

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 22 日現在

機関番号：12701

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H04185

研究課題名(和文) 環境調和型高効率化学プロセスを可能にする新型ゼオライト触媒の創製と活性点制御

研究課題名(英文) Creation of new-type zeolite catalysts and control of active sites that enable environmentally benign, highly efficient chemical processes

研究代表者

窪田 好浩 (Kubota, Yoshihiro)

横浜国立大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：30283279

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：コリジンとCOを組み合わせたFTIRの詳細な検討により、次のことが明らかとなった。(1)二種類のルイス(L)酸点と一種類のブレンステッド(B)酸点が存在する。(2)骨格外Al由来のルイス酸点は、マイルドな酸処理によって除去される。(3) Si/Al比を上げていくと、強めのBおよびL酸点が除かれていく。(4) Si/Alが107より大きな範囲では、細孔内に存在するのはほとんどB酸であり、単位胞あたり一個以下に相当する。結果として、これを固体酸触媒とするDTO反応において、P/Eが36という非常に高い値が実現する。本研究がきっかけで、YNU-5という全く新しい骨格のゼオライトを創出した。

研究成果の概要(英文)：The acid characteristics of MCM-68 (Si/Al=10) and dealuminated MCM-68 with Si/Al of 35, 60 and 107 were evaluated using FT-IR spectroscopy. Collidine adsorbed only on the external acid sites at 303 K. A comparison of the CO stretching vibration frequencies confirmed that MCM-68(10) possessed two types of Lewis acid sites as well as Brønsted acid sites. Lewis acid sites originating from extra-framework aluminum species were readily removed. In the case of Lewis acid sites associated with Al species connected to Si atoms via shared O atoms, the slightly stronger acid sites were easily removed via dealumination. As an unexpected achievement, we succeeded in the synthesizing a novel aluminosilicate zeolite YNU-5, the first zeolite containing interconnected 12-, 12- and 8-ring pores as well as independent straight 8-ring channels.

研究分野：触媒化学

キーワード：ゼオライト合成 ゼオライト触媒 固体酸 DTO 触媒活性点

1. 研究開始当初の背景

ゼオライトをはじめとする「規則性多孔体」の合成化学は、20世紀末から今世紀初めにかけて急速な進歩を遂げた。その初期に開発されたY型ゼオライトは三次元・大細孔(=12員環)を持つ。そしてこれを基本とする触媒系が石油精製の中で重要な役割を果たしている流動接触分解(FCC)プロセス用触媒としてすでに50年近くもの長期間用いられており、ゼオライト類の有用性は疑う余地が無い。上記の例を含む種々の化学プロセスにゼオライト触媒が利用されはじめたのは1960年代に米国においてである。1970年代には我が国の研究者もその有用性を認識し、1980年代にかけて盛んであったC1化学においてもゼオライト触媒(特にZSM-5)が優れた能力を発揮した。1990年代には、特に欧米で新規骨格をもつゼオライトが盛んに合成された。中でも「大細孔(酸素12員環細孔)」よりも大きい細孔をもつ「超大細孔」ゼオライトの出現が切望され、合成例が出始めた。ほぼ同時期に、「メソポーラスシリカ」が早稲田大学・黒田らによって合成され、その後米国モービル社の研究グループがMCM-41を報告(Kresge et al., *Nature*, 1992, 359, 710)して「メソポーラスシリカ」が世界的に認知されるに至った。しかし、超大細孔ゼオライトもメソポーラスシリカも、空孔の広さの点での期待感とは裏腹に、活性点の性能(酸の性質や耐久性など)が高いとは言えず、精密有機合成による機能性材料などの高付加価値物質の製造プロセスで学術的に興味深い例があるものの、産業上有用な「接触分解プロセス」などへの応用は限定的である。

一方で、ゼオライトの骨格構造の種類はその後順調に増え続け、現時点でまだ検討されていないが接触分解反応やメタノール類の転換反応に対して優れた触媒能を発揮するものと目される新型ゼオライトが複数存在する。我々はそれら新型ゼオライトの合成を国内のどの研究グループよりも得意としている(例えば我々自身による新規な合成例として、GUS-1ゼオライト: *Chem. Commun.*, 2000, 2363; YNU-2ゼオライト: *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, 47, 1042 [Hot Paper]; *J. Phys. Chem. C*, 2010, 114, 19641; YNU-3ゼオライト: *Chem. Eur. J.*, 2013, 13, 7780)。このため、本研究では特に厳選した新型ゼオライトに独自の修飾を施し、新規触媒を創製する。そして、有用な従来型ゼオライトであるZSM-5の性能と比較する。

さらに、近年の固体NMR装置などの長足の進歩により、これまで実現していなかった活性点の区別が可能となる兆しが見えてきている(例えば*Chem. Eur. J.*, 2013, 13, 7780)。したがって、新型ゼオライト触媒のみならず従来型のZSM-5であっても、新しい解析法により温故知新ともいえる新知見が得られる可能性を秘めていると言える。

以上の事情を踏まえ、本研究を着想するに

至った。

2. 研究の目的

ゼオライト合成化学の急速な進歩にもかかわらず、ゼオライト骨格中の触媒活性点分布の制御は、依然として解決に至っていない課題である。この一見単純だが実は種々の困難が内在する課題を化学的に解決することこそが、触媒化学に対する社会的要請に応えるための近道である。本研究では、化学プロセスで実用されていて有用性が明白な「ゼオライト触媒」の新規な調製および高機能化を図る。具体的には、原子レベル(ここでは(a)ミクロスコピックな観点とする)・一次粒子レベル(b)マクロスコピックな観点とする)の両面から、触媒活性点の源であるヘテロ原子のゼオライト粒子内における分布を制御する手法を開発・確立することを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 実験計画 本研究では、ゼオライトの新規合成と活性点の精密制御を経たゼオライト触媒による環境調和型プロセスの構築とプロピレンの高選択製造という目標を掲げているが、想定する反応と達成すべき事項を整理すると次のようになる。

(A) Methanol-to-olefin (MTO) ・ dimethyl ether-to-olefin (DTO) 反応において、高い活性を維持しつつエチレンの副生を抑え、プロピレンを高収率で得るためのゼオライト触媒の開発、

(B) Ethylene-to-propylene (ETP) 反応において、高い活性を維持しつつ(併存するMTO反応よりむしろ)メタノール+エチレン由来のプロピレン製造を実現するゼオライト触媒の開発

である。(A)、(B)いずれのケースでも生成したプロピレンが逐次的に重合して選択率を下げるだけでなく、重合物が活性点を被覆して触媒の失活を招くため、逐次的な重合を進める外表面酸点を選択的除去したゼオライト触媒を開発することがまず必要である。

特に(A)について、完成度の高い成果が得られているので、以下これについて記載する。目標の達成には、まず候補となるゼオライト触媒の選定が必須である。現在、200種類あまりのゼオライト骨格構造が知られている。その中から文献調査並びにこれまでの研究成果を踏まえて8~10種類程度のゼオライトを候補として予試験を行い、最終的に2~3種類選定する。

MTO・DTO反応では、大細孔(酸素12員環)並びに中細孔(酸素10員環)のゼオライトを中心に候補を選定する。本反応では、酸素10員環マイクロ孔をもつZSM-5ゼオライトに比べて、新型骨格で酸素12員環マイクロ孔をもつMCM-68ゼオライトで高いプロピレン/エチレン比が得られるという予備的結果を我々は見出している。これを踏まえて、大細孔のMCM-68(MSE)・ゼオライトベータ

(BEA)・モルデナイト(MOR)・CIT-1 (CON), 中細孔の ZSM-5 (MFI)・フェリエライト (FER)・ZSM-22 (TON)・MCM-22 (MWW)などを当初の候補としたが, 検討の結果, やはり MCM-68 がベストであったことから, このゼオライトについて重点的に検討した。

(2) 触媒調製

(2-1) MCM-68

既知の方法 (Park, Kubota et al., J. Catal. 2014, 319, 265) に基づいて合成した Al-MCM-68 (Si/Al = 10) に対して, 1, 2 または 4 mol L^{-1} の硝酸水溶液を用いて 80°C , 2 h の酸処理 (AT) を行い, 酸処理体 Al-MCM-68_AT (Si/Al = 35, 60 または 107) を得た。調製したサンプルのキャラクタリゼーションは粉末 XRD, ICP-AES, 窒素吸脱着測定などの手法を用いて行った。

(2-2) YNU-5

本研究の後半で新たに創製に成功し, 検討対象に加えた YNU-5 については, 次のように触媒調製を行った。 $\text{Me}_2\text{Pr}_2\text{N}^+\text{OH}^-$ (aq), NaOH (aq), KOH (aq) および Ludox AS-40 を混合し, 加熱しながら一定量の水を蒸発させることで濃厚シリケート溶液を調製した。室温まで冷却したのち, FAU 型ゼオライト (東ソー製 HSZ-350HUA, Si/Al = 5.3) を加え室温で 10 分間攪拌した。得られた混合液の組成は $1.0 \text{ SiO}_2\text{-}0.025 \text{ Al}_2\text{O}_3\text{-}0.17 \text{ Me}_2\text{Pr}_2\text{N}^+\text{OH}^-$ $0.15 \text{ NaOH}\text{-}0.15 \text{ KOH}\text{-}7 \text{ H}_2\text{O}$ となった。結晶化はオートクレーブを用いて 160°C , 7 日間, 静置条件下で行った。固体生成物はろ過で回収した。キャラクタリゼーションは(2-1)と同様に行った。

(3) 反応

DTO 反応は固定床流通式反応装置で行った。石英管に整粒した触媒粒子 100 mg を充填し, 空気流通下 550°C で 1 時間の前処理を行った。キャリアガスとして He を用い, ジメチルエーテル (DME) を W/F 値が $20 \text{ g-cat h mol}^{-1}$ となるように供給した。反応温度は 400°C に設定し, 反応開始 5 分後から 60 分ごとにサンプリングして得られた生成物を GC (FID) で分析した。反応後の触媒の析出炭素量は TG により見積もった。

4. 研究成果

(1) MCM-68

(1-1) MCM-68 ゼオライト触媒を用いた DTO 反応

MSE 構造を持つ MCM-68 ゼオライトが持つ酸点の量を調整することで, DTO 反応から高い P/E 比率でプロピレンが選択的に生成することを明らかにした。合成から得られた MCM-68 ゼオライトに含まれる Al の量を制御して, 酸点密度が異なる種々の MCM-68 ゼオライトを触媒と用いて DTO 反応を行った。Al の量を制御することで, 低級オレフィン (プロピレン, ブチレン異性体) の選択率が

向上することやエチレンの選択率が低下することがわかった。

(1-2) MCM-68 ゼオライトの Al 活性点位置の解明へのアプローチ

まず, Al の量を調節することで, 細孔の外部に存在する活性点が減少することを 1,3,5-トリイソプロピルベンゼンとクメンのクラッキングにより確認した。また, エチレン生成に寄与すると考えられる強いブレンステッド酸点や, 芳香族炭化水素・コーク生成に関わると考えられる強いルイス酸点が優先的に除去されることを, ピリジンを探プローブ分子とした FT-IR 測定から明らかにした。さらに, 2,4,6-Trimethylpyridine (コリジン) と CO を探プローブ分子とした FT-IR 測定により MCM-68 ゼオライトの酸点の分布を明らかにした。実用上使用されている結晶性多孔質酸化触媒においては, 活性点の位置が異なることによって酸性質は変化すると考えられる。また, 活性点構造を解明することはより高性能な触媒の設計に重要な指針を与える。MCM-68 ゼオライトは, 12 員環チャンネルと 2 つの 10 員環チャンネルからなる三次元細孔構造をもつ。 30°C でコリジンは MCM-68 の外表面だけに吸着するので, 30°C でコリジンの吸着後, CO を吸着することで細孔内部の酸点の量が計算できる。また, 130°C ではゼオライト骨格の伸縮によってコリジンは 12 員環チャンネルまでは入るが, 10 員環チャンネルには入ることが出来ない。 130°C でコリジンの吸着後, CO を吸着することで 10 員環チャンネル存在する酸点の情報を得た。これらを含む一連の検討により, 最終的に次のことが明らかとなった。

- ・嵩高いコリジン分子は室温では MCM-68 の 12 員環に進入できないが, 130°C においては進入可能である。

- ・1 種類の Bronsted 酸点と 2 種類の Lewis 酸点が MCM-68 には存在する。

- ・硝酸による脱アルミ処理では, 外表面と 12 員環の Bronsted 酸点と Lewis 酸点が優先的に除去される。

(2) YNU-5

Fig. 1 に焼成前後のサンプルの XRD パターンを示す。YNU-5 は単相で得られ, また焼成前後で骨格構造は維持された。焼成体の ICP-AES による元素分析により Si/Al = 9.1, Na/Al = 0.12, K/Al = 0.52 とわかった。Fig. 2 に YNU-5 の FE-SEM 像を示す。結晶のサイズは $1 \mu\text{m}$ 程度であり, 形態は 6 角柱または 8 角柱の形態を有していた。TG-DTA より as-made 体の OSDA の含有量は 10.2wt% と見積もられた。これは, ユニットセル ($\text{Si}_{120}\text{O}_{240}$ と仮定) あたり 6.3 個の $\text{Me}_2\text{Pr}_2\text{N}^+$ が含まれることに相当する。

Fig. 3 の XRD パターンは合成系の $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比と生成相の関係を示したものである。

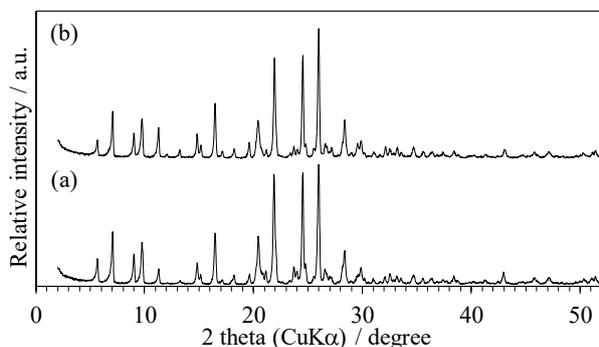


Fig. 1 XRD patterns of (a) as-synthesized and (b) calcined YNU-5 zeolites.

YNU-5 は $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比が 6~8 の狭い領域で結晶化し、特に 7 のときに最も純度が高いサンプルが得られた。また、 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比が小さくなるにつれて骨格密度が低いゼオライトが結晶化する傾向があった (*BEA < MSE \approx YNU-5 < MFI)。 $\text{Me}_2\text{Pr}_2\text{N}^+$ は比較的親水的な OSDA であり典型的な水熱合成系 ($\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 > 10$) では silicate とさほど相互作用しないと考えられる。しかし系から H_2O を減らすことで silicate と OSDA 間の疎水性相互作用が促され、より大きな細孔空間を有するゼオライトが結晶化したと考えられる。

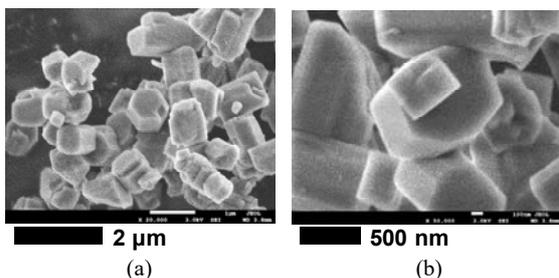


Fig. 2 FE-SEM images of calcined YNU-5 crystals with (a) low and (b) high magnifications.

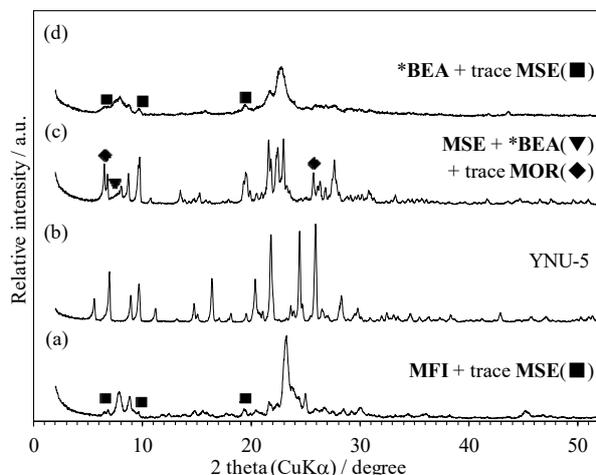


Fig. 3 XRD patterns of as-synthesized samples synthesized under the conditions with $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ molar ratios (a) 10, (b) 7, (c) 4, and (d) 3. Crystallization times are (a) 7 d, (b) 7 d, (c) 3 d, and (d) 3 d, respectively.

YNU-5 は、DTO 反応に対し優れた触媒性能を示した。同反応に対して有用とされる既存の「小細孔」ゼオライト触媒と比較して、低級オレフィンの中で需要が増加しているプロピレン・ブテンの収率が 1.2 倍以上の高水準であり、選択的な製造の必要性が特に高いプロピレンと、需要が満たされているエチレンとの比 (P/E 比) は、10 倍以上に向上した。また、触媒寿命も、少なくとも 5 倍以上となった。これは、YNU-5 が「小細孔」に加えて「大細孔」の長所を併せ持つことの現れと考えられる。YNU-5 は、ポスト処理の条件次第で耐熱性に違いが出ることも明らかとなった。脱アルミニウムの際に、酸処理条件が比較的マイルドであると、却って熱安定性が低くなり、650 °C 焼成により結晶化度が大きく低下する。一方、強い条件で酸処理すると、熱安定性が向上し、650 °C での焼成後も結晶化度が保たれることが確認された。したがって、YNU-5 の耐熱温度は、DTO 反応の反応温度 (ここでは 400 °C) よりもずっと高い。優れた触媒性能との相関は明らかでないが、脱アルミ処理によって特定の T サイトの Al が脱離していることが、固体 NMR により示唆された。

なお、YNU-5 の新規骨格に対しては、本研究期間後の 2018 年 5 月 14 日付で International Zeolite Association (IZA) より三文字の骨格コード「YFI」が与えられた。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 10 件)

- ① Y. Kubota, S. Inagaki, High-Performance Catalysts with MSE-Type Zeolite Framework, Topics in Catalysis, 査読有 58, 2015, 480-493.
- ② S. Park, S. Inagaki, Y. Kubota, Selective formation of light olefins from dimethyl ether over MCM-68 modified with phosphate species, Catalysis Today, 査読有 265, 2016, 218-224.
- ③ N. Nakazawa, S. Inagaki, Y. Kubota, Direct hydrothermal synthesis of high-silica SSZ-39 zeolite with small particle size, Chemistry Letters, 査読有 45, 2016, 919-921.
- ④ N. Nakazawa, S. Inagaki, Y. Kubota, Novel technique to synthesize AFX-type zeolite using a bulky and rigid diquaternary ammonium cation, Advanced Porous Materials, 査読有 4, 2016, 219-229.
- ⑤ S. Park, S. Inagaki, Y. Kubota, Selective formation of light olefins from dimethyl ether over MCM-68 modified with phosphate species, Catalysis Today, 査読有 265, 2016, 218-224.

- ⑥ 窪田好浩, 稲垣悦史, 朴 成植, 低級オレフィン製造用触媒としての新型ゼオライト, 工業材料, 査読無 65, 2017, 23-28.
- ⑦ Q. Han, K. Enoeda, S. Inagaki, Y. Kubota, Catalytic performance of Ce-modified MCM-68 zeolite in the dimethyl ether-to-olefin reaction: Impact of high calcination temperature, Chemistry Letters, 査読有 46, 2017, 1434-1437.
- ⑧ Q. Han, S. Park, S. Inagaki, Y. Kubota, Selective production of light olefins over MSE-type zeolite catalyst, J. Jpn. Petrol. Inst., 査読有, 60, 2017, 288-300.
- ⑨ N. Nakazawa, T. Ikeda, N. Hiyoshi, Y. Yoshida, Q. Han, S. Inagaki, Y. Kubota, A microporous aluminosilicate with 12-, 12-, and 8-ring pores and isolated 8-ring channels, J. Am. Chem. Soc. 査読有, 139, 2017, 7989-7997.
- ⑩ N. Nakazawa, T. Ikeda, N. Hiyoshi, Y. Yoshida, Q. Han, S. Inagaki, Y. Kubota, Correction to "A microporous aluminosilicate with 12-, 12-, and 8-ring pores and isolated 8-ring channels", J. Am. Chem. Soc. 査読有, 139, 2017, 12102-12102.

[学会発表] (計 20 件)

- ① S. Park, Selective formation of propylene in dimethyl ether-to-olefin reaction over MCM-68 zeolite, The 15th Korea-Japan Symposium on Catalysis, 2015年5月26日, Busan
- ② S. Park, Enhanced catalytic performance of dealuminated MCM-68 zeolite in DTO reaction ZMPC2015 - International Symposium on Zeolite and Microporous Crystals 2015, 2015年6月29日, 札幌コンベンションセンター
- ③ Y. Kubota, Preparation of high-performance zeolite catalysts through the control of defect sites, ZMPC2015 - International Symposium on Zeolite and Microporous Crystals 2015, 2015年6月29日, 札幌コンベンションセンター (招待講演)
- ④ 朴成植, リン修飾したMCM-68 を触媒とするDMEから低級オレフィンへの高効率変換, 第116回触媒討論会, 2015年9月17日, 三重大学 (津)
- ⑤ Y. Kubota, MSE-type zeolite as an efficient

catalyst for dimethyl ether-to-olefin reaction, 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2015), 2015年12月19日, ハイアットホテル (ホノルル)

⑥ S. Park, Selective formation of propylene in dimethyl ether-to-olefin reaction over modified MCM-68 zeolite, 18th International Zeolite Conference (IZC18), 2016年6月21日, Rio de Janeiro

⑦ Y. Kubota, MSE-type zeolite as a nanoporous catalyst for effective formation of light olefins, The 14th International Nanotech Symposium & Nano-Convergence Expo in Korea, 2016年7月15日, Goyang, Korea (招待講演)

⑧ 韓 喬, Al-MCM-68ゼオライト触媒のセリア修飾がDTO反応に及ぼす影響, 第118回触媒討論会, 2016年9月22日, 岩手大学 (盛岡)

⑨ 高野美育, FAU型前駆体から水熱合成したMSE型ゼオライトの酸触媒特性, 第118回触媒討論会, 2016年9月22日, 岩手大学 (盛岡)

⑩ 高野美育, Al含量の多いMSE型ゼオライトの新規合成法, 第32回ゼオライト研究発表会, 2016年12月2日, タワーホール船堀 (東京)

⑪ 中澤直人, 新規骨格ゼオライト YNU-5 の合成, 第32回ゼオライト研究発表会, 2016年12月2日, タワーホール船堀 (東京)

⑫ 池田卓史, 新規アルミノシリケートゼオライト YNU-5の結晶構造, 第32回ゼオライト研究発表会, 2016年12月2日, タワーホール船堀 (東京)

⑬ S. Sogukkanli, Rational seed-directed synthesis of MSE-type zeolites using a simple organic structure-directing agent by extending the composite building unit hypothesis, 第32回ゼオライト研究発表会, 2016年12月1日, タワーホール船堀 (東京)

⑭ Y. Kubota, Synthetic investigation of AFX-type zeolite by using bulky and rigid diquatery ammonium compound as organic structure-directing agent, 3rd Euro-Asia Zeolite Conference, 2017年1月23日, ウェスティンホテル (インドネシア)

⑮ S. Sogukkanli, Seed-Directed Synthesis of MSE-type Zeolite using Simple Organic Structure-Directing Agent by Extending Composite Building Unit Hypothesis, 3rd Euro-Asia Zeolite Conference, 2017年1月24日, ウェスティンホテル (インドネシア)

⑯中澤直人, 濃厚シリケート溶液から出発するゼオライトの水熱合成, 第33回ゼオライト研究発表会, 2017年11月30日, 長良川国際会議場 (岐阜)

⑰榎枝 築, 希土類修飾を施した Al-MCM-68 の固体酸触媒特性, 第 33 回ゼオライト研究発表会, 2017年11月30日, 長良川国際会議場 (岐阜)

⑱吉田友香, 新規骨格ゼオライトYNU-5の固体酸触媒特性, 第120回触媒討論会, 2017年9月12日, 愛媛大学 (松山)

⑲Y. Kubota, Synthesis of High-Quality AFX-type Zeolite Using Bulky and Rigid Organic Structure-Directing Agents and Their Catalytic Applications, IUMRS-ICAM 2017, 2017年8月28日, 京都大学 (京都) 招待講演

⑳N. Nakazawa, Syntetic investigation of MSE-and AFX-type zeolites by using various OSDA and their catalytic application, 7th FEZA Conference, 2017年7月6日, ソフィアコンベンションセンター (ソフィア)

〔図書〕 (計 2 件)

①
著者名: 馬場俊秀 他
出版社: 技術情報協会
書名: 高機能ゼオライトの最新技術
発行年: 2015 年
総ページ数: 207 頁

②
著者名: 有賀克彦, 徐 強, 木村辰雄, 窪田好造, 山内悠輔
出版社: エヌ・ティー・エス (NTS)
書名: ナノ空間材料ハンドブック — ナノ多孔性材料, ナノ層状物質等が切り開く新たな応用展開
発行年: 2015 年
総ページ数: 548 頁

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 2 件)

①
名称: ゼオライトとその製造方法
発明者: 窪田好造, 稲垣怜史, 中澤直人,
権利者: 横浜国立大学
種類: 特許出願
番号: 2016-191110
出願年月日: 2016年9月29日
国内外の別: 国内

②
名称: ゼオライトとその製造方法
発明者: 窪田好造, 稲垣怜史, 中澤直人,

権利者: 横浜国立大学
種類: 特許出願
番号: PCT/JP2017/033474
出願年月日: 2017年9月15日
国内外の別: 外国

○取得状況 (計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

〔その他〕
ホームページ等

<http://www.kubota.ynu.ac.jp>

6. 研究組織

(1)研究代表者
窪田 好造 (KUBOTA, YOSHIHIRO)
横浜国立大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号: 30283279

(2)研究分担者
()

研究者番号:

(3)連携研究者
稲垣 怜史 (INAGAKI, SATOSHI)
横浜国立大学・大学院工学研究院・准教授
研究者番号: 90367037

(4)研究協力者
()