

機関番号：13903

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20550186

研究課題名 (和文) Xe ガスと NMR 法を用いた高分子固体の自由体積空間精密評価と  
気体輸送機構の解明研究課題名 (英文) An accurate evaluation for free spaces and clarification of gas transport  
mechanisms of polymer solids with Xe gas and by means of NMR spectroscopy

研究代表者

吉水 広明 ( YOSHIMIZU HIROAKI )

名古屋工業大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：10240350

研究成果の概要 (和文)：種々の高分子固体を対象に様々な圧力下における Xe ガスの吸着量と NMR スペクトル測定を行い、得られたデータを解析し、電子顕微鏡では観察できない 0.1 ナノメートルレベルの極微小空間の平均サイズを正確に評価し得ることを立証した。さらに、いろいろな NMR 観測技術を考案・試行し、高分子固体中の気体拡散現象についても精密評価が可能であることも確認した。これらの成果は高分子膜を気体分離やバリア材料へ応用するのに役立つ。

研究成果の概要 (英文)：The Xe sorption amounts and  $^{129}\text{Xe}$  NMR spectra of many polymer solid materials under various pressures of Xe were measured. It was established that the micro pore of 0.1 nm order can be surely estimated by analyses of these observed data, although the electron microscopic observations for the pore were impossible. In addition, it was also demonstrated that the diffusion behaviors of the gases in polymer materials were evaluated in detail by the some new proposed NMR techniques. These outcomes are very important for the development of novel gas separation and barrier polymeric materials.

交付決定額

(金額単位：円)

|        | 直接経費      | 間接経費      | 合計        |
|--------|-----------|-----------|-----------|
| 2008年度 | 1,500,000 | 450,000   | 1,950,000 |
| 2009年度 | 900,000   | 270,000   | 1,170,000 |
| 2010年度 | 1,000,000 | 300,000   | 1,300,000 |
| 年度     |           |           |           |
| 年度     |           |           |           |
| 総計     | 3,400,000 | 1,020,000 | 4,420,000 |

研究代表者の専門分野：高分子物理化学

科研費の分科・細目：材料化学・高分子・繊維材料

キーワード：高分子材料物性, 精密構造解析, キセノン, 核磁気共鳴分光法, 自由体積空間, 気体輸送機構

## 1. 研究開始当初の背景

近年、高分子材料の応用分野の拡大に伴い、各種シール材 (ガスバリア材) では、完璧な気体遮断性が望まれ、酸素富化機や天然・廃ガスの精製・分離では、高透過・高分離性が求められている。しかし、高分子-気体系の諸物性に関する機構解明に不可欠な、高分子固体の分子凝集構造の詳細な解析は未だ不十

分である。高分子の気体収着・拡散・透過特性は、自由体積と密接な関係にある。特にガラス状態では自由体積の一部はナノメートル未満の極微細空孔(マイクロポイド)を形成し、収着した気体分子の一部はここに収納されると考えられている。マイクロポイドのサイズや分布の評価方法は、未だ確立されていない。従って、自由体積のサイズ・形状やその分量

を評価・解析する新たな手法の開発・確立は急務である。一方、 $^{129}\text{Xe}$  NMR 化学シフト値は Xe が存在する微小空間の大きさを反映するので、既にゼオライト系化合物の微小孔径評価に用いられている。このような背景から、 $^{129}\text{Xe}$  NMR 法を用いた Xe のダイナミクスを含む詳細な検討によって、高分子の微細構造（自由体積のサイズ・形状・分量・連結性など）を精密且つ正確に評価する新たな解析手法の開発を着想するに至った。NMR 実験から得られる  $^{129}\text{Xe}$  核の緩和時間等を解析すれば高分子中の Xe の拡散性をも評価可能である。 $^{129}\text{Xe}$  NMR 法の有用性について、無定形高分子を対象に気体輸送特性との関連性をも検討しようとした研究例は我々の報告以外にない。

## 2. 研究の目的

本研究では、高分子の気体透過または遮断性の起源解明を念頭に、比容測定のみでは評価し得ない気体分子が溶解拡散する実効空間の実像を  $^{129}\text{Xe}$  NMR スペクトルから描き、そのサイズ・形状・連結性などとの相関を明らかにする。まず、種々の高分子試料に Xe を吸着させて NMR 化学シフト値の圧力依存性を調べ、Xe の存在する微小空間のサイズなどを決定する。次に、NMR 実験から得られる緩和時間・自己拡散係数等より高分子試料中の Xe のダイナミクス（拡散性）を検討する。最終的に高分子の自由体積構造を詳細に解析する手法の確立、並びに拡散性との相関を明らかにして気体の吸着・拡散・透過機構を提案する。

## 3. 研究の方法

高分子固体の自由体積の詳細と、その気体輸送特性（溶解・拡散・透過性）との相関を明らかにするため、種々の高分子試料中にある Xe の  $^{129}\text{Xe}$  NMR 測定を行なうとともに、Xe ガスの溶解度（吸着特性）、拡散係数、透過係数の測定を従来法により行なう。高分子試料には、無定形固体（≒有機ガラス）や液体（≒ゴム）の他に、Xe の拡散経路が単純明快といえる特異な結晶体や秩序高次構造をとっている高分子試料などを用い、輸送特性と NMR 情報との相関を見定める。また、温度をパラメータとした検討から、熱力学的考察を進める。本研究の前半はこれらの実験データの集積に努め、後半に集積したデータを基に、高分子体における気体の吸着・拡散・透過特性とこれらの現象の舞台である自由体積空間の静・動的構造の特徴との因果関係についての考察を進め、より詳細な機構を提案するとともに、 $^{129}\text{Xe}$  NMR 法による解析手法の確立を図る。

次に、本研究で提案した新規解析手法を詳しく説明する。 $^{129}\text{Xe}$  核はスピン数 1/2 で、そ

の NMR 化学シフト値は高い分極率のために広く、周囲の環境を反映して大きく変化する。一般に、高分子中に存在する  $^{129}\text{Xe}$  核の NMR 化学シフト値( $\delta$ )は、 $\delta = \delta(\text{S}) + \delta(\text{Xe})$ と表現できる。ここで  $\delta(\text{S})$  は Xe 原子とそれが存在する空孔内壁との相互作用による項であり空孔サイズが小さいほど大きくなる。 $\delta(\text{Xe})$  は Xe 原子同士の相互作用による項で、Xe 密度とともに直線的に増加する。このような  $^{129}\text{Xe}$  核の NMR 特性を考えると、試料中の Xe 密度(存在量)に対する  $\delta$  の関係を調べれば  $\delta(\text{S})$  値が特定でき、これから系内に存在する微小空間或いは微空孔のサイズを評価できる。実際に種々の高分子材料を対象に、Xe ガスの吸着特性と  $^{129}\text{Xe}$  NMR 化学シフト値の関係を調べ、この手法の精度や特長を検討した。

本研究で実施した NMR 測定の詳細は以下のとおりである。各試料膜を細かく裁断し、テフロン製バルブの付いた NMR 管に適量充填した後、十分真空乾燥してから所定圧力に相当する Xe を導入して吸着平衡に達するまで長時間経過後、測定に供した。25°Cにおける  $^{129}\text{Xe}$  NMR スペクトルは、名古屋工業大学大型設備基盤センターが管理運転している Varian(現 Agilent)社製の Inova400plus NMR 分光計を用い、観測周波数 110.5MHz にてシングルパルス法で測定した。 $^{129}\text{Xe}$  NMR 化学シフト値は同時に観測される気体  $^{129}\text{Xe}$  のピークを内部基準として補正した。

## 4. 研究成果

ガラス状高分子には、気体吸着現象においてマイクロボイドとして振舞う極微小空間があり、これは未緩和体積に対応づけられる。吸着等温線を解析して得られるラングミュア吸着サイトの飽和定数  $C_{\text{H}}'$  は、マイクロボイドの総量を表すが、個々の大きさはわからない。ポリスチレン(PS)、ポリカーボネート(PC)、テトラメチルポリカーボネート(TMPC)、ポリフェニレンオキシド(PPO)を対象に、25°Cにおける吸着測定並びに  $^{129}\text{Xe}$  NMR 測定を行った。

各試料の Xe 吸着等温線は全て二元吸着モデルに従った(図 1)。表 1 にこれらの等温線

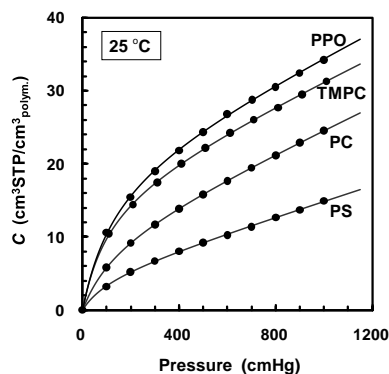


図 1 各試料の Xe 吸着等温線(25°C).

表1 ガラス状高分子膜のガラス転移温度  $T_g$ , ラングミュア飽和定数  $C_H$ ,  $^{129}\text{Xe}$  NMR 化学シフト値  $\delta(\text{S})_H$ , 平均空孔サイズ

| 試料名  | $T_g$ | $C_H$ | $\delta(\text{S})_H$ | 平均空孔サイズ               |      |
|------|-------|-------|----------------------|-----------------------|------|
|      |       |       |                      | $^{129}\text{Xe}$ NMR | PALS |
| PS   | 98    | 4.9   | 205.4                | 5.14                  | 5.76 |
| PC   | 160   | 13.3  | 199.7                | 5.28                  | 5.88 |
| TMPC | 196   | 17.4  | 169.7                | 6.18                  | 6.40 |
| PPO  | 216   | 19.1  | 165.4                | 6.34                  | 6.56 |

$T_g$ : °C,  $C_H$ :  $\text{cm}^3\text{STP}/\text{cm}^3\text{polym.}$   $\delta(\text{S})_H$ : ppm, 平均空孔サイズ: Å.

から決定した  $C_H$  値を各々のガラス転移温度 ( $T_g$ ) とともにまとめたが, 非平衡性 ( $=T_g-25$ ) の尺度であることが良くわかる. また, 収着した Xe は各試料のヘンリー及びラングミュアの両収着サイトに存在しているが, 種々の圧力下で観測した  $^{129}\text{Xe}$  の NMR スペクトルには, 何れの試料に対しても全測定圧力範囲で対称性の良い単一ピークが得られた(一例を図2に示す). この事実からガラス状高分子へ収着した Xe 原子は, NMR スペクトルの観測タイムスケール内において絶えず両サイト間を速い交換速度で移動し, 平均化された情報が実測のスペクトルに反映されたと指摘できる.

一方, 何れの試料においても高圧, 即ち収着量が増加するとともに  $^{129}\text{Xe}$  NMR 化学シフト値は低磁場シフトした. この低磁場シフトは試料中の Xe 密度の増加に帰せられる. これらのガラス状高分子にある  $^{129}\text{Xe}$  核の NMR 化学シフト値は,  $\delta = \delta(\text{S}) + \delta(\text{Xe})$  と表現でき, Xe 密度に比例する. Xe 収着量は Xe 密度の別の表現であるから, 実測の  $\delta$  は収着量  $C$  と線形関係にあるべきである. 事実, へ

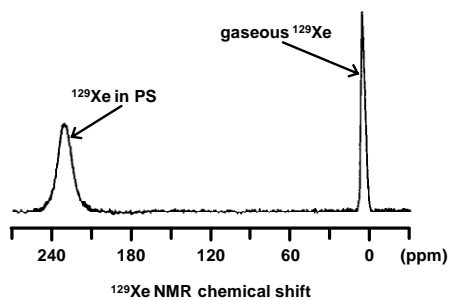


図2 760 cmHg の Xe 圧力下に PS 試料を置いて観測された  $^{129}\text{Xe}$  NMR スペクトル(25°C).

ンリー則のみで収着機構を説明できるゴム状高分子においては, この両者は線形な関係である. しかし, ガラス状高分子では Xe 収着量に対し, 線形な低磁場シフトを示さない(図3). これは両サイトにおける収着量の増加に対応した Xe 密度の増加の度合いが, 互いに著しく異なるため, 各サイトに存在する  $^{129}\text{Xe}$  核が示す  $\delta$  値の, 収着量に対するシフト量もまた互いに異なると解釈すれば説明可能である.

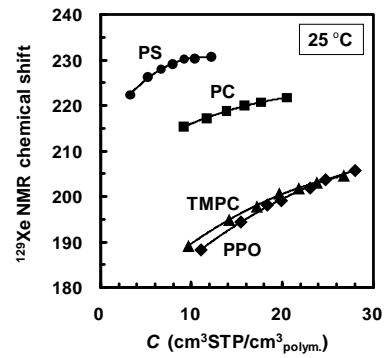


図3 ガラス状高分子膜における  $^{129}\text{Xe}$  NMR 化学シフト値と総収着量  $C$  との関係.

以下に具体的な解析手順を述べる. ヘンリー及びラングミュア両サイト間における Xe 原子の速い交換挙動を考慮すると, 実測の NMR 化学シフト値  $\delta_{\text{obs}}$  に以下の式を適用して各サイトの化学シフト値  $\delta_D$ ,  $\delta_H$  (添え字 D および H はそれぞれヘンリーおよびラングミュアサイトを表す.) が見積もれる.

$$\delta_{\text{obs}} = \phi_D \delta_D + \phi_H \delta_H \quad (1)$$

ここで,  $\phi_i$  は各サイトにおける Xe の存在分率 ( $\phi_D + \phi_H = 1$ ) で, 収着等温線から決定される二元収着パラメータより算出可能な値である. 即ち, 各サイトにおける収着量  $C_D$ ,  $C_H$  の総収着量  $C (=C_D + C_H)$  に占める割合である. また, 高分子系における  $^{129}\text{Xe}$  NMR 化学シフト値は Xe 収着量に比例するとし,  $\delta_i$  を以下の式で定義する.

$$\delta_D = \delta(\text{Xe})_D + \delta(\text{S})_D = A_D C_D + \delta(\text{S})_D \quad (2)$$

$$\delta_H = \delta(\text{Xe})_H + \delta(\text{S})_H = A_H C_H + \delta(\text{S})_H \quad (3)$$

ここで,  $\delta(\text{S})_i$  は空孔内壁と Xe 原子との相互作用に起因する NMR 化学シフト値,  $A_i$  は比例定数である.  $A_D$  および  $A_H$  に適当な値を代入して,  $\delta_{\text{obs}}$  から各圧力下における  $\delta_D$  および  $\delta_H$  を算出した. 一例として, PS の  $\delta_{\text{obs}}$ , 及び  $\delta_D$ ,  $\delta_H$  を, 圧力の関数として図4に示す.  $\delta_D$  は  $\delta_{\text{obs}}$  よりも低磁場側に,  $\delta_H$  は高磁場側に位置した.

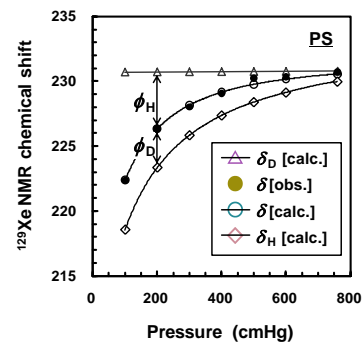


図4  $^{129}\text{Xe}$  NMR 化学シフト値の計算例(PS).

次に  $\delta(\text{S})_H$  値に着目する. この値はマイクロポイド内壁と Xe の相互作用のみによる化学シフト値であり, ミクロポイドの平均サイズ

に対応づけられる。得られた $\delta(S)_H$ 値から球状を仮定したマイクロポイドの平均サイズを見積もった(表 1)。結果を PALS 法による文献値と比較すると、概ね一致しており、 $^{129}\text{Xe}$  NMR 化学シフト値からマイクロポイドの平均サイズを評価し得ることがわかる。 $C_H$ 値が大きくなるほど、個々のマイクロポイドのサイズも大きくなる傾向が伺える。

本研究では以上の結果に加え、ポリマーブレンドにおける相溶化に伴う体積収縮とマイクロポイドのサイズとの関係や、Xe を吸着可能で且つ規則構造場を形成する高分子として、ポリ(4-メチル-1-ペンテン)の Form I 型結晶や、シジジオタクチックポリスチレンのメソフェーズ結晶構造、アルキル側鎖を有し層状構造を形成する液晶性全芳香族ポリエステルなどを対象に検討を行い、一応の成功を収められた。また、ゴム状高分子において、 $^{129}\text{Xe}$  NMR 化学シフト値から自由体積を定量的に評し得ることも確認された。さらに、化学シフト値以外のスペクトル情報として、ピーク線幅に着目し、これが吸着量に依存して変化する実験事実を、二元吸着モデルを基に定量解析したところ、拡散性を反映していると結論できた。線幅の変化と核スピンの緩和機構を様々な観測条件下で詳細に観察・検討した結果、拡散因子の分布が指摘できる場合があり、ガラス状態の高次構造に関する理解を一步深められる情報が NMR 法から得られる、という指摘が本研究によって初めて明らかにされた。

紙面の都合上以下の三つの検討結果について述べる。先ず一つめは、 $^{129}\text{Xe}$  NMR 法による高分子膜中の微空孔サイズ評価法の精度を確認するために、気体を吸着可能な結晶構造をもち、その結晶構造から吸着サイトのサイズが見積もれる高分子、ポリ(4-メチル-1-ペンテン) (PMP)を用いて検討した。PMP は 7/2 ヘリックス鎖が正方晶系に配列して結晶構造(図 5)をとるが、このとき 4 本のヘリッ

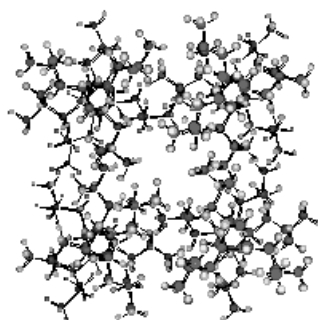


図 5 PMP 結晶のモデル図。4 本の 7/2 らせん形鎖の断面が描かれている。この図の中央部分にこの隙間へ小さな気体が吸着・拡散できる。

クス鎖で囲まれた隙間に約 4Å 程度の空間があり、実際に気体の分子サイズがこれ以下で

は結晶相でも拡散・透過でき、それを越えたものではできないことが確認されている。ファンデルワールス直径が 4.4Å の Xe は幸いこの PMP の結晶相に吸着可能であった。種々の結晶化度を有する PMP 膜を調製し、Xe を吸着させて NMR 測定を行った。実測の化学シフト値の吸着量依存データから $\delta(S)$ 値を求め、これを試料の結晶化度に対してプロットし、結晶化度 1.0 に補外して PMP 結晶相の $\delta(S)$ 値、約 227ppm を得た。この値からシリンダー形状を仮定して平均空孔サイズを見積もると、およそ 4.6Å となり、これは PMP の結晶構造と矛盾しない値である。

二つめの応用例として、相溶性ポリマーブレンドにおける相溶化に伴う体積収縮とマイクロポイドのサイズとの関係を  $^{129}\text{Xe}$  NMR 法で検討した結果を述べる。代表的な相溶性ポリマーブレンド系として、PPO/PS 系及び TMPC/PS 系を選び、種々のブレンド組成をもつ試料膜を調製して、25°C における密度及び Xe 吸着、 $^{129}\text{Xe}$  NMR 測定を行った。両ブレンド系とも全ての組成でガラス転移温度は室温よりずっと高い、即ち全試料膜は室温でガラス状態にある。これを反映し、得られた吸着等温線は何れも二元吸着モデルで説明可能な曲線を示した。算出された  $C_H$  値をブレンド組成に対してプロットすると、各ブレンド試料膜の値は単純な加成則で予想されるものよりも小さかった(一例として

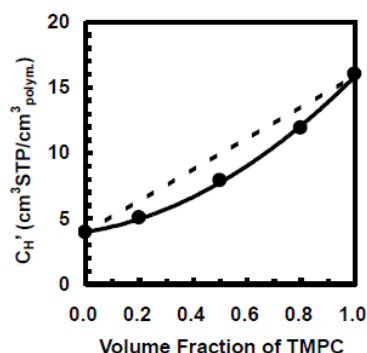


図 6 TMPC/PS 系ブレンド試料における  $C_H$  値のブレンド組成に対するプロット。破線は単純な加成則を示す。

図 6 に TMPC/PS 系の結果を示す)。密度測定の結果はこれと対応し、両ブレンド系の相溶化に伴う体積の収縮が確認された。 $^{129}\text{Xe}$  NMR 化学シフト値の圧力依存性から、上述と同様に $\delta(S)_H$ 値を決定した。 $\delta(S)_H$ 値を平均サイズに換算して一個のマイクロポイドの体積を算出し、ブレンド組成に対してプロットしたところ、これも単純な加成則から減少の方向へずれていた(一例として図 7 に TMPC/PS 系の結果を示す)。即ち、相溶化に伴う体積収縮の原因は、個々のマイクロポイドの収縮で説明される。

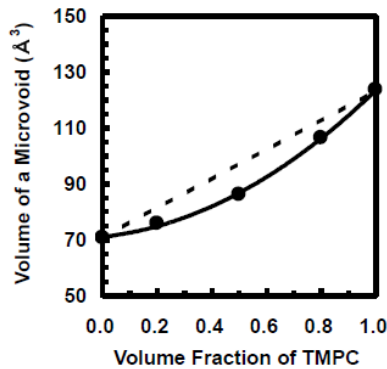


図7 TMPC/PS系ブレンド試料中のマイクロボイド1個の体積のブレンド組成に対するプロット。破線は単純な加成則を示す。

三つ目の研究成果紹介は、ゴム状高分子についてである。ゴム状態ではマイクロボイドが存在しない、即ち時間及び空間的に固定された微空孔がありえない系である。ここに存在する $^{129}\text{Xe}$ 核が示すNMR信号はガラス状高分子の場合とは異なる。試料として種々のアクリロニトリル(AN)含有率を有するアクリロニトリル-ブタジエン共重合体ゴム(NBR)を用い、検討を行った。各NBR試料膜のXe吸着等温線は原点を通る直線であり、ヘンリー則に従っている。この直線の傾き、つまり溶解度係数はAN含率の増加とともに低下した。各NBR試料膜に吸着したXeの $^{129}\text{Xe}$ NMR化学シフト値は吸着量の増加とともに僅かに且つ線形に低磁場シフトした。従って、ゴム状高分子における $\delta(S)$ 値は、吸着量0(=圧力0)へ直線外挿した値とした。溶解度係数並びに $\delta(S)$ 値は各試料膜の自由体積分率(FFV)と非常に良好な相関関係にあった(図

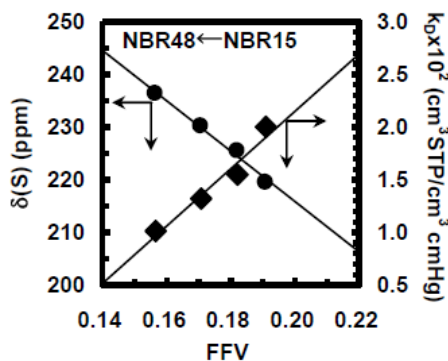


図8 NBR試料における $^{129}\text{Xe}$ NMR化学シフト値、 $\delta(S)$ (●)及びXe溶解度係数(◆)と自由体積分率、FFVの関係。

8). 以上の結果から、ゴム状高分子では、 $^{129}\text{Xe}$ NMR化学シフト値はその系の自由体積もしくは密度を知る良いパラメータの一つと結論付けられた。

以上、 $^{129}\text{Xe}$ NMR法が高分子膜の微細構造、とりわけ系内に存在する微空孔や自由体積

に関する情報を引き出し、拡散性の検討と併せて、最終的に気体輸送機構の解明に大いに貢献する手法であると結論できた。

なお、本研究の成果の一部は、2009年11月に岐阜大学で開催された第40回中部化学関係学協会支部連合秋季大会に招待講演として招へいされたのをはじめ、2010年1月に福井大学で行われた(社)高分子学会・北陸支部の講演会、同年12月に米国・ハワイ州ホノルル市で開催された国際会議、Pacifichem 2010 [環太平洋国際化学会議2010]でも招待講演を行った。特に、Pacifichem 2010で行った講演の内容は、アメリカ化学会(ACS)が発行予定の「the ACS Symposium Series volume titled "NMR Spectroscopy of Polymers: Innovative NMR Strategies for Complex Macromolecular Systems"」にショートレビューとして掲載が決定している。また、2009年7月に神戸市で開催された、The Fifth Conference of Aseanian Membrane Society (AMS5)において、当時博士前期課程1年に在籍していた、傘俊人君が発表した内容に対し、学生ポスター発表優秀賞が与えられた。

#### 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2件)

- ① H. Yoshimizu, Dependence of the Amount of Xe Sorption on the  $^{129}\text{Xe}$  NMR Chemical Shift in Glassy Polymers, the ACS Symposium Series volume titled "NMR Spectroscopy of Polymers: Innovative NMR Strategies for Complex Macromolecular Systems", 査読有, 2011, 印刷中
- ② 吉水広明, 小野晋, 水崎雅薫, 傘俊人, アルキル側鎖を有する液晶性全芳香族ポリエステル層状構造の磁場配向と気体輸送特性, 高分子論文集, 査読有, 66巻, 2009, 605-611

[学会発表] (計12件)

- ① 岡澤誠裕, 吉水広明, 異なる物理処理を施したPPO膜におけるNMR法を用いたガラス状態評価, 第59回高分子学会年次大会, 2010年5月26日, パシフィコ横浜
- ② 奥村祐生, 吉水広明, ポリ4-メチル-1-ペンテン結晶相における気体拡散特性, 第59回高分子討論会, 2010年9月15日, 北海道大学
- ③ 吉水広明, 岡澤誠裕, 奥村祐生, 傘俊人,

配向試料の各種 NMR 法による評価, 第 49 回 NMR 討論会, 2010 年 11 月 15 日, タワーホール船堀 (東京都)

- ④ 岡澤誠裕, 吉水広明, 様々な NMR 法を用いたガラス状態の高次構造及び気体拡散特性評価, 第 48 回高分子と水・分離に関する討論会, 2010 年 12 月 6 日, 東京工業大学
- ⑤ H. Yoshimizu,  $^{129}\text{Xe}$  NMR of polymers, Pacificchem 2010 [環太平洋国際化学会議 2010], 2010 年 12 月 20 日, ホノルル市 (米国・ハワイ州)
- ⑥ T. Karakasa, H. Yoshimizu, Characterizations of magnetically oriented the layer structure of liquid crystalline aromatic polyester with n-alkyl side chains and its gas diffusion properties, The Fifth Conference of Aseanian Membrane Society (AMS5), 2009 年 7 月 13 日, 神戸ポートピアホテル
- ⑦ 鶴永実希・吉水広明, メゾフェイズ結晶を有するシンジオタクチックポリスチレン膜の気体輸送特性とその温度依存性, 第 58 回高分子討論会, 2009 年 9 月 16 日, 熊本大学
- ⑧ 吉水広明, NMR でみる高分子の気体輸送特性, 第 40 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2009 年 11 月 7 日, 岐阜大学
- ⑨ 吉水広明, 岡澤誠裕, 奥村祐生, 傘俊人, 高分子材料中における気体拡散挙動の NMR 法による観察, 第 48 回 NMR 討論会, 2009 年 11 月 10 日, 九州大学
- ⑩ 鶴永実希, 吉水広明, PMMA の  $^{129}\text{Xe}$  NMR と収着・拡散特性, 第 57 回高分子討論会, 2008 年 9 月 24 日, 大阪市立大学
- ⑪ 吉水広明, 藤原弘文, 奥村佑生, ポリ 4-メチル-1-ペンテンの結晶相の気体輸送特性と NMR, 第 47 回 NMR 討論会, 2008 年 11 月 14 日, 筑波大学
- ⑫ 吉水広明, 神野哲史, 黒木重樹, 松川真吾, 高分子中における気体拡散挙動の NMR 法による評価, 第 46 回高分子と水に関する討論会, 2008 年 12 月 5 日, 東京工業大学

[図書] (計 1 件)

- ① 朝倉哲郎・吉水広明 他 38 名, コロナ社, 広がる NMR の世界 —40 人の研究者からの熱いメッセージ—, 2011, 182 (14-17)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

吉水 広明 (YOSHIMIZU HIROAKI)

名古屋工業大学・大学院工学研究科・准教授  
研究者番号：10240350

### (2) 研究分担者

なし ( )

研究者番号：

### (3) 連携研究者

なし ( )

研究者番号：