

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 10 日現在

機関番号：17201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410018

研究課題名(和文) 軟X線分光法によるイオン液体中における金属錯体の構造と電子状態

研究課題名(英文) Structure and Electronic State of Metal Complexes in Ionic Liquids Observed by Soft X-ray Spectroscopy

研究代表者

高橋 利幸 (TAKAMUKU, Toshiyuki)

佐賀大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：70291838

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：イオン液体中でNi(II)とDMSO，メタノール，アセトニトリルとの錯形成平衡を観測した。また、イオン液体と分子性液体の相互作用をIR，Raman，NMR法で明らかにした。さらに、錯形成によるイオン液体や分子性液体の電子構造変化を捉えるため軟X線吸収・発光分光法(XAS，XES)をイオン液体のN K-edgeの観測に適用した。安定度定数はDMSO >> AN > MeOHの順番で高く、イミダゾリウム環と分子性液体の水素結合は錯形成に対して顕著には寄与しないことがわかった。また、イオン液体陽イオンと陰イオンの相互作用は弱く、N原子の電子構造には大きく影響しないことを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：The complex formation of Ni(II) with dimethyl sulfoxide (DMSO), methanol (MeOH), and acetonitrile (AN) was observed in ionic liquids. Moreover, the interactions between ionic liquids and molecular liquids were clarified using IR, Raman, and NMR techniques. To elucidate the changes in the electronic structures of ionic liquids by complex formation, soft X-ray absorption and emission (XAS and XES) spectroscopic experiments were performed on the N K-edge of ionic liquids. The stability constants of the Ni(II) complex were higher in the order of DMSO >> AN > MeOH. Thus, the hydrogen bonding between the imidazolium ring and molecular liquids may not markedly affect the complex formation. The electronic structure of the N atoms within ionic liquid may not be strongly influenced by the interaction between the cation and anion of ionic liquids. It is shown that the interaction between both ions is very weak.

研究分野：溶液化学

キーワード：イミダゾリウム系イオン液体 分子性液体 遷移金属イオン 錯形成平衡 水素結合 軟X線吸収分光法
軟X線発光分光法 電子構造

1. 研究開始当初の背景

イオン液体は、電気伝導性、極低揮発性、難燃性を示す画期的な液体であり、新規な反応溶媒として注目されている。安定で広い電位窓をもつイオン液体は、電気メッキ、電気キャパシタなどの電解液ならびに有機電解反応の溶媒として適用され始めている。有機電解反応では、イオン液体が基質を溶解する媒体であると同時に電解液としても働き、これまでの合成法では達成できないような高収率を示す反応もある。イオン液体を用いた有機電解反応による合成研究としては、電解還元的カップリングや脱ハロゲンなどの研究がある。多くの場合、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} などの金属錯体が触媒として適用される。イオン液体の陰イオンとしては、配位性のあるものが多い(Fig. 1)。また、イオン液体のみでは高粘性であり反応がスムーズに進まないため DMSO や DMF などの分子性液体と混合して用いられる。したがって、金属イオンと陰イオンや分子性液体との競争的錯形成反応や金属イオンの原子価変化による錯体構造の変化が、反応を効率よく進めるか否かのキーポイントである。また、イオン液体中の金属錯体は、分子性液体中になく強い電場の影響を受けていることが考えられる。このことが、イオン液体中の金属錯体を利用した電気メッキや有機電極反応に寄与していると考察される。しかし、これまでイオン液体およびイオン液体 - 分子性液体混合溶液中で形成される金属錯体の構造や電子状態、さらに、原子価によるそれらの変化を観察している研究はない。本研究では、軟 X 線分光法により金属イオンおよび配位原子の電子状態を *in situ* 観測することを考えた。

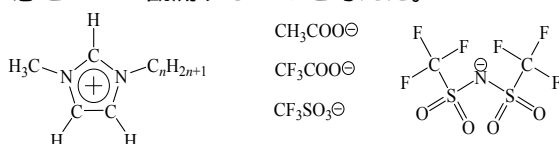


Fig. 1 イミダゾリウム系陽イオンと各種配位性陰イオン

2. 研究の目的

イオン液体中の金属錯体を応用した電気メッキや有機合成が盛んに研究されている。しかし、イオン液体中での金属錯体の平衡、化学構造、電子状態はほとんど研究されていない。かつて水など分子性液体中での金属錯体の研究成果が溶媒抽出や触媒反応の研究を進展させたことと同様に、イオン液体の溶媒としての応用を深化させるためには、イオン液体中の金属錯体をミクロスコピックに研究する必要がある。本研究では、イオン液体の電気伝導性と極低揮発性に着目し、イオン液体中に形成した金属錯体を、電解酸化還元で原子価を変えながら軟 X 線吸収・発光分光法(XAS, XES)で *in situ* 観測できることを着想した。軟 X 線を用いることで中心金属イオンおよび配位原子をそれぞれ観測し、原子

価による錯体構造および配位結合力の変化を解明することを目的とする。

3. 研究の方法

本研究は、(1)イミダゾリウム系イオン液体と配位性分子性液体との相互作用の解明、(2)イミダゾリウム系イオン液体 - 分子性液体混合溶液中における Ni^{2+} イオンの錯形成平衡と熱力学の観測、(3)軟 X 線吸収・発光分光法(XAS, XES)のイオン液体溶液への適用の3つの項目から次のように研究を遂行した。

各種アルキル鎖をもつイミダゾリウム系イオン液体 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide

(C_n mimTFSA, n はアルキル鎖長)を合成した。

C_n mimTFSA と配位性分子性液体であるジメチルスルホキシド(DMSO)、メタノール(MeOH)、アセトニトリル(AN)を混合して、イオン液体陽イオンや陰イオンと分子性液体分子の相互作用を Raman, 赤外(IR), NMR 法で観測した。特に、イミダゾリウム環水素原子と分子性液体分子の水素結合強度を考察した。

$Ni(TFSA)_2$ 塩を合成した。これを C_n mimTFSA に溶解した。この Ni^{2+} 溶液に種々の濃度で分子性液体を添加しながら紫外可視スペクトルを測定した。測定温度は、25, 30, 35, 40, 45 °C とした。

各温度の紫外可視スペクトルを非線形最小自乗法によりフィッティングして、溶液中に形成された Ni^{2+} 錯体の安定度定数 K とモル吸光係数 ϵ を決定した。

各温度で決定した安定度定数 K を van't Hoff プロットすることにより、錯形成平衡のエンタルピー ΔH とエントロピー ΔS を見積もった。

安定度定数 K 、エンタルピー ΔH およびエントロピー ΔS から錯形成のメカニズムを考察した。

エチル基を有する C_2 mimTFSA および陰イオンを臭化物イオン Br^- とした C_2 mimBr に対して SPring-8, BL17SU に設置の分光器を用いて XAS と XES スペクトルを測定した。また、DFT 計算により両スペクトルを理論的に再現することを試みた。

C_n mimTFSA ($n = 2, 6, 12$) と DMSO を混合し、イミダゾリウム環と DMSO 分子との相互作用が寄与する XAS, XES スペクトル変化を観測した。

$Co(TFSA)_2$ 塩を合成し、 C_2 mimTFSA に溶解してサイクリックボルタメトリー(CV)を行い、 Co^{2+} イオンの酸化還元電位を観測した。

3 年間の成果に基づいて研究を総括した。

4. 研究成果

(1) C_n mimTFSA - DMSO, MeOH, AN 混合状態全分子性液体モル分率範囲 ($0 < x_M < 1$) における C_2 mimTFSA - DMSO, MeOH, AN 混合溶液中のイミダゾリウム環 C-H 伸縮振動を

Raman および IR 分光法で観測した[1]。イミダゾリウム環 2 位の C-H 振動は x_M 増加とともに DMSO \gg MeOH $>$ AN の順番で低波数シフトした。このことは分子性液体の電子供与性の順番と一致する[2]。DMSO 系の低波数シフトは顕著であり、AN のそれはほとんど観測されなかった。一方、4, 5 位については DMSO 系では低波数シフトが見られたが、MeOH と AN 系では顕著なシフトは見られなかった。これらのことは、最も酸性度の高い 2 位水素原子と電子供与性が高い DMSO が強く水素結合を形成すること、MeOH の水素結合は弱く、AN は水素結合を形成しないことを示している。また、DMSO のみが 4, 5 位水素原子と水素結合を形成することが示唆された。2, 4, 5 位の ^1H , ^{13}C NMR 化学シフトも DMSO 系の低磁場シフトが最も顕著で C-H 振動からの水素結合形成に関する考察と合理的に一致した。

イミダゾリウム環と DMSO 分子の水素結合形成に対するアルキル鎖長依存性を明らかにするために $\text{C}_n\text{mimTFSA}$ ($n = 2-12$) と DMSO との混合溶液に対して IR 測定を行った。イミダゾリウム環 C-H 振動、TFSA $^-$ S=O 振動および DMSO S=O 振動には顕著なアルキル鎖長依存性は観測されなかった。アルキル鎖の立体障害より DMSO の電子供与性の強さが勝っているためであると考察した[3]。

イミダゾリウム環との水素結合形成による DMSO O 原子の電子構造変化を捉えるために O K-edge XAS, XES スペクトル測定を行った。XES ピークは x_M 増加とともに 0.1 eV ほど高エネルギーシフトした。また、シフト値に顕著なアルキル鎖長依存性は見られなかった。現在、これらの原因を DFT 計算で理論付けしている。

(2) $\text{C}_2\text{mimTFSA}$ - DMSO, MeOH, AN 溶液中における Ni^{2+} イオンの錯形成平衡

$\text{C}_2\text{mimTFSA}$ 中で Ni^{2+} イオンは TFSA $^-$ O 原子によって配位され 6 配位八面体構造を形成していることが知られている[4]。このとき TFSA $^-$ は 2 座配位子としてキレート環を形成している。分子性液体が添加されると配位力が弱い TFSA $^-$ が DMSO, MeOH, AN 分子に置換されていく。この錯形成の安定度定数を紫外可視スペクトルの分子性液体濃度依存性から決定した。その結果、いずれの分子性液体を配位子とする場合でも di, tetra, hexa 錯体の形成が確認された。hexa 錯体の全安定度定数は DMSO $>$ AN $>$ MeOH の順番に大きいことがわかった。van't Hoff プロットにより見積もった ΔH や ΔS から Ni^{2+} イオンと各分子性液体の錯形成平衡のメカニズムは次のように考えられた。DMSO の錯形成はその電子供与性が大きく寄与していることがわかった。電子供与性が大きいため、イミダゾリウム環と DMSO の水素結合が錯形成平衡を大きく妨げることはない。AN よりも電子供与性の高い MeOH の安定度定数が低いのは、MeOH 分

子同士の水素結合が寄与しているためと考察した。AN 分子は分子同士の相互作用が弱く、イミダゾリウム環とも水素結合しない。したがって、 Ni^{2+} イオンに配位しやすい状態にある。しかし、AN は電子供与性が弱く、DMSO ほど高い安定度定数を示さなかったと考えた。

$\text{C}_2\text{mimTFSA}$ 中における Ni^{2+} イオンの錯形成平衡について MeOH に代えてエタノール (EtOH) を配位子とした場合も di, tetra, hexa 錯体の形成が観測された。EtOH 系の安定度定数は MeOH 系よりもわずかに増加した。EtOH の電子供与性が MeOH よりも少し大きいためだと考えられる[2]。

一方、オクチル基を有する $\text{C}_8\text{mimTFSA}$ 中での Ni^{2+} イオンに対する MeOH の錯形成の安定度定数は 10-100 倍ほど増加した。イオン液体陽イオンのアルキル鎖が長くなったことで、溶液中で陽イオンや陰イオンが形成している極性ドメインに Ni^{2+} イオンや MeOH 分子が濃縮され、錯形成が起こりやすくなったことが原因であると考察した。

(3) XAS, XES 法のイオン液体溶液への適用

イオン液体陽イオンと陰イオンとの相互作用により N 原子の電子構造に変化をもたらすかを観測するために、 C_2mimBr と $\text{C}_2\text{mimTFSA}$ に対して N K-edge XAS および XES 測定を行った[5]。2 つのイオン液体に共通する陽イオン C_2mim^+ には N 原子 2 つが含まれる。陰イオン TFSA $^-$ には 1 つの N 原子があるが、Br $^-$ にはない。また、Br $^-$ の方が TFSA $^-$ よりも電荷密度が高く、陽イオンに対する静電的相互作用が強いと予測される。

Fig. 2 に両イオン液体の XAS スペクトルを示す。共通して観測される 401.9 eV の顕著なピークと 403.5 eV の小さなピークは C_2mim^+ N 原子に由来する。しかし、両イオン液体で形状が異なる 405.5 と 408 eV のピークならびに幅広いバンドは、陰イオンの相違によると考えられた。DFT 計算で XAS スペクトルの再現を試みた結果はピークの帰属を明確にした。408 eV のバンドは主に C_2mim^+ N 原子の吸収に帰属されるが、TFSA $^-$ N 原子の吸収も寄与している。405.5 eV のピークは主に TFSA $^-$ によることがわかった。

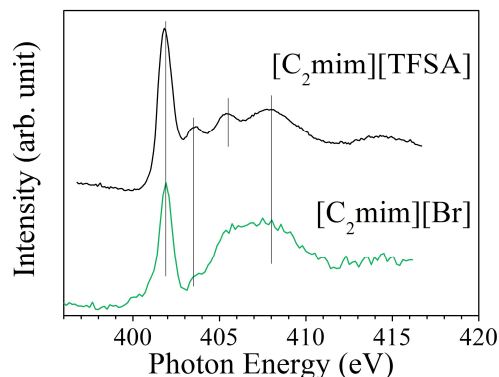


Fig. 2 C_2mimBr と $\text{C}_2\text{mimTFSA}$ の XAS スペクトル[5]

これらの帰属を確実にするため、XAS ピークが観測されたエネルギーで励起した XES スペクトルを観測し、XAS ピークと XES ピークとを相関付けた(Fig. 3)。さらに、XES スペクトルを DFT 計算で再現することで XES ピークの帰属を裏付けた。

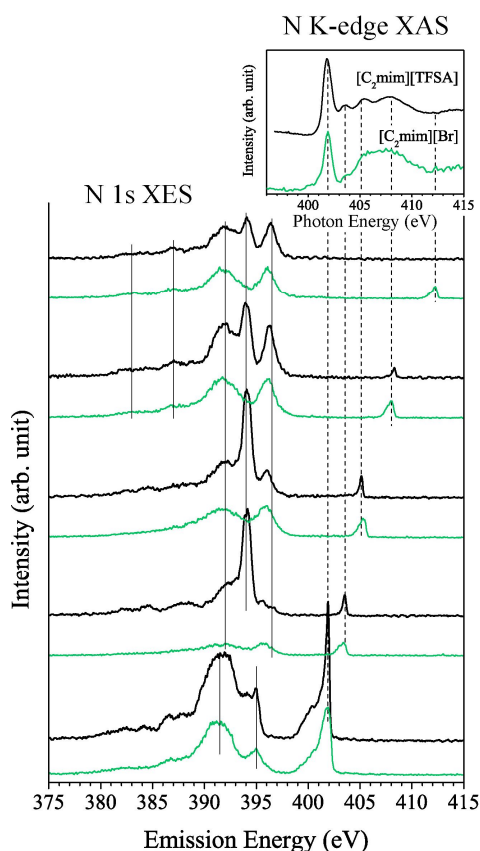


Fig. 3 XAS ピークと XES ピークの相関[5]

本研究の成果で特筆すべきことは次のとおりである。XAS および XES スペクトルに対する DFT 計算は遊離の陽イオンと陰イオンを仮定して行った。すなわち、両イオン間の相互作用を無視した。このことにもかかわらず、実験スペクトルは DFT による理論スペクトルで良く再現できた。この結果は、 C_2mimBr と $C_2mimTFSA$ 中の陽・陰イオンの相互作用が、N 原子の電子構造に顕著な影響を与えるほど強くないことを示している。

研究成果(1)でも記述したように、我々はイオン液体と分子性液体との水素結合形成についても XAS と XES スペクトル測定を実施した。現在、実験結果を DFT 計算により理論付けることを行っている。また、XAS, XES ピークシフトと NMR 化学シフトとの相関も考察している。さらに、CV 測定で決定したイオン液体中の Co^{2+} イオンの酸化還元電位に基づいて、電解を行いながら XAS と XES スペクトルを測定する予定である。この測定は原子価による配位子を構成する原子の電子構造変化を観測する画期的な成果になると期待している。

(4) まとめ

本研究は、軟 X 線を利用した軽元素の XAS および XES スペクトル測定が、イオン液体の物性、分子性液体との混合や錯形成のメカニズム解明、さらに遷移金属イオンの原子価による配位子構成原子の電子構造変化を捉えることにパワフルな手法となることを示した。現在、特にイオン液体と分子性液体が水素結合を形成した際の NMR 化学シフトと XAS, XES ピークのシフトの相関を明らかにすることに着手している。今後の研究では、これらのことに対する実験ならびに理論的成果を蓄積し、世界に向けて軟 X 線吸収・発光分光法(XAS, XES)の有用性を発信していく。

参考文献

- [1] T. Takamuku, H. Hoke, A. Idrissi, B. A. Marekha, M. Moreau, Y. Honda, T. Umecky, T. Shimomura, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 23627 (2014). DOI: 10.1039/c4cp03565h
- [2] V. Gutmann, *The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions*, Plenum Press, New York, 1978. ISBN 978-1-4615-8827-6
- [3] B. A. Marekha, K. Sonoda, T. Uchida, T. Tokuda, A. Idrissi, T. Takamuku, *J. Mol. Liquids*, **232**, 431-439 (2017). DOI: 10.1016/j.molliq.2017.02.068
- [4] K. Fujii, T. Nonaka, Y. Akimoto, Y. Umebayashi, S. Ishiguro, *Anal. Sci.*, **24**, 1377 (2008). DOI: 10.2116/analsci.24.1377
- [5] Y. Horikawa, T. Tokushima, O. Takahashi, H. Hoke, T. Takamuku, *J. Phys. Chem. B*, **120**, 7480 (2016). DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b04132

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 20 件)

1. ATR-IR Spectroscopic Observation on Intermolecular Interactions in Mixtures of Imidazolium-based Ionic Liquids $C_nmimTFSA$ ($n = 2-12$) with DMSO, B. A. Marekha, K. Sonoda, T. Uchida, T. Tokuda, A. Idrissi, T. Takamuku, *J. Mol. Liquids*, **232**, 431-439 (2017). 査読有 DOI: 10.1016/j.molliq.2017.02.068
2. Correlation between Soft X-ray Absorption and Emission Spectra of the Nitrogen Atoms within Imidazolium-based Ionic Liquids, Y. Horikawa, T. Tokushima, O. Takahashi, H. Hoke, T. Takamuku, *J. Phys. Chem. B*, **120**, 7480-7487 (2016). 査読有 DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b04132
3. Local Structure in Terms of Nearest Neighbor Approach in C_4mim^+ -based Ionic Liquids: MD Simulations,

- B. A. Marekha, V. Koverga, E. Chesneau, O. Kalugin, T. Takamuku, P. Jedlovszky, A. Idrissi, *J. Phys. Chem. B*, **120**, 5029-5041 (2016). 査読有
DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b04066
4. Effects of Tetrafluoroborate and Bis(trifluoromethylsulfonyl)amide Anions on the Microscopic Structures of 1-Methyl-3-octyl imidazolium-based Ionic Liquids and Benzene Mixtures: A Multiple Approach by ATR-IR, NMR, and Femtosecond Raman- Induced Kerr Effect Spectroscopy, H. Shirota, S. Kakinuma, Y. Itoyama, T. Umecky, T. Takamuku, *J. Phys. Chem. B*, **120**, 513-526 (2016). 査読有
DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b10917
5. Intermolecular Interactions in Mixtures of 1-*n*-Butyl-3-methylimidazolium Acetate and Water: Insights from IR, Raman, NMR Spectroscopy and Quantum Chemistry Calculations, B. A. Marekha, M. Briam, M. Moreau, I. de Waelev, F.-A. Miannay, Y. Smortsova, T. Takamuku, O. N. Kalugin, M. Kiselev, A. Idrissi, *J. Mol. Liquids*, **210**, 227-237 (2015). 査読有
DOI: 10.1016/j.molliq.2015.05.015
6. Solvation Structure and Dynamics of Li⁺ in Lewis-basic Ionic Liquid of 1-Octyl-4-aza-1-azoniabicyclo[2.2.2]octane Bis(trifluoromethanesulfonyl)amide, T. Umecky, K. Suga, E. Masaki, T. Takamuku, T. Makino, M. Kanakubo, *J. Mol. Liquids*, **209**, 557-562 (2015). 査読有
DOI: 10.1016/j.molliq.2015.06.006
7. Intermolecular Interactions, Ion Solvation and Association in Mixtures of 1-*n*-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate and γ -Butyrolactone: Insights from Raman Spectroscopy, B. A. Marekha, M. Moreau, V. A. Koverga, M. Kiselev, T. Takamuku, O. N. Kalugin, A. Idrissi, *J. Raman Spectrosc.*, **46**, 339-352 (2015). 査読有
DOI: 10.1002/jrs.4640
8. Microscopic Interactions of the Imidazolium-based Ionic Liquid with Molecular Liquids Depending on Their Electron-donicity, T. Takamuku, H. Hoke, A. Idrissi, B. A. Marekha, M. Moreau, Y. Honda, T. Umecky, T. Shimomura, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 23627-23638 (2014). 査読有
DOI: 10.1039/c4cp03565h
9. Role of Water in Complexation of 1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecane (18-Crown-6) with Li⁺ and K⁺ in Hydrophobic 1-Ethyl-3-methylimidazoliumBis(trifluoromethanesulfonyl) amide Ionic Liquid, T. Umecky, T. Takamuku, R. Kanzaki, M. Takagi, E. Kawai, T. Matsumoto, T. Funazukuri, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, **80**, 401-407 (2014). 査読有
DOI: 10.1007/s10847-014-0427-1
- 〔学会発表〕(計 41 件)
1. 軟 X 線吸光および発光分光法で観測するイミダゾリウム系イオン液体の電子構造, 高椋利幸, 堀川裕加, 徳島 高, 高橋 修, 保家宇宙, 第 39 回溶液化学シンポジウム, つくば, 11 月 9 日-11 日, (2016).
2. イミダゾリウム系イオン液体 - 分子性液体混合溶液中における Co²⁺, Ni²⁺の錯形成に対するイオン液体アルキル鎖長依存性, 櫻井裕之, 川頭祐太郎, 山田泰教, 梅木辰也, 小堤和彦, 高椋利幸, 第 39 回溶液化学シンポジウム, つくば, 11 月 9 日-11 日, (2016).
3. Thermodynamics for Complex Formation of Transition Metal Ions in Imidazolium-based Ionic Liquid-Molecular Liquid Binary Solutions, T. Takamuku, Y. Kawazu, H. Sakurai, H. Hoke, Y. Yamada, T. Umecky, K. Ozutsumi, EMLG/JMLG Annual Meeting 2016, Plataniias-Chania, Crete, Greece, Sep. 11-16 (2016).
4. イオン液体と分子性液体の混合状態と遷移金属イオンの錯形成平衡に対するその効果, 高椋利幸, 第 29 回九州分析化学若手の会春の講演会, 福岡, 5 月 14 日, (2016). (招待講演)
5. イミダゾリウム系イオン液体と分子性液体混合溶液中における Co²⁺および Ni²⁺の錯形成平衡, 川頭祐太郎, 保家宇宙, 山田泰教, 梅木辰也, 小堤和彦, 高椋利幸, 第 38 回溶液化学シンポジウム, 高知, 10 月 21-23 日, (2015).
6. Complex Formation of Transition Metal Ions in Imidazolium-based Ionic Liquid-Molecular Liquid Binary Solvents, T. Takamuku, Y. Kawazu, H. Hoke, Y. Yamada, T. Umecky, K. Ozutsumi, EMLG/JMLG Annual Meeting 2015, Rostock, Germany, Sep. 6-10 (2015).
7. Possibility of Super Arrhenius Proton Conduction in *pseudo*-Protic Ionic Liquids: Imidazole and Acetic Acid Equimolar Mixture, Y. Umebayashi, H. Watanabe, T. Umecky, H. Doi, S. Saito, K. Fujii, T. Takamuku, Y. Kameda,

EMLG/JMLG Annual Meeting 2015,
Rostock, Germany, Sep. 6-10 (2015).

8. イミダゾリウム系イオン液体と分子性液体との相互作用に対する電子供与性の効果, 高椋利幸, 保家宇宙, A. Idrissi, B. Marekha, M. Moreau, 本田祐介, 梅木辰也, 下村拓也, 日本化学会 95 春季年会, 船橋, 3 月 26 日-29 日, (2015).

9. Mixing States of Imidazolium-based Ionic Liquid in Dimethyl Sulfoxide, Methanol, and Acetonitrile Studied with NMR, Raman, and ATR-IR techniques, T. Takamuku, H. Hoke, A. Idrissi, T. Umecky, T. Shimomura, EMLG/JMLG Annual Meeting 2014, Rome, Italy, Sep. 7-12 (2014).

10. Solvation of Li^+ in Lewis-basic Ionic Liquid of 1-Octyl-4-aza-1-azoniabicyclo[2.2.2]octane Bis(trifluoromethanesulfonyl)amide, T. Umecky, K. Suga, E. Masaki, T. Takamuku, T. Makino, and M. Kanakubo, EMLG/JMLG Annual Meeting 2014, Rome, Italy, Sep. 7-12 (2014).

〔図書〕(計1件)

高椋利幸 (共著), “材料表面の親水・親油の評価と制御設計”, p. 577 (pp.499-505) テクノシステム (東京).

〔産業財産権〕

出願状況 (計1件)

名称: 共沸混合物及びその用途
発明者: 梅木辰也, 高椋利幸, 後藤瑛裕
権利者: 国立大学法人佐賀大学
種類: 特許
番号: 特願 2016-028658
出願年月日: 平成 28 年 2 月 18 日
国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://solution.chem.saga-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高椋 利幸 (TAKAMUKU Toshiyuki)
佐賀大学・大学院工学系研究科・教授
研究者番号: 7 0 2 9 1 8 3 8

(2) 連携研究者

徳島 高 (TOKUSHIMA Takashi)
理化学研究所・放射光科学研究センター・
技師
研究者番号: 1 0 4 1 5 2 4 2