者によって議論されているが、二次元のナノシートがスクロールするモデルが最も有力である。濃アルカリ水溶液中で溶解した TiO_6 八面体が Na 体のチタン酸ナノシートを形成し、それがスクロールしてナノチューブが形成されるモデルである。このようにチタン酸ナノチューブはそのユニークな構造から、光触媒、色素増感太陽電池、触媒担体、リチウムイオン電池、水素センサーなど様々な研究に応用されている。しかしながらこの材料そのものを固体酸触媒として応用した例は報告されていない。酸触媒は、燃料、繊維、樹脂、医薬品などわれわれの生活に必要な不可欠な化学製品の合成に利用されており、環境調和の観点から、生成物との分離が容易であり、繰り返し使用が可能な固体酸触媒の開発が求められている。固体酸触媒材料としてゼオライト、ヘテロポリ酸、スルホン酸樹脂等、古くから多くの研究が行われており、それらの一部は石油精製や石油化学製品の製造において工業的に使用されている。近年、カチオン交換能を有する層状金属酸化物や、金属酸化物ナノシートが優れた固体酸触媒性能を示すことが報告されており、新たな固体酸触媒材料として注目されている。

本申請者は、著者らは、チタン酸ナノチューブが、チタン酸ナノシートをスクロールさせた構造を持つ層状チタン化合物であり、カチオン交換能を有したメソポーラス物質であることから、固体酸触媒としての利用が期待できると考えた。実際にこの材料を固体酸触媒として用いると、炭素-炭素結合形成反応である Friedel-Crafts アルキル化反応が室温で進行し、既存の固体酸よりも圧倒的に高いルイス酸触媒活性を示すことを見出した (*J. Am. Chem. Soc.*, 2010,)

2. 研究の目的

本研究では、チタン酸ナノチューブの合成条件の制御および異種元素ドーピングによる高機能な固体酸触媒の合成を行い、炭素-炭素結合形成反応に応用することを目的とする。以前の研究からチタン酸ナノチューブが、ブレンステッド酸とルイス酸の両方を有

し、非常に高い酸触媒活性を有することを見出している。また、ナノチューブ構造に由来する骨格構造の歪みが高い酸触媒活性に大きく寄与していることがわかっているため、チタン以外の金属元素を骨格に導入するまたは、ニオブやタンタルなどチタン以外の遷移金属により構成されたナノチューブ状の固体酸を合成することで、硫酸や塩化アルミニウムなどの均一酸触媒に匹敵する性能を有した新規固体酸触媒の合成を目指す。このように新たに開発した新規固体酸触媒を用いて、これらの触媒を用いた炭素-炭素結合形成反応、特にビタミン E 合成反応や、Friedel-Crafts 反応、向山アルドール反応等に適用し、低エネルギーでの合成を目指す。

3. 研究の方法

チタン酸ナノチューブは、二酸化チタン粉末 (アナターゼ型) を 10M NaOH 水溶液と混ぜ、耐圧オートクレーブ中で攪拌しながら 323-473 K, 20 時間水熱条件下で加熱し、得られた粉末を pH = 1 の硝酸水溶液中で 24 時間プロトン交換し、繰り返し蒸留水で洗浄および乾燥させることで得る (HT-Ti-X, X:合成温度)。Nb および Ta をドーブしたチタン酸ナノチューブの合成は、ゾルゲル法で Ti-Nb または Ti-Ta 複合酸化物粒子を合成し、上記と同様の方法で水熱合成することで作成した。

材料の構造評価は、SEM, TEM, XRD, XPS, FT-IR, ^{31}P MAS NMR, 窒素吸脱着測定により行った。

4. 研究成果

4.1 チタン酸ナノチューブの酸触媒特性の解明

チタン酸ナノチューブのスクロール構造が酸触媒特性に及ぼす影響について調べるために、同じ結晶構造を持つ層状チタン酸化合物を層剥離して得られるチタン酸ナノシートと比較を行った。

Table 1 Friedel-Crafts Alkylation over various titanate materials^a

Catalyst	Surface area [m ² g ⁻¹]	Acid amount [mmol g ⁻¹]		Yield [%]	TOF [min ⁻¹]
		Brønsted acid	Lewis acid		
Titanate nanotube	400	0.10	0.25	92.0	7.3
Titanate nanosheet (monoclinic)	75	0.03	0.12	7.6	0.7
Titanate nanosheet (Orthorhombic)	106	0.05	0.16	7.6	0.5
Layered titanate (monoclinic)	5	-	-	0	0.0
Layered titanate (orthorhombic)	16	-	-	0	0.0
TiO ₂ (anatase)	300	-	0.13	0	0.0

[a] Reaction conditions: catalyst (0.2 g), toluene (0.1 mol), benzylchloride (0.02 mol), reaction temperature 300 K, reaction time 4 h.

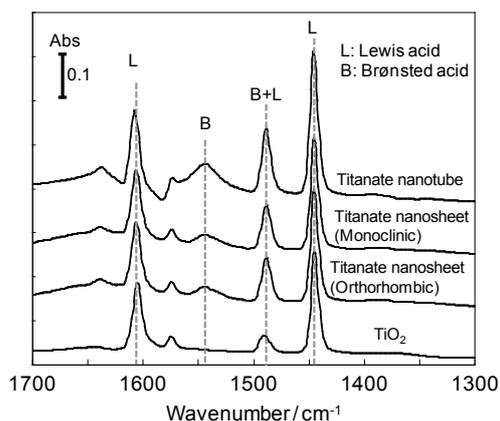


Fig. 1 FT-IR spectra of pyridine adsorbed on titanate materials.

Table 1 にこれらの試料を用いてトルエンとベンジルクロライドのFriedel-Craftsアルキル化反応を室温で行った時の触媒活性, 各固体酸の酸量, 比表面積について示す. いずれの材料も反応温度が 100°C の場合, 非常に効率よく反応を進行させるのに対し, 室温という条件では, アナターゼ型二酸化チタンや層状チタン化合物では全く反応が進行しないことがわかる. チタン酸ナノシートでは, 反応基質が酸点にアクセスできるためある程度反応が進行することがわかった. 一方, チタン酸ナノチューブは, 同じ重量の他のチタン酸化物と比べて遙かに高い活性を示すだけでなく, ターンオーバー頻度(TOF)に関しても, ナノシートの約 10 倍高い活性を示すことが明らかとなった. これらの結果から, 比表面積や酸量だけでは触媒性能を十分に説明できず, ナノチューブ構造を有することで酸点の性質が変化し, 高い触媒活性を示したと考えられる.

ピリジンを探プローブ分子とした FT-IR 分光分析を行った(Fig. 1). 測定はそれぞれの試料を 150°C で 1 時間真空排気し, 室温でピリジンを吸着させて行った. 1440 cm^{-1} 付近に見られるピークは, ルイス酸点(Ti^{4+} サイト)に配位したピリジンによる吸収であり, 全ての試料でこのピークが観測された. 一方, 1540 cm^{-1} 付近に見られるピークは, ブレンステッド酸点上で生成したピリジニウムイオンに由来する吸収であり, 二酸化チタンでは観測されなかったが, チタン酸ナノチューブおよびナノシートで観測された. このことから, チタン酸ナノチューブおよびナノシートは, ブレンステッド酸点とルイス酸点の両方を有しておりそれぞれの酸量は Table 1 に示したとおりである.

トリメチルフォスフィンオキシド(TMPO)をプローブ分子として吸着させたときの ^{31}P MAS NMR スペクトルを測定した(Fig. 2). 酸強度が高いほど吸着した TMPO のリンの化学シフトは低磁場側に現れることが知られている. チタン酸ナノチューブでは, 65 ppm 付近にピークトップを持つピークが観測されたのに対し, チタン酸ナノシートでは, 60 ppm 付近にピークトップを持つピーク

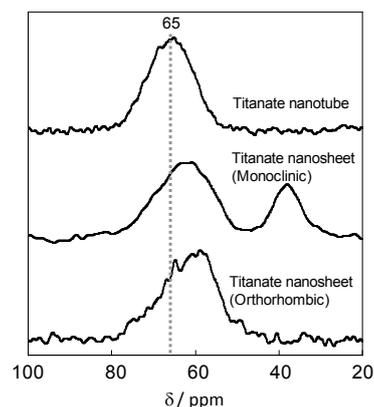


Fig. 2 ^{31}P MAS NMR spectrum for trimethylphosphine oxide-adsorbed titanate materials.

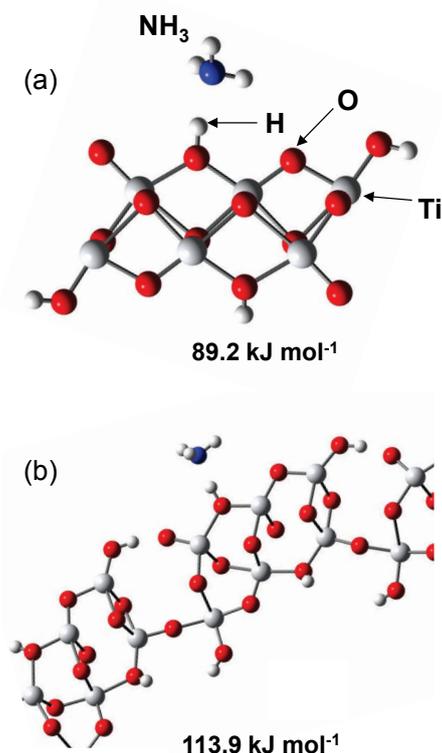


Fig. 3 Optimized structures for NH_3 molecule adsorption on the surface OH sites of (a) titanate nanosheets and (b) nanotubes.

が観測された. このことから, チタン酸ナノチューブの方がブレンステッド酸点の強度が強いことが明らかとなった. 既報のデータでは, HY ゼオライトや含水ニオブ酸触媒が 65 ppm 付近にピークを持つことから, これらの固体酸触媒とほぼ同等の酸強度であることが明らかとなった. さらに, アンモニアを吸着させた試料の DFT 計算を行い, アンモニア吸着エネルギーを調べると, チタン酸ナノシートのアンモニア吸着熱は, 89.2 kJ mol^{-1} であり, チタン酸ナノチューブでは, 113.9 kJ mol^{-1} であった. この結果からもチタン酸ナノチューブの方がブレンステッド酸点の強度が高いことが示された(Fig. 3).

チタン酸ナノチューブがこのように高活性な固体酸触媒特性を示す理由はまだ不明な点が多いが, 多くの SiO_2 材料の表面 Si-OH

基は中性であるが、FSM-16 や MCM-41 の様なメソポーラス材料表面の Si-OH 基が強いブレンステッド酸性を示すことが報告されている。これは構造のひずみに起因しており、チタニアナノチューブもメソ孔を有した材料であり、シートをチューブにすることで構造に歪みが生じ表面 Ti-OH 基のブレンステッド酸性が向上していると考えられる。

4.2 チタン酸ナノチューブの酸触媒特性に及ぼす水熱合成温度の影響

Fig. 4. に各種温度で合成したチタン酸化物の SEM 像を示す。HT-Ti-323 は、出発物質のチタニアナノ粒子表面が一部溶解し、凝集したような形状となっているが、423 K 以上で合成すると、繊維状の構造へと変化することがわかった。TEM 観察および、窒素吸着脱離等温線の結果から HT-Ti-423 は、5 nm 程度の内径を有したナノチューブ構造体であり、HT-Ti-473 は、メソ細孔を有しておらずナノロッド構造体であることが明らかとなった。

各温度で合成した試料を用いて、トルエンとベンジルクロライドの Friedel-Crafts アルキル化反応を行った結果を Fig. 5 に示す。Fig. 5

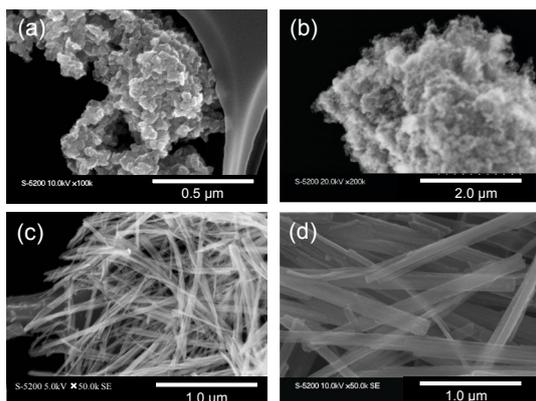


Fig. 4 SEM images of (a) TiO₂, (b) HT-Ti-323, (c) HT-Ti-423, (d) HT-Ti-473.

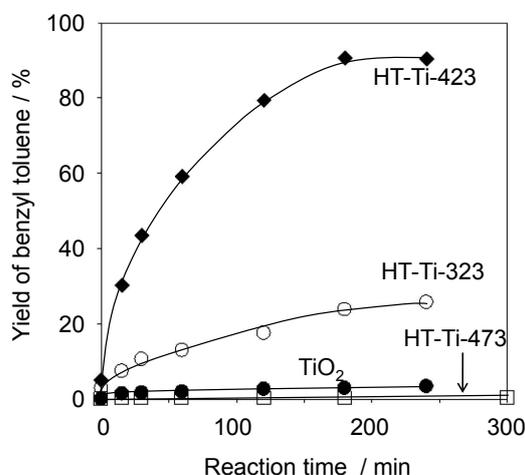


Fig. 5 Time courses of benzyl toluene formation using various titanium oxide materials. Reaction conditions: catalyst (0.2 g), toluene (0.1 mol), benzyl chloride (0.02 mol), reaction temperature 300 K.

に示したとおり、室温という反応温度条件では、TiO₂ はほとんど触媒活性を示さず HT-Ti-323 は、ある程度この反応を促進し HT-Ti-423 が最も高い触媒活性を示した。一方、HT-Ti-473 は全く触媒活性を示さなかった。以前の研究から、この反応は触媒表面上のルイス酸点と、隣接するブレンステッド酸点の協奏作用によって反応が進行することがわかっており、ルイス酸およびブレンステッド酸点の量が変化している可能性が示唆された。

Table 2 にピリジン吸着 IR から求めた酸量および、Na⁺イオン交換量をまとめた結果を示す。いずれの試料もルイス酸点を有していることが明らかとなった。また、NaCl を用いたイオン交換の結果から、HT-Ti-323 および HT-Ti-423 には、中性付近の水溶液中で Na⁺とイオン交換可能な H⁺サイトが表面に存在することがわかった。この表面 H⁺サイトはブレンステッド酸点として機能すると考えられる。また、NaOH を用いたイオン交換の結果から、水熱合成温度の上昇と共にイオン交換サイトが増加することがわかった。423 K 以上の温度で合成した試料は、層状チタン酸化合物であるため、表面だけでなくバルク内部にもイオン交換サイトを多数有しているためであると考えられる。これらの結果から、HT-Ti-323 および HT-Ti-423 は、ルイス酸点とブレンステッド酸点の両方を有するためトルエンとベンジルクロライドの Friedel-Crafts

Table 2. Acid concentration and ion exchange capacity of various titanium oxide materials.

Catalyst	Acid concentration [mmol g ⁻¹]		Ion exchange capacity ^a [mmol g ⁻¹]	
	Bronsted acid	Lewis acid	NaCl	NaOH
TiO ₂ (anatase)	n.d.	0.13	0	1.0
HT-Ti-323	n.d.	0.05	0.03	1.3
HT-Ti-423	0.1	0.25	0.21	2.9
HT-Ti-473	n.d.	0.05	0	4.4

^aIon exchange capacities of the samples were estimated from the exchange of Na⁺ in aqueous 0.1 M NaCl (pH = 5.0) and 0.05 M NaOH solutions (pH = 12.7).

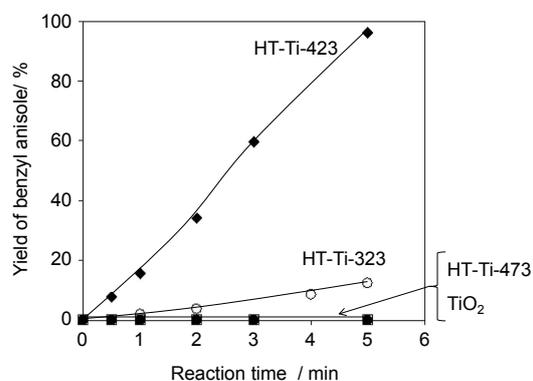


Fig. 6 Time courses of benzyl anisole formation using various titanium oxide materials. Reaction conditions: catalyst (0.2 g), anisole (0.1 mol), benzyl alcohol (0.01 mol), reaction temperature 373 K.

アルキル化反応に高い触媒活性を示したと考えられる。実際に、これらの触媒がブレンステッド酸触媒として機能するかどうかを確認するために、アニソールとベンジルアルコールのFriedel-Craftsアルキル化反応を行った(Fig. 6)。図から明らかなように、ブレンステッド酸点を有する HT-Ti-323 および HT-Ti-423 のみこの反応を進行させ、ブレンステッド酸量が多い HT-Ti-423 の方が高い触媒活性を有することが明らかとなった。HT-Ti-473 は、層間に数多くのイオン交換サイトを有しているが、反応基質が層間に進入できないため触媒活性を全く示さなかったと考えられる。

4.3 Nb および Ta をドーブしたチタン酸ナノチューブの固体酸触媒特性

層状複合酸化物を剥離させた複合酸化物ナノシートが強ブレンステッド酸触媒として機能し、骨格中の遷移金属カチオンの価数が大きくなるほど酸強度が高くなることが報告されている。本研究では、チタン酸ナノチューブの酸触媒特性の向上を目的として、骨格中の Ti^{4+} サイトの一部を Nb^{5+} や Ta^{5+} で置換した触媒を合成した。

$Ti(OiPr)_4$ と $Nb(OEt)_5$ または $Ta(OEt)_5$ をエタノール中で混合し、水を滴下することで Ti-Nb または Ti-Ta の水酸化物を得た。これを洗浄および乾燥し、 $500\text{ }^\circ\text{C}$ で 4 時間焼成することで Nb-Ti または Ti-Ta 複合酸化物粒子を得た。この複合酸化物を 10 M NaOH 水溶液中で $150\text{ }^\circ\text{C}$ 、20 時間の水熱処理をし、得られた固形物のプロトン交換を行うことで Nb または Ta を含有チタン酸ナノチューブ (Nb-TiNT, Ta-TiNT) を合成した。

Fig. 7 に Nb をドーブしたチタン酸ナノチューブ (Nb-TiNT) を用いたトルエンとベンジルアルコールの Friedel-Crafts アルキル化反応を行った結果を示す。ドーブ量の増加と共に触媒活性は大きく向上し、5% ドーブした試料は、Nb ドーブ前の触媒の約 10 倍の活性を示した。さらに、 Nb_2O_5 、Ti-Nb 複合酸化物、 Nb_2O_5 を表面に担持した TiNT を触媒として同様のアルキル化反応を行うと、どの触媒を

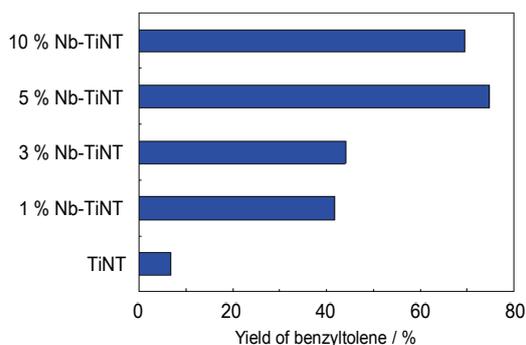


Fig. 7 Yield of benzyltoluene formation using titanate nanotube and Nb-doped titanate nanotubes. Reaction conditions: catalyst (0.2 g), toluene (0.1 mol), benzylalcohol (0.01 mol), reaction temperature 373 K.

用いてもアルキル化反応は進行せず、Nb-TiNT のみ触媒活性を示すことがわかった。このことから、導入した Nb は Nb 酸化物として表面に存在するのではなく、骨格に組み込まれることによって高い触媒活性を示すと考えられる。また、興味深いことに Ti-Nb 酸化物ナノシート (HTi_2NbO_7 , $HTiNbO_5$) を用いてもこの反応は全く進行しないことから、ナノチューブ形状を有することでブレンステッド酸としての性能が大きく向上したと考えられる。P-NMR の結果から、Nb-TiNT は TiNT と比較すると、強ブレンステッド酸点の割合が増加することが明らかとなった。一方、Ta をドーブした試料では、ブレンステッド酸量が増加し、触媒活性は最大で 2 倍程度向上するが、ルイス酸強度が低下することが明らかとなった。

本研究によって、チタン酸ナノチューブは、合成条件や導入する異種元素によって、ルイス酸やブレンステッド酸点の量や強度が大きく変化することがわかった。この材料は、ナノチューブ構造を形成することで、同じ組成を持つ他の酸化物と比較して触媒活性が大きく向上する興味深い固体酸触媒である。チタン酸ナノチューブは、発見されてから約 10 年以上が過ぎ、様々な研究が行われてきたが、固体酸触媒としての機能を見いだしたことは、この材料に対する今後の研究の発展に少なからず影響を与えるものになると期待している。チタン酸ナノチューブの酸触媒としての機能は様々な可能性に満ちており、今後、様々な手法を用いて構造制御を行い、さらなる高性能化、高機能化を行う予定である

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 3 件)

1. E. Wada, M. Kitano, K. Nakajima, M. Hara, "Effect of Preparation Conditions on the Structural and Acid Catalytic Properties of Protonated Titanate Nanotubes", *J. Mater. Chem. A*, 1, 12768–12774 (2013). (10.1039/C3TA13015K) 査読有り
2. M. Kitano, E. Wada, K. Nakajima, S. Hayashi, S. Miyazaki, H. Kobayashi, M. Hara, "Protonated Titanate Nanotubes with Lewis and Brønsted Acidity: Relationship between Nanotube Structure and Catalytic Activity", *Chem. Mater.*, 25, 385–393, 2013. (dx.doi.org/10.1021/cm303324b) 査読有り
3. 北野政明, 原亨和「チタン酸ナノチューブの固体酸触媒特性」*触媒*, 53, 340–345 (2011). 査読有り

[学会発表] (計 17 件)

1. 北野政明, 森田一輝, 山本一登, 中島清隆, 原亨和, "チタン酸ナノチューブの構

- 造歪みと酸触媒特性との相関の解明”, 第 43 回石油・石油化学討論会 (北九州大会) 2013 年 11 月 14-15 日, 北九州国際会議場
2. M. Kitano, K. Yamamoto, K. Nakajima, S. Hayashi, M. Hara, “Brønsted Acid Property of Niobium doped Titanate Nanotubes”, 5th Gratama Workshop, May 31, 2013, Tokyo Institute of Technology, Tokyo
 3. 北野政明・森田一輝・山本一登・中島清隆・原亨和, “Ta を添加したチタン酸ナノチューブの固体酸触媒特性” 石油学会第 56 回年会 (第 62 回研究発表会), 2013 年 5 月 29 日, タワーホール船堀, 東京
 4. M. Kitano, K. Nakajima, H. Kobayashi, M. Hara, “Effect of Structural Distortion on the Brønsted Acidity of the Titanate Nanotubes”, May 20-24, 2013, 8th International Mesosstructured Materials Symposium, AYICC, Awaji
 5. M. Kitano, K. Yamamoto, K. Nakajima, S. Hayashi, M. Hara, “Evaluation of Catalytic Properties of Nb-doped Titanate Nanotubes”, Evaluation of Catalytic Properties of Nb-doped Titanate Nanotubes, May 12-15, 2013, TKP Garden City Shinagawa, Tokyo
 6. 森田一輝・北野政明・中島清隆・原亨和, “Ta ドープしたチタン酸ナノチューブの固体酸触媒特性”, 第 111 回触媒討論会, 2013 年 3 月 25 日, 関西大学, 大阪
 7. 森田一輝・北野政明・中島清隆・原亨和, “Ta を添加したチタン酸ナノチューブの固体酸触媒特性”, 日本化学会第 93 春季年会(2013), 3 月 22 日, 立命館大学, 滋賀
 8. 山本一登・北野政明・中島清隆・原亨和, “リン酸処理したチタン酸ナノチューブの触媒特性”, 第 2 回 CSJ 化学フェスタ 2012 年 10 月 15 日, 東京工業大学, 東京
 9. 森田一輝・北野政明・中島清隆・原亨和, “表面フッ素修飾したチタン酸ナノチューブの構造解析と酸触媒特性”, 第 2 回 CSJ 化学フェスタ 2012 年 10 月 15 日, 東京工業大学大岡山キャンパス, 東京
 10. 北野政明・中島清隆・宮崎聡一・小林久芳・林繁信・原亨和, “チタン酸ナノチューブの固体酸触媒特性と作用機構”, 第 42 回石油・石油化学討論会, 2012 年 10 月 11 日-13 日, 秋田キャッスルホテル, 秋田
 11. M. Kitano, E. Wada, K. Nakajima, S. Hayashi, M. Hara, “Solid Acid Catalysis of Protonated Titanate Nanotubes: Effect of Structural Distortion on the Acidity of the Titanate Nanotubes”, International Symposium on Zeolites and MicroPorous Crystals 2012, July 28-August 1, ASTER PLAZA, Hiroshima, Japan
 12. M. Kitano, E. Wada, K. Nakajima, S. Hayashi, M. Hara, “Nb doped titanate nanotubes as solid acid catalysts”, 15th

International Congress on Catalysis 2012, July, 1-6, Munich, Germany

13. 北野政明・中島清隆・宮崎聡一・小林久芳・林繁信・原亨和, “チタン酸ナノチューブの固体酸触媒特性の解明” 第 1 回 JACI/GSC シンポジウム, 2012 年 6 月 12 日-13 日, ベルサール神田, 東京
14. 北野政明・中島清隆・林繁信・原亨和, “ニオブドープチタン酸ナノチューブの固体酸触媒特性”, 日本化学会第 92 回春季年会, 2012 年 3 月 25 日-28 日, 慶應義塾大学, 東京
15. 北野政明・中島清隆・野村淳子・林繁信・原亨和, “Nb 添加チタン酸ナノチューブの固体酸触媒特性”, 第 108 回触媒討論会, 2011 年 9 月 20 日-22 日, 北見工業大学, 北海道
16. M. Kitano, K. Nakajima, J. N. Kondo, S. Hayashi, M. Hara, “Evaluation of Catalytic Properties of Protonated Titanate Nanotubes”, The Fifth International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics, June 22-24, 2011, Mielparque-Yokohama, Yokohama, Japan.
17. M. Kitano, E. Wada, K. Nakajima, J. N. Kondo, S. Hayashi, M. Hara, “Structural and Catalytic Properties of Protonated Titanate Nanotubes”, The 13th Korea-Japan Symposium on Catalysis, May 23-25, 2011, Seogwipo KAL Hotel, Jeju Island, Korea

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

北野 政明 (Kitano Masaaki)

東京工業大学・元素戦略研究センター・准教授

研究者番号 : 50470117

(2) 研究分担者

()

研究者番号 :

(3) 連携研究者

()

研究者番号 :