

| | |
|--------------|---|
| Title | 担体構造の多面的定量と多変量解析を基盤とした不均一系触媒の構造性能相関の解明 |
| Author(s) | 寺野, 稔 |
| Citation | 科学研究費助成事業研究成果報告書: 1-6 |
| Issue Date | 2016-06-06 |
| Type | Research Paper |
| Text version | publisher |
| URL | http://hdl.handle.net/10119/13695 |
| Rights | |
| Description | 基盤研究(C) (一般), 研究期間: 2013 ~ 2015, 課題番号: 25420826, 研究者番号: 90251975, 研究分野: プロセス・化学工学 |

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 6 日現在

機関番号：13302

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420826

研究課題名(和文)担体構造の多面的定量と多変量解析を基盤とした不均一系触媒の構造性能相関の解明

研究課題名(英文)Elucidation of structure-performance relationship in heterogeneous Ziegler-Natta catalysts based on multilateral characterization of support architectures and multivariate analyses

研究代表者

寺野 稔(Terano, Minoru)

北陸先端科学技術大学院大学・マテリアルサイエンス研究科・教授

研究者番号：90251975

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：階層構造と化学組成の設計は不均一系触媒の多機能性を実現する鍵因子である。一方、機能性を求めた触媒構造の複雑化は、構造性能相関の解明を著しく困難にする。本研究では、工業的なオレフィン重合の大部分を担うZiegler-Natta触媒を例にとり、触媒構造の多面的な定量化と多変量解析を組み合わせることで、多機能触媒の構造性能相関の系統的な解明を試みた。Ziegler-Natta触媒の構造制御法と系統的な定量法を提案した。遺伝的アルゴリズムを併用した重回帰分析によって、複雑な不均一系触媒の構造性能相関をモデル化する方法論を確立しその有効性を実証することに成功した。

研究成果の概要(英文)：Structural hierarchy over multi-length scales and combination of different chemical entities are key issues to realize multifunctionality in heterogeneous catalysts. On the other hands, sophisticated multifunctionality invites complication in catalyst structures, which makes it extremely challenging to elucidate structure-performance relationships in catalysis. In this study, we have aimed at comprehensive elucidation of structure-performance relationships in heterogeneous Ziegler-Natta olefin polymerization. We proposed synthetic methods to control catalyst structures and a series of characterization and analytical methods to quantify catalyst structures. Based on multiple regression analyses combined with a genetic algorithm, we finally succeeded in statistically modeling the structure-performance relationships.

研究分野：プロセス・化学工学

キーワード：触媒機能解析 多変量解析 オレフィン重合 Ziegler-Natta触媒

1. 研究開始当初の背景

物質の構造性能相関 (structure-performance relationship, SPR) の解明は機能性材料設計における究極目標の一つである。不均一系触媒において、構造とは触媒活性点の構造と触媒担体の構造の二つを指し、両者は協奏的あるいは拮抗的に触媒性能に影響することが知られている。これまで不均一系触媒に関する SPR の解明は少なからず試みられてきたが、ほとんどの成功は、非多孔性担体や規則性多孔体といった単純な構造を有する系や化学組成等の単一の構造因子が性能を支配するような単純な触媒系で達成されたものであり、複雑な階層構造を有し、複数の構造因子の相互作用を通して多機能性を実現するような高度に設計された触媒系において、定量的な SPR が確立された例はほぼ皆無である。

不均一系 Ziegler-Natta 触媒はポリオレフィン生産の中核を担う工業触媒であり、発見以降産学で盛んな研究開発が行われてきた。Ziegler-Natta 触媒における活性点構造と性能の関係は、活性点構造がポリマーの一次構造に直接影響することもあり、比較的理解が進んでいる。一方で、 $MgCl_2$ 担体の構造は重合活性やその経時変化、共重合性といった性能に影響することが経験的に知られてきたが、担体の表面積や孔構造に関する SPR についてはほとんど明らかにされていない。これは以下に述べられる二つの問題に起因する。

- Ziegler-Natta 触媒の触媒粒子は $MgCl_2$ の一次粒子が高次に凝集することで形成されており、マクロからミクロに渡る不規則かつ不均一な細孔を含有する極めて複雑な階層構造を有している。さらに、担体の階層構造が反応温度や基質量等の調製条件と単純な相関を有さず、系統的な構造制御が困難である。これらの理由から担体構造の特徴を少数の構造因子によって定量的に描写することが不可能である。一方、 $MgCl_2$ 担体の複雑な階層構造はポリマー生成に伴う段階的な粒子フラグメンテーションにつながるため工業的に必須とされており、特殊な調製法を用いて担体構造を単純化するモデル的な研究は直接的な解決にならない。
- Ziegler-Natta 触媒の性能 (活性挙動や重合選択性) が表面積や細孔容積といった構造因子と単純な相関を有さないという事実が、SPR に関して長年の研究で得られた唯一の成果といっても過言ではない。すなわち、触媒性能は複数の構造因子の複雑な相互作用の結果として決まると考えられるので、一つの構造因子 (x 軸) と性能 (y 軸) の相関を一元的にプロットする従来の方法論では有意な相関を見出すことが極めて困難である。

2. 研究の目的

本研究の目的は、触媒担体構造の精密設計、

一連の同定法を用いた担体構造の多面的定量化、ならびに多変量解析に基づくデータ解析を柱として、Ziegler-Natta 触媒の SPR の系統的な解明を実現することである。

3. 研究の方法

(1) サンプル調製

球状 $Mg(OEt)_2$ 粒子の調製及びその触媒化は既報[1]に従った。攪拌翼を備えたジャケット付ガラス製リアクターに、窒素下で開始剤・無水エタノールを充填し、攪拌・昇温後、反応基質である Mg 粒子と無水エタノールを添加した。水素の発生を確認した後、10 min ごとに反応基質を反復的に投入し、2 h の熟成、洗浄を経て $Mg(OEt)_2$ 粒子を得た。本研究では、開始剤の種類や量、 $Mg/EtOH$ 比、攪拌速度といった基礎的な条件だけでなく、エタノール中に微量の他アルコールを混入することで様々な構造を有する $Mg(OEt)_2$ 粒子を調製した。得られた $Mg(OEt)_2$ 粒子を、内部ドナーとしてのフタル酸ブチルの存在下、過剰の $TiCl_4$ で加熱処理することで触媒化した。触媒の担体構造は巨視的には $Mg(OEt)_2$ 粒子の構造を模倣するため、異なる粒子構造を有する $Mg(OEt)_2$ 粒子を同一の方法で触媒化することで、活性点構造を変えることなく様々な担体構造を有する触媒を得ることが可能となる。

(2) 重合性能評価

攪拌翼を備えたオートクレーブに脱水ヘプタンを充填後、トリエチルアルミニウム (10 mmol/L)、触媒を加え、50、0.5 MPa でエチレン、及び、プロピレンの単独重合を実施した。プロピレン重合時には外部ドナーとしてシクロヘキシルメチルジメトキシシランを添加した。さらに、上記に 1.5 mol/L の 1-ヘキセンを加えた共重合も実施した。得られたポリマーの重量から活性を算出した。また、1-ヘキセンの取込に伴う分岐量を ^{13}C NMR により決定した。詳細は[2]を参照されたい。

(3) 触媒分析

不均一系 Ziegler-Natta 触媒はマルチスケールに渡る不規則な階層構造を有し、複数の構造因子が同時に性能に影響する可能性が高い。本研究では、表 1 に示される一連の分析方法と構造因子を提案し、触媒構造を可能な限り多面的に定量化した。

触媒の粒度分布の分析には、走査型電子顕微鏡 (SEM) 及び、湿式の光散乱法 (LS) を用いた。SEM では、サンプル毎に 500-1000 個の粒子を解析することで数ベースの粒度分布と粒子形態を取得した。一方、LS では体積ベースの粒度分布が得られるため、SEM と LS の併用は粒度分布が広いサンプルに対して有効である。

細孔容積分布の分析には、窒素吸着、及び、水銀圧入法を用いた。前者はミクロ・メソ孔

(< 2 nm, 2-50 nm)、後者はマクロ孔 (> 50 nm) に関する細孔容積分布を与えるため、併用によって完全な細孔容積分布が求まる。ミクロ孔容積は式(1)を用いて算出した[2]。

$$V_{\text{micro}} = V_{0.4} \times \frac{V_{\text{liquid}}}{V_{\text{gas}}} - \int_2^{50} \frac{2}{D} \cdot \frac{V_{\text{meso}}(D)}{dD} dD \quad (1)$$

$p/p_0 = 0.4$ における窒素吸着量 ($V_{0.4}$) がミクロ孔への充填とそれ以外の表面への多層吸着に起因することを鑑み、 $V_{0.4}$ からメソ孔表面分の多層吸着の寄与 (推定 2 nm 厚) を差し引くことで、ミクロ孔容積を近似した。メソ孔に関する容積分布は、Innes 法を用いて決定した。水銀圧入曲線の解析には Washburn-Laplace を用いた。圧入曲線の上限圧力に対応する細孔径の下限は 7 nm である。一方、細孔径の上限は、粒子間空隙との分離という観点から 200 nm に設定した。

触媒中の Ti (活性成分) 及び、フタル酸ブチル (ドナー) の含量は、触媒を酸で溶解させた後、それぞれ紫外可視分光、赤外分光によって決定した。

表1 触媒の担体構造分析[2]

| 分析方法 | 分析対象 | 構造因子 ^{a,b} |
|----------|------------------|--------------------------------------|
| 走査型電子顕微鏡 | 粒度分布 | $D_{10}, D_{50}, D_{90}, \text{RSF}$ |
| | 粒子形態 | circularity |
| 光散乱 | 粒度分布 | $D_{10}, D_{50}, D_{90}, \text{RSF}$ |
| 窒素吸着 | 細孔容積分布 (ミクロ・メソ孔) | $V_{<2}, V_{2-50}, \text{etc.}$ |
| 水銀圧入 | 細孔容積分布 (メソ・マクロ孔) | $V_{7-50}, V_{50-200}, \text{etc.}$ |
| 化学分析 | 化学組成 | Ti content, donor content |

^a $D_{10,50,90}$ はそれぞれ累積分布で 10, 50, 90% の粒子径に該当する。粒度分布 (RSF)、円形度 (circularity) はそれぞれ $(D_{90}-D_{10})/D_{50}$ 、 4π 粒子の面積 / (粒子の周長)² で定義される。

^b V_{x-y} は x nm から y nm の径を有する細孔の総容積を意味する。x, y の区分方法によって、表に明示されたもの以外にも構造因子を定義できる (例えば V_{10-50} など)。

(4) 構造性能相関分析

一連の分析から得られた構造因子を説明変数として、目的変数としての触媒性能を記述する回帰モデルの導出が本研究の目的の一つである。回帰分析の前提として、回帰式に含まれる説明変数の数に対してサンプル数を指数関数的に増やす必要がある。しかし、指数関数的なサンプルの追加は現実的に不可能であり、また、構造性能相関が不明である以上、特定の説明変数を経験的に絞り込むことも望ましくない。そこで、本研究では、線形重回帰分析において、予め指定された数の説明変数の最適組み合わせを遺伝的アル

ゴリズムによって決定する方法を採用した。評価関数には Friedman の lack-of-fit エラー測定を用いた。全ての説明・目的変数は事前にそれぞれ標準化した上で用いた。

4. 研究成果

(1) サンプル調製と分析

$\text{Mg}(\text{OEt})_2$ の調製条件を通して担体構造の異なる触媒を計 39 サンプル調製し、一連の分析・性能試験を実施した。紙面の都合から大量のデータを列挙するのではなく、代表例を中心に触媒構造の特徴とその制御方法を説明することとした。

図1は、 $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ の調製に異なる粒子形状の Mg 原料を使用し得られた触媒の SEM 像である。Mg1, 3 のような板状の Mg 原料を用いることで剪断力が増大し、凝集成長により形成される粒子の真球度や粒度分布が改善する。一方、真球状の Mg 原料を用いた場合、歪で粒径の大きな粒子が得られる。表2に SEM 像の解析結果をまとめた。再現実験の結果より調製及び分析の定量性の高さが見て取れる。データの定量性は多変量解析の精度に直結する。全ての調製・分析・性能試験において、同レベルの精度を達成する実験方法の確立に配慮した。

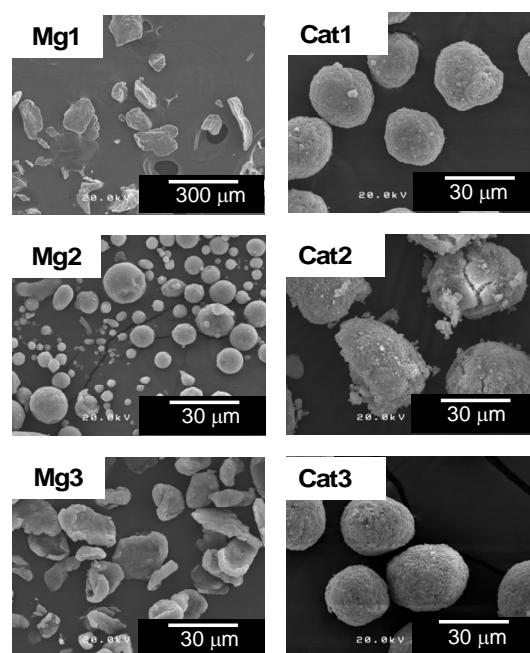


図1 原料 Mg の触媒粒子構造への影響

表2 触媒の粒度分布・粒子形態の定量

| サンプル | D_{50} [nm] | RSF | Circularity |
|---------------------|---------------|-------|-------------|
| Cat1 | 25.6 | 0.343 | 0.835 |
| Cat2 | 37.6 | 1.15 | 0.740 |
| Cat3 | 30.9 | 0.490 | 0.896 |
| Cat3-2 ^a | 34.7 | 0.457 | 0.882 |

^a 再現確認用に Cat3 と同条件で合成

図2に触媒の典型的な窒素吸着・脱離等温線を示す。吸着等温線及びヒステリシスは、それぞれIUPACのII型・H3型に比定される。すなわち、 $Mg(OEt)_2$ から調製したZiegler-Natta触媒は、概して比較的少量のマクロ孔と不均一なスリット状メソ孔を有する。一方、 s プロット法に基づく分析から、ミクロ孔の存在も示される[3]。窒素吸着等温線と水銀圧入曲線の分析結果を併せることで完全な細孔容積分布を求めた(図3)。いずれのサンプルも2 nm以下のミクロ孔と100-200 nmのマクロ孔に極大の容量を示す。マクロ孔容積は $Mg(OEt)_2$ の調製条件に応じて比較的敏感に変化する(コンパクトな粒子ほど容積が小さくなる)が、ミクロ孔容積はサンプル間でほとんど変化しなかった。これはそれぞれの細孔の成因の違いに起因する。すなわち、マクロ孔は構造単位の高次凝集における粒子内間隙として、ミクロ孔は $Mg(OEt)_2$ から $MgCl_2$ への化学変換に伴う体積収縮の結果として形成される[4]。

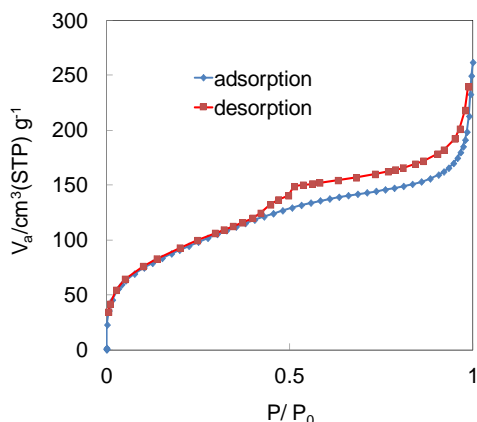


図2 触媒の窒素吸着・脱離等温線

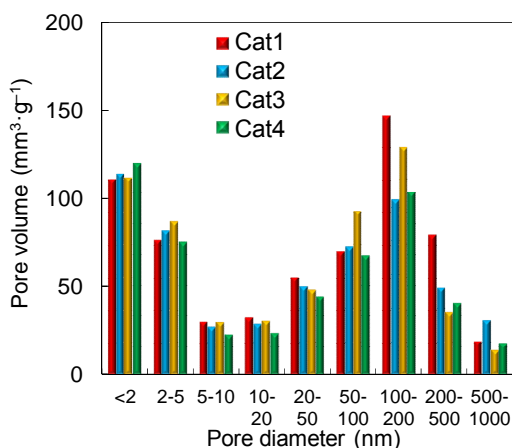


図3 触媒の細孔容積分布

$Mg(OEt)_2$ の結晶構造を通してミクロ孔容積を制御する方法を独自に確立した。具体的には、 $Mg(OEt)_2$ の調製時に一定量以上の分岐アルコールをエタノールに混入する。図4は、イソプロパノールを1-9 mol%混入させた $Mg(OEt)_2$ から調製した触媒の細孔容積分布で

ある。イソプロパノールは、混入モル比に比例して $Mg(OEt)_2$ に取り込まれ、5 mol%を境にしてその結晶構造を大きく変化させることが明らかとなった。その結果、触媒のメソ・マクロ孔容積が減少し、ミクロ孔容積が著しく増加した。

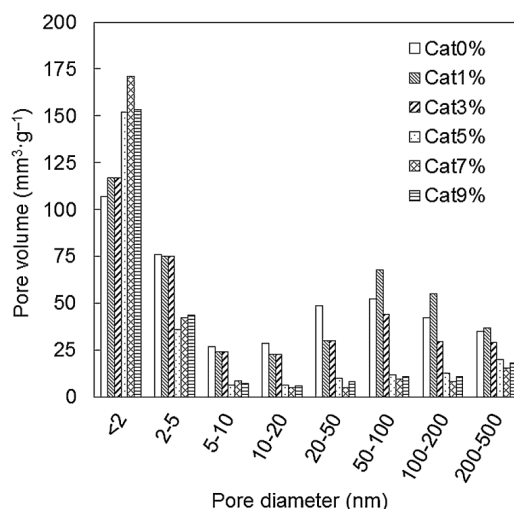


図4 イソプロパノールを1-9 mol%混入させた $Mg(OEt)_2$ から調製した触媒の細孔容積分布[4]

上述のような流れに沿って、 $Mg(OEt)_2$ の調製条件を通して触媒構造の異なる計39サンプルを調製し、その構造と重合性能の定量化を完了した。

(2) 構造性能相関

調製した39サンプルの構造因子と重合性能の相関を重回帰分析によって求め、構造性能相関の解明を試みた。構造因子の組み合わせ最適化には遺伝的アルゴリズムを用いた。構造因子の中には、例えば D_{10} と D_{50} 、 V_{2-50} と V_{2-10} 等、共線性を示す因子も多く存在するため、互いに似通ったスコアを示す回帰式が複数得られてしまう。そこで本研究では、重回帰分析に用いる説明因子の項数を変化させ、項数の増加に伴って系統的なスコア改善を示す回帰式を抽出した。ここでは、エチレンの共重合における1-ヘキセンの取込効率を例にとって結果を説明する。

表3に、項数毎に得られた代表的な回帰式をまとめた。項数の増加による寄与率の向上は自明であるが、1項での寄与率の低さが問題の多変数性を示唆している(触媒性能が単一の構造因子では決まらない)。また、回帰式の内容が2項以前と3項以降で大きく異なることも重要である。3項以降では、式に現れる構造因子とその係数が、寄与率の向上を伴い系統的に変化するのに対して、2項以前ではこのような系統性は見られない。5項以降の追加が寄与率の改善に大きく貢献しないことも合わせて考えると、1-ヘキセンの取込効率の説明には4個の構造因子が最適と言える。

表3 重回帰分析における項数の影響(エチレン共重合における1-ヘキセンの取込効率)

| 項数 | 回帰式 | R ² | R ² _{CV} ^a |
|----|---|----------------|---|
| 1 | + 0.59D ₉₀ (SEM) | 0.35 | 0.31 |
| 2 | + 0.50 D ₉₀ (SEM) - 0.47 Ti cont. | 0.56 | 0.49 |
| 3 | + 0.68 D ₁₀ (SEM) + 0.49 RSF (SEM) - 0.40 V ₂₀₋₅₀ | 0.61 | 0.49 |
| 4 | + 0.61 D ₁₀ (SEM) + 0.44 RSF (SEM) + 0.37 V ₂₋₅ - 0.40 V ₂₋₅₀ | 0.69 | 0.59 |
| 5 | + 0.61 D ₁₀ (SEM) + 0.40 RSF (SEM) + 0.23 V _{<2} + 0.39 V ₂₋₅ - 0.25 V ₂₋₅₀ | 0.71 | 0.61 |

^a One-leave-out 法に基づく交差検証

表4にサンプル選択方法毎の重回帰分析の結果をまとめた。サンプル数が不十分な場合(サンプル数15)、R² >> R²_{CV}から過学習は明らかである。一方、外れ値となるサンプルを除くことで、寄与率・予測力が大きく向上する。このような外れ値は、明らかに他と大きく異なる構造を有するサンプルだけでなく、分析や性能試験の誤差から生じるものと推測される。図5に最終的に得られた回帰式によるプロットを示す。同図は、多面的な分析と多変量解析の併用によって、複雑な不均一系触媒の構造性能相関をモデル化する方法論の有効性を実証している。

表4 重回帰分析におけるサンプル選択の影響(エチレン共重合における1-ヘキセンの取込効率)

| サンプル数 | 回帰式 ^a | R ² | R ² _{CV} ^a |
|-----------------|---|----------------|---|
| 15 ^b | + 0.76 D ₁₀ (SEM) + 0.37 V _{<2} + 1.40 V ₅₋₁₀ - 1.20 V ₂₋₅₀ | 0.70 | 0.25 |
| 39 ^c | + 0.32 D ₁₀ (SEM) + 0.31 D ₉₀ (SEM) - 0.31 Ti cont. - 0.43 V ₁₀₋₂₀ | 0.61 | 0.50 |
| 32 ^d | + 0.61 D ₁₀ (SEM) + 0.44 RSF (SEM) + 0.37 V ₂₋₅ - 0.40 V ₂₋₅₀ | 0.69 | 0.59 |

^a 項数を4に設定; ^b 15サンプルを無作為に選択; ^c 全サンプルを使用; ^d 外れ値の除去後

上記のような手順を経て、各性能に対して最善の回帰式を導出した。紙面の都合により詳細は割愛するが、概ね以下のような結論が得られた。重合活性は、触媒の化学組成と細孔構造のバランスによって決定され、エチレンの場合、Tiリッチかつ多孔性の触媒が、プロピレンの場合、ドナーリッチでコンパクトな触媒が高い活性を示す傾向にある。一方、1-ヘキセンの取込効率は、主に粒子構造に依存する。特定領域の細孔容積が小さくなる

ほど、エチレンやプロピレンと比較した1-ヘキセンの反応性・拡散の低さを補償することが可能となり、取込効率が向上する。

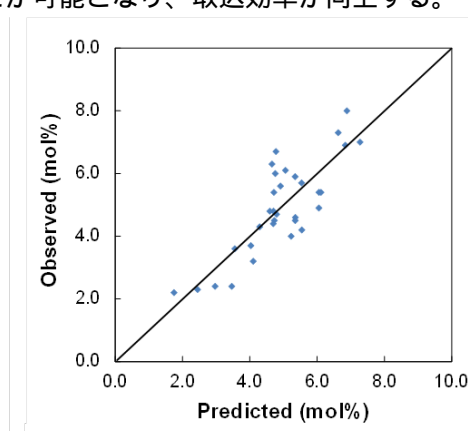


図5 1-ヘキセンの取込効率に関する最善の回帰モデル

本研究の成果によって、多面的な構造分析と多変量解析による方法論が、不均一系触媒の構造性能相関解明に非常に有効であることが実証された。方法論の実践には十分なサンプル数が不可欠であり、将来的にハイスループット実験やデータ科学との共同が有望視される。

- [1] 寺野 稔, 村井 厚, 井上 益男, 三好 勝芳, 特開 1996-225611 号
- [2] T. Taniike, T. Funako, M. Terano, J. Catal., 311, 33-40, 2014
- [3] T. Taniike, P. Chamingkwan, V. Q. Thang, T. Funako, M. Terano, Appl. Catal. A: Gen., 437-438, 24-27, 2012
- [4] T. Funako, P. Chamingkwan, T. Taniike, M. Terano, Macromol. React. Eng., 9, 325-332, 2015

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4件)

- Goond Hongmanee, Patchanee Chamingkwan, Toshiaki Taniike, Minoru Terano, Probing into Morphology Evolution of Magnesium Ethoxide Particles as Precursor of Ziegler-Natta Catalysts, Polyolefins Journal, 査読有, 3, 47-57, 2015
- Toshiki Funako, Patchanee Chamingkwan, Toshiaki Taniike, Minoru Terano, Alternation of Pore Architecture of Ziegler-Natta Catalysts through Modification of Magnesium Ethoxide, Macromolecular Reaction Engineering, 査読有, 9, 325-332, 2015
- Toshiki Funako, Patchanee Chamingkwan, Toshiaki Taniike,

Minoru Terano, Addition of second alcohol in magnesium ethoxide synthesis as a way to vary the pore architecture of Ziegler-Natta catalysts, Polyolefins Journal, 査読有, 2, 65-71, 2015
Toshiaki Taniike, Toshiki Funako, Minoru Terano, Multilateral Characterization for Industrial Ziegler-Natta Catalysts toward Elucidation of Structure-Performance Relationship, Journal of Catalysis, 査読有, 311, 33-40, 2014

[学会発表](計11件)

Goond Hongmanee、Patchanee Chammingkwan、谷池 俊明、寺野 稔、Effects of magnesium source on the shape and structure of magnesium ethoxide particle、マテリアルライフ学会 第20回春季研究発表会、2016.2.29、東京都中小企業振興公社(東京都千代田区)

Goond Hongmanee, Toshiki Funako, Toshiaki Taniike, Minoru Terano, Control of particle external and internal morphology for Mg(OEt)₂-based Ziegler-Natta catalyst, Catalytic Olefin Polymerization & High Performance Polyolefins, 2014.10.23, Shanghai (China)

舟子 俊幹、谷池 俊明、寺野 稔、Ziegler-Natta 触媒の構造性能相関解明への統計学アプローチ、第4回CSJ化学フェスタ、2014.10.16、タワーホール船堀(東京都江戸川区)

谷池 俊明、舟子 俊幹、寺野 稔、多変量解析を用いた Ziegler-Natta 触媒の構造性能相関解明、第114回触媒討論会、2014.9.27、広島大学東広島キャンパス(広島県広島市)

舟子 俊幹、谷池 俊明、寺野 稔、多変量解析による不均一 Ziegler-Natta 触媒の構造と性能の相関解明、第63回高分子討論会、2014.9.26、長崎大学文教キャンパス(長崎県長崎市)

舟子 俊幹、谷池 俊明、寺野 稔、Ziegler-Natta 触媒の粒子構造分析と構造性能相関解明への統計学的アプローチ、第63回高分子学会年次大会、2014.5.29、名古屋国際会議場(愛知県名古屋市)

Takayuki Moroyose, Toshiaki Taniike, Minoru Terano, Structural and Chemical Changes of Mg(OEt)₂ during Preparation of Ziegler-Natta Catalyst, International Symposium for Green-Innovation Polymers, 2014.3.6, 近江町交流プラザ(石川県金沢市)

諸寄 卓之、谷池 俊明、寺野 稔、結晶構

造解析と化学組成分析を主としたマグネシウムジエトキシド系 Ziegler-Natta 触媒の形成過程の検討、第43回石油・石油化学討論会、2013.11.14、北九州国際会議場(福岡県北九州市)

Takayuki Moroyose, Toshiaki Taniike, Minoru Terano, Structural and Chemical Changes of Mg(OEt)₂ during Preparation of Ziegler-Natta Catalyst, Asian Polyolefin Workshop 2013, 2013.10.16, Beijing (China)

Toshiaki Taniike, Toshiki Funako, Minoru Terano, Multivariate Analysis of Structure-Performance Relationship in Heterogeneous Ziegler-Natta Olefin Polymerization, 5th International Conference on the Reaction Engineering of Polyolefins, 2013.9.2, Ferrara (Italy)

舟子 俊幹、谷池 俊明、寺野 稔、粒子状マグネシウムアルコキシドの組成が Ziegler-Natta 触媒構造に及ぼす影響、第62回高分子学会年次大会、2013.5.31、京都国際会館(京都府京都市)

[その他]

ホームページ等

https://www.jaist.ac.jp/profiles/info.php?profile_id=93

6. 研究組織

(1) 研究代表者

寺野 稔 (TERANO MINORU)

北陸先端科学技術大学院大学・マテリアルサイエンス研究科・教授

研究者番号: 90251975

(2) 研究分担者

谷池 俊明 (TANIIKE TOSHIAKI)

北陸先端科学技術大学院大学・マテリアルサイエンス研究科・准教授

研究者番号: 50447687

(3) 連携研究者

()

研究者番号: