

「環境保全のためのナノ構造制御触媒と新材料の創製」

平成 14 年度採択研究代表者

奥原 敏夫

(北海道大学大学院 地球環境科学研究所 教授)

「グリーン化学合成のための酸化物クラスター高機能触媒の開拓」

1. 研究実施の概要

(酸触媒グループ)

分子設計が可能な金属酸化物クラスターや金属クラスターを触媒材料にして、廃棄物を出さない「先進的グリーン化学合成プロセス」の創成と「硝酸汚染地下水の無害化技術の実現」を目指している。

[先進的グリーン化学合成プロセス]

環境負荷の大きい液酸を使ったプロセスを放逐する、固体酸触媒による先進的グリーン化学プロセスの開発を目的として研究を進めている。金属酸化物クラスターのヘテロポリ酸に着目し、原子レベルでの基本ユニットの分子設計、基本ユニットの 3 次元集積(ナノ構造)制御、ナノ構造体表面やナノ細孔内の反応場の制御による高機能触媒の開発を目指している。本年度は、酸強度の大幅な増大が見込まれる、中心元素が S^{6+} の Dawson 型ヘテロポリ酸の合成に成功し、それが実際に強酸性を有することを確認した。また、形状選択反応への展開が期待される水中固体酸 $CS_{2.5}H_{1.5}SiW_{12}O_{40}$ を合成した。さらに、ファインケミカルズ合成の優れた触媒の薄層ヘテロポリ酸の最外表面酸性質を評価できるベンゾニトリル昇温脱離法を開発し、薄層ヘテロポリ酸の酸性質と触媒性能との関連を明らかにした。

[硝酸汚染地下水の無害化技術]

アルカリ条件下で硝酸(NO_3^-)を亜硝酸(NO_2^-)へと高選択的に還元する Pd-Cu ナノクラスター触媒と、 NO_2^- を N_2 へと高選択的に還元する Pd/ β -ゼオライトを見いだした。さらにこれら 2 つを触媒とした 2 段階プロセスを開発し、硝酸汚染地下水をほぼ基準を満たすレベルにまで浄化できることを実証した。

また 1 段階プロセスによる硝酸イオンの還元反応に対して、Cu-Pd をモルデナイトおよび β ゼオライトに担持した触媒が、副生 NH_3 が低い優れた特性をもつことを見いだした。ゼオライト外表面に粒子径の揃った Cu-Pd ナノ微粒子が生成し、これが優れた触媒特性の発現すると推定した。Cu-Pd/活性炭の表面に撥水化を施すと、低水素分圧でも高活性を示し、かつ水素を無駄無く利用できることを確かめた。

(酸化触媒グループ)

分子状酸素及び過酸化水素を酸化剤とする高効率な環境調和型炭化水素選択酸化反応プロセスの開発を目的として研究を進めている。本研究では、金属酸化物クラスターや酵素といったナノ（あるいはサブナノ）サイズを有する分子触媒が、温和な条件での高効率な酸化触媒として機能する際の反応機構を解明し、さらにこれらを高次機能化することで、低環境負荷型酸化反応プロセスへと発展させることを目指している。

「環境調和型選択酸化触媒（東京大学）」グループは、予め分子性金属酸化物クラスター（ポリオキシメタレート）における触媒活性点構造を原子レベルで制御した上で、それらを3次元空間に規則的に配列すること（サブナノ領域からナノスケールまでの構造制御）により、活性点の近傍に酸素活性化及び基質酸化のための反応場となる微小空間を構築した新規固体酸化触媒の開発を行い、最終的には“生体反応の模倣を超越した”人工触媒の構築を目指した研究を行っている。さらに反応場微小空間の親水性・疎水性は構成要素に応じて制御することが可能であることから、その吸着・分離特性を活用した環境材料の開発をも視野に入れて新規なボトムアップ型機能性ナノ構造固体の開発を行っている。現在までに過酸化水素を酸化剤とするオレフィンエポキシ化に高活性・高過酸化水素有効利用率・高選択性を示すタングステンやバナジウム多核活性点を有する無機分子触媒、両親媒的な性質を有する多孔体、分子状酸素を酸化剤とするアルコール類の高効率選択酸化触媒等の開発に成功している。

「メタン水酸化酵素(東京工業大学)」グループは、メタンからメタノールへの部分酸化を触媒するメタン水酸化酵素（メタンモノオキシゲナーゼ）について、生物工学的見地から反応機構の解明を行うことで酵素を超越した人工触媒設計の要件となる知見を得ることを目的とした研究を行っている。これまでに膜結合型酵素について活性を保持した状態での単離・精製に成功し、分光学的手法を駆使した活性点構造の解明および化学的手法による電子伝達経路および触媒反応機構の解明が進行中である。さらに酵素の特性を活かした低環境負荷型メタノール製造プロセスへの発展性についても検討しており、メタン資化細菌が保有する逐次酸化酵素の活性を選択的に阻害することにより、菌体を用いた連続的なメタノール製造が可能であることを明らかにしている。

2. 研究実施内容

(酸触媒グループ)

1) 先進的グリーン化学プロセスの創成

環境負荷の大きい液酸を使った化学プロセスを放逐する、固体酸触媒による先進的グリーン化学プロセスの開発を目的として研究を進めている。本研究では、金属酸化物クラスターのヘテロポリ酸に着目し、原子レベルでの基本ユニットの分子設計、基本ユニットの3次元集積(ナノ構造)制御、ナノ構造体表面やナノ細孔内の反応場の制御による高機能触媒の開発を目指している。

[1] 基本ユニットの分子設計

ヘテロポリ酸の中心元素の酸化数を変えることによって、酸強度が規則的に増大する経験則をもとに、酸強度の大幅な増大が見込まれる、中心元素が S^{6+} のヘテロポリ酸の合成を検討した。これが合成できれば、より高難度な反応やマイルドな条件で機能する新しい触媒材料として期待できる。また、この新しい基本ユニットをベースとして、その 3 次元集積体などへの展開も可能である。

本年度は合成条件を詳細に検討し、Dawson 型 $H_4S_2W_{18}O_{62}$ の合成に成功した。この $H_4S_2W_{18}O_{62}$ は、少なくとも 350 °C 程度の耐熱性をもち、また空気中や水中でも安定であった。アンモニア微分吸着熱測定により、強酸性を有することを確認した。

[2] 12-タングステイ酸セシウム塩 ($CS_{2.5}H_{1.5}SiW_{12}O_{40}$) ナノ微粒子水中固体酸

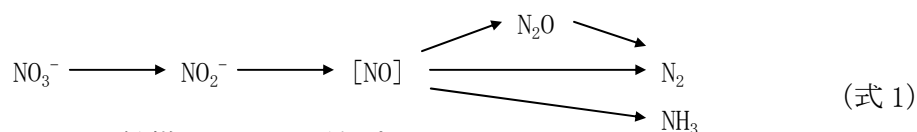
12-タングステイ酸セシウム酸性塩を合成しその構造と水中固体酸触媒特性を調べた。マイクロ孔とメソ孔のバイモダル細孔構造を持つ 12-タングストリン酸セシウム酸性塩 ($CS_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$) とは異なり、12-タングステイ酸セシウム酸性塩 ($CS_{2.5}H_{1.5}SiW_{12}O_{40}$) はマイクロ孔のみを有していた。 $CS_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ は、多量の水存在下での酢酸エチル加水分解および α -ピネン水和反応の両方に活性を示した。一方、 $CS_{2.5}H_{1.5}SiW_{12}O_{40}$ は酢酸エチル加水分解には $CS_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ と同等の活性を示したが、 α -ピネン水和反応にはほとんど活性を示さなかった。細孔径分布がシャープな $CS_{2.5}H_{1.5}SiW_{12}O_{40}$ のマイクロ孔による、形状選択性が発現したと推測した。

[3] ヘテロポリ酸最外表面酸性の定量解析

薄層ヘテロポリ酸触媒およびそれを貴金属で修飾した二元機能触媒は、 α -テトラロン合成、ジペンタエリスリトール合成およびアルカン骨格異性化によるクリーンガソリン合成の優れた触媒であるが、その酸性質と触媒機能との関係は良く理解されていなかった。通常、酸測定には、アンモニアやピリジンをプローブとした方法が頻用されるが、これらの塩基はヘテロポリ酸の内部に拡散し反応するため、反応に直接関与する触媒最外表面の酸性質のみを反映しない。アンモニアやピリジンよりも分子サイズが大きくかつ弱塩基であるベンズニトリルが、ヘテロポリ酸の表面のみに吸着することを見だし、ベンズニトリル昇温脱離法 (BN-TPD) によってヘテロポリ酸最外表面の酸強度と酸量を定量できることを実証した。BN-TPD スペクトルから、薄層ヘテロポリ酸触媒の最外表面酸量と酸強度を見積もることができた。 SiO_2 に担持した薄層ヘテロポリ酸の最外表面酸点は、ヘテロポリ酸の層数の減少に伴い酸強度が低下することが分かった。この酸強度の低下が、薄層ヘテロポリ酸触媒の優れた触媒特性と関連していることが明らかとなった。

2) 硝酸汚染地下水の無害化技術の確立

世界規模で硝酸イオン (NO_3^-) による地下水汚染が顕在化している。我々は、固体触媒法による硝酸イオン汚染地下水の無害化技術の確立に取り組んできた。飲用のためには、 NO_3^- 50 ppm、 NO_2^- 0.1 ppm、 NH_3 0.5 ppm 以下にしなければならない。飲用地下水で要求されるのは、200 ppm 程度の硝酸イオンを 99 % の選択性で N_2 に還元することである。担持 Cu-Pd 触媒が水中 NO_3^- の N_2 への還元反応に有効と報告されているが、 NO_2^- や NH_3 の副生が問題であった (式 1)。



[1] Pd-Cu ナノクラスタ触媒による 2 段法プロセス

構造が明確な Pd-Cu ナノクラスを活性炭 (AC) に担持した触媒が、アルカリ条件での水中 NO_3^- の還元反応において、 NO_2^- を高選択的 (97 %) に生成する特異な触媒機能を有することを見いだしている。これとは別に、Pd を β -zeolite に担持した触媒が、中性条件での NO_2^- 還元反応において、 NH_3 をほとんど全く副生せず、 N_2 および N_2O へと還元できることを見いだした。我々は、これら 2 つ触媒とした 2 段法プロセスを提案した (図 1)。1 段目で、Pd-Cu クラスタ/AC 触媒によって、 NO_3^- を高選択的に NO_2^- へと還元し (アルカリ条件下)、続く 2 段目で、Pd/ β -zeolite 触媒によって、 NO_2^- を N_2 (+ N_2O) へと還元する (中性条件下)。副生 N_2O は、Pd/AC 触媒により容易に N_2 へと気相還元できることを確認している。2 段法プロセスは、100 ppm NO_3^- 汚染水を、ほぼ飲用水の規制値 (NO_3^- 50 ppm, NO_2^- 0.1 ppm, NH_3 0.5 ppm) にまで無害化できることを実証できた。副生する微量 NH_3 は、Na-mordenite を使ったイオン交換法によってほぼ完全に除去できることも確認した。

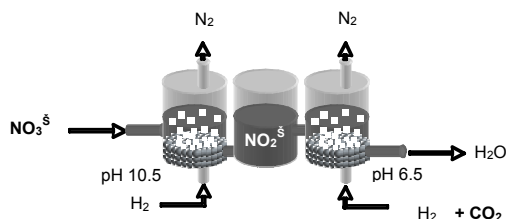


図 1 硝酸汚染地下水無害化のための 2 段法プロセス

[2] Pd-Cu 触媒による 1 段法プロセス

ゼオライトは水中 (中性領域) で安定であり、また金属イオンを高分散担持できることから、ゼオライトを担体とした Pd-Cu 触媒による硝酸還元反応特性を検討した。MFI、FAU、MOR、BEA、FER に、Pd と Cu をイオン交換法で担持した触媒を検討したところ、Pd-Cu/MOR、Pd-Cu/BEA が、副生 NH_3 が少ない触媒であることが分かった 1.2wt%Pd-0.5wt%Cu/MOR を使い、278 K で反応を行ったところ、 NH_3 の生成は 1.4 ppm (選択率 5.2%) にまで抑制できた。反応後の試料を SEM 観察すると、ゼオライト外表面に約 4 nm の Pd-Cu ナノ微粒子が生成しており、この Cu-Pd 合金ナノ微粒子が活性サイトと推定した。

固体触媒法の実用化を考えた時に、還元剤の水素の消費をできる限り押さえること、また低水素分圧でも触媒が効率的に作動することは必須である。触媒と水素との接触を良くすることで、水素の効率的な利用 (未反応水素量の低減) と低圧水素条件での活性の向上が見込める。そこで触媒表面の撥水化を検討した。撥水化剤として、フッ素系樹脂 (PTFE: poly tetrafluoro ethylene) を触媒に添加すると、低水素分圧かつ水素供給速度が遅くても、高活性を保持できることを実証した。

(酸化触媒グループ)

1) 環境調和型選択酸化触媒のナノ構造制御 (東京大学サブグループ)

分子状酸素及び過酸化水素等の安価かつ環境負荷の小さい(= グリーンな)酸化剤を用いた高効率な炭化水素選択酸化反応プロセスの開発を目的として、予め金属酸化物クラスターにおける触媒活性点構造を原子レベルで制御した上で、それらを3次元空間に規則的に配列すること(サブナノ領域からナノスケールまでの構造制御)により、触媒活性点の周辺環境をも制御した新規固体酸化触媒の開発を行っている。

(a) 金属酸化物クラスター分子を用いた活性点構造の精密制御とその酸化触媒特性

アニオン性金属酸化物クラスター分子であるポリオキソメタレートは、タングステンやモリブデン等の構成金属の一部を他の金属で置換することにより化学的性質の制御が可能である。二原子欠損型タングストケイ酸アニオン $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$ に+5 価バナジウムあるいは+4 価チタン種を作用させることで、新規な二核遷移金属置換ポリオキソメタレート触媒 $[\gamma\text{-SiV}_2\text{W}_{10}\text{O}_{38}(\text{OH})_2]^{4-}$ および $[\{\gamma\text{-SiTi}_2\text{W}_{10}\text{O}_{36}(\text{OH})_2\}_2(\mu\text{-O})_2]^{8-}$ の合成および分子構造決定に成功した。これらのポリオキソメタレート触媒を用いた過酸化水素を酸化剤とする液相オレフィンエポキシ化反応において、触媒活性点である稜共有型二核金属近傍の立体的なかさ高さを反映した特異な反応選択性が発現することが明らかとなった。特にバナジウム二置換ポリオキソメタレート触媒はきわめて特異な反応選択性を示した(図1)。分子内に2つのC=C 部位を有する非共役ジエンの酸化においては、高い電子密度のために一般には反応性が高いとされる内部C=C 部位よりも、立体障害の少ない末端C=C 部位への酸素添加が優先した。また *cis*-及び *trans*-2-オクテン混合物を基質とした場合には、*cis* 体の酸化が300 倍も優先的に進行した。さらに置換基を有する環状オレフィンのエポキシ化においてもきわめて高いジアステレオ選択性を示した (*anti* 型生成物が90%以上の収率で優先的に生成)。

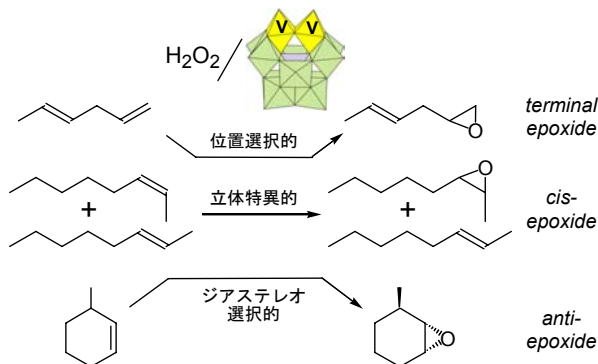


図1. バナジウム触媒によるオレフィンエポキシ化

さらにこのバナジウム二置換ポリオキソメタレート触媒を用いた新規固体触媒の開発にも成功した。シリカ表面をイミダゾリウムカチオン部位を有するイオン性流体で修飾した新規有機-無機ハイブリッドアニオン交換体にバナジウム二置換ポリオキソメタレートを固定化した(図2)。この

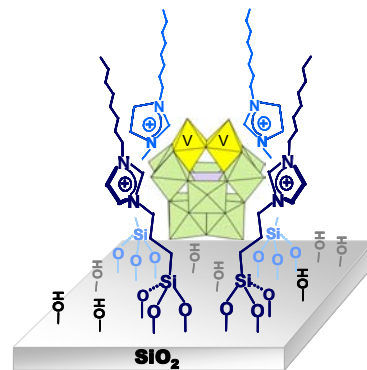


図2. 固定化触媒の構造

固体触媒を用いると、液-固不均一系における過酸化水素を酸化剤とする種々のオレフィン類のエポキシ化反応やスルフィド類の酸素化反応が効率よく進行した。本触媒では、反応中に活性成分の溶出もなく、触媒活性・反応選択性も上述の液相均一系触媒とした場合とほぼ同程度であった。

(b) ポリオキソメタレートを構成ブロックとした新規機能性固体の開発

上述のポリオキソメタレートを空間サイズや雰囲気（疎水性あるいは親水性）を制御した微小空間内部に組み入れることで、分子ふるい効果や基質濃縮効果、活性酸素種の分解抑制効果等に基づく触媒性能の向上や、基質の分離吸着能といった機能の発現が期待される。そこで本研究ではポリオキソメタレートの静電的自己組織化能に基づいた、新規な結晶性ナノ構造多孔体を設計し、その合成

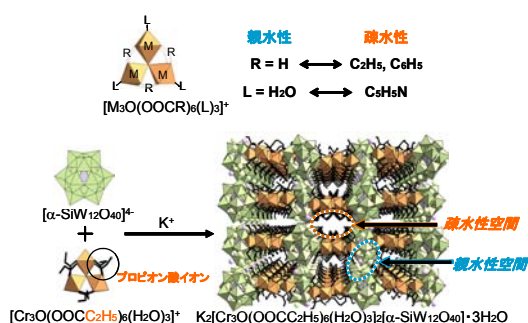


図 3. 両親媒的多孔性ナノ構造体の合成

と機能解明を行っている。対カチオンとなる遷移金属錯体について、配位子の有機鎖を伸長したマクロカチオンを用いて新規なポリオキソメタレート複合体を合成した。得られた複合体は、ポリオキソメタレート近傍に親水的な空間を有することに加えて、マクロカチオンの有機鎖に囲まれた疎水的空間を有していた(図 3)。このため従来知られていた親水的な空間のみを有するポリオキソメタレート-遷移金属錯体複合体とは異なって、水よりもエタノール分子を多く収着することを見出し、合成した新規複合体が結晶構造を反映した両親媒的な分子収着作用を示すことを明らかにした。さらに、収着分子の状態及び収着に伴う複合体の構造変化の過程を、各種分光学的手法による“その場(*in situ*)観察”により解明した。

2) メタンモノオキシゲナーゼを用いた低環境負荷型メタノール生産に関する研究（東京工業大学サブグループ）

自然界にはメタンを唯一の炭素源として生育するメタン資化細菌と呼ばれる微生物が存在する。この微生物が持つメタン水酸化酵素（メタンモノオキシゲナーゼ，MMO）は化学的に最も安定な炭化水素であるメタンを常温常圧という温和な条件下でメタノールへの水酸化反応を触媒する酵素である。本研究は炭化水素の部分酸化反応触媒の設計・開発を行う上で重要な知見となる MMO の活性点構造や反応機構の解明を目的としている。さらに MMO の特性を活用したメタノール生産プロセスの開発に向けて、メタン資化細菌細胞内でのメタン代謝経路を利用したメタノール生産方法についても検討している。

これまでにメタン資化細菌 *Methylosinus trichosporium* OB3b の pMMO を用いて研究を行ってきた。本微生物の有する膜結合型 MMO（pMMO）はこれまでに最も研究されている pMMO のひとつである。しかし、精製した酵素は不安定であり、その反応機構の解明やこの酵素を用いてメタノール生産をおこなう上で問題となっている。そのため、より安定性

の高い pMMO の取得が必要となっている。好熱性メタン資化細菌である *Methylocaldom* sp. T-125 は現在報告されているメタン資化細菌の中でも高い生育温度を示す微生物であることから（表 1）、その pMMO の熱安定性も高いと予想される。

表 1 好熱性メタン資化細菌の至適増殖温度

Strain	Growth optimum
<i>Methylococcus capsulatus</i> Bath	42°C
<i>Methylococcus theromphilus</i>	40°C
<i>Methylocaldum sezeigiense</i>	55°C
<i>Methylocaldum tepidum</i>	40°C
<i>Methylocaldum</i> sp. T-025	50°C

そこで、*Methylocaldom* sp. T-125 が有する pMMO の性質について調べた。まず、*Methylocaldom* sp. T-125 の持つ pMMO の精製を試みた。pMMO は細胞膜に結合した膜蛋白質であり、精製を行うに当たり、膜からの可溶化が必要となる。可溶化に用いる界面活性剤の検討をおこなった結果、ドデシル-D- β -マルトシド、トリデシル-D- β -マルトシドにおいて良好な結果が得られた。そこで、この可溶化溶液から pMMO を陰イオンクロマトグラフィー、ゲルろ過クロマトグラフィーにより精製した。精製した酵素は分子量が 48, 23, 20kDa の 3 つのペプチドからなることが明らかとなった。この精製 pMMO について熱安定性を調べた結果、*Methylocaldom* sp. T-125 の pMMO は一時間 40 度で保温した後も

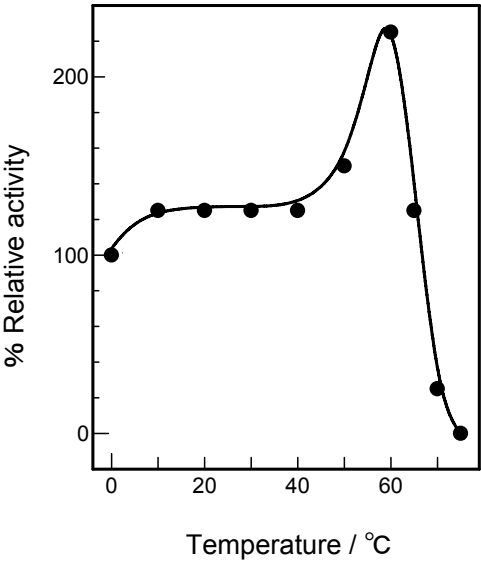


図 4. pMMO の熱安定性

活性にほとんど変化が起こらなかった。また、40 度から 60 度においては、保温により活性が上昇することがわかった。また、60 度以上になると失活した（図 4）。このように、今回精製した *Methylocaldom* sp. T-125 の pMMO は非常に高い温度安定性を有することが示された。このことから、*Methylocaldom* sp. T-125 由来の pMMO を用いることにより、反応機構の解明、およびメタノール生産プロセスの開発が容易になることが示された。

次に *Methylocaldom* sp. T-125 の pMMO の一次構造（アミノ酸配列）を明らかにするために、*Methylocaldom* sp. T-125 の pMMO の遺伝子配列の解析を試みた。これまでの研究から、pMMO に共通に見られる遺伝子配列が存在することが明らかになっている。そこで、その遺伝子配列を利用して全 pMMO 遺伝子のクローニングをおこなった。クローニングした遺伝子の配列を DNA シークエンサーにより解析した。得られた遺伝子配列から予想されるアミノ酸配列をこれまでに明らかになっている他のメタン資化細菌の pMMO のアミノ酸配列

と比較した。その結果、*Methylocaldom* sp.T-125 の pMMO のアミノ酸配列は *Methylococcus capsulatus* Bath と高い相同性を示すことが明らかとなった。

3. 研究実施体制

「酸触媒」グループ

①研究分担グループ長：奥原 敏夫（北海道大学大学院地球環境科学研究院、教授）

②研究項目：

- ・酸化物クラスターを触媒素材とする硫酸代替固体酸の開発
- ・超強酸性酸化物クラスターの合成
- ・ナノ細孔空間の反応場制御
- ・超強酸性固体酸の酸性質測定法の確立
- ・硝酸イオン選択還元反応のための合金ナノ粒子触媒の開発

「環境調和型選択酸化触媒」グループ

①研究分担グループ長：水野 哲孝（東京大学大学院工学系研究科、教授）

②研究項目：

- ・金属酸化物クラスター分子を用いた活性点構造の精密制御とその酸化触媒特性の解明
- ・ポリオキシメタレートを構成ブロックとした新規機能性固体の開発
- ・構造制御された活性点を有する新規な金属酸化物担持触媒の開発

「メタン水酸化酵素」グループ

①研究分担グループ長：大倉 一郎（東京工業大学大学院生命理工学研究科、教授）

②研究項目：

- ・メタンモノオキシゲナーゼのアルカン水酸化触媒機構の解明
- ・メタンモノオキシゲナーゼを用いた低環境負荷型メタノール生産プロセスの開発

4. 主な研究成果の発表（論文発表および特許出願）

(1) 論文（原著論文）発表

- Wenling Chu, Yasunobu Ooka, Yuichi Kamiya, Toshio Okuhara, “Reaction path for oxidation of ethylene to acetic acid over Pd/WO₃-ZrO₂ in the presence of water”, Catal. Lett., 101, 225-228 (2005).
- Yuichi Kamiya, Naoki Yamamoto, Hiroyuki Imai, Shin-ichi Komai, Toshio Okuhara, “Mesoporous Vanadium phosphorus oxides assembled with exfoliated VOPO₄ nanosheets”, Microporous Mesoporous Mater., 81, 49-57 (2005).
- Bunshi Fugetsu, Wenhui Han, Noriaki Endo, Yuichi Kamiya, Toshio Okuhara, “Disassembling single-walled carbon nanotube bundles by dipole/dipole electrostatic

- interactions”, Chem. Lett., 34, 1218–1219 (2005).
- Naoto Horita Miki Yoshimune, Yuichi Kamiya, Toshio Okuhara, “Cs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀ bonded to amine functionalized SiO₂ as an excellent water-tolerant solid acid”, Chem. Lett., 34, 1376–1377 (2005).
 - Yoshinori Sakamoto, Kyosuke Nakamura, Rie Kushibiki, Yuichi Kamiya, Toshio Okuhara, “A two-stage catalytic process with Cu-Pd cluster/active carbon and Pd/ β -zeolite for removal of nitrate in water”, Chem. Lett., 34, 1510–1511 (2005).
 - Naonori Ryumon, Hiroyuki Imai, Yuichi Kamiya, Toshio Okuhara, “Effect of water vapor on the transformation of VOHPO₄•0.5H₂O into (VO)₂P₂O₇”, Appl. Catal. A, 297, 73–80 (2006).
 - Ikkou Mikami, Reo Kitayama, Toshio Okuhara, “Hydrogenation of nitrate in water over Pt-promoted Ni catalysts”, Appl. Catal. A, 297, 24–30 (2006).
 - Hiromi Matsushashi, Ayumi Futamura, “Determination of relative acid strength and acid amount of solid acids by Ar adsorption”, Catal. Today, 111, 338–342 (2006).
 - Kei Inumaru, Takashi Kasahara, Masataka Yasui and Shoji Yamanaka, “Direct nanocomposite of TiO₂ particles and mesoporous silica as a molecular selective and highly active photocatalyst”, Chem. Commun., 2131–2133 (2005).
 - Ogasawara, M., Kato, S., Tsukidate, H., Akaogi, T., Moriya, Y., Nakata, S., “Synthesis of Nb-containing Porous Silica Using TEOS and Colloidal K₂NbO₃F Solution”, J. Ceram. Soc. Japan, 113, 812–815 (2005).
 - Ogasawara, M., Ono, A., Kato, S., Moriya, Y., Nakata, S., “Synthesis and Characterization of Mesostructured Inorganic–Organic Complexes Using Layered Perovskite K₂NbO₃F and Surfactants”, Int. J. Mater. Eng. Res. 13, 1–5 (2006).

(2) 特許出願

H17 年度出願件数 : 3 件 (CREST 研究期間累積件数 : 6 件)