

平成 30 年 4 月 27 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H04131

研究課題名(和文) 脱フッ素による高結晶垂直配向カーボンナノチューブの表面制御改質とその電気化学特性

研究課題名(英文) Controlled surface modification of highly crystalline vertically aligned carbon nanotubes by defluorination and their electrochemical properties

研究代表者

佐藤 義倫 (Sato, Yoshinori)

東北大学・環境科学研究科・准教授

研究者番号：30374995

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,700,000円

研究成果の概要(和文)：窒素ドーブ垂直配向多層カーボンナノチューブ(Nx-VAMWCNTs)と少量のフッ素が修飾されている脱フッ素化VAMWCNTs(deFx-VAMWCNTs)をフッ素化VAMWCNTsから調製した(xは処理温度)。N500-VAMWCNTsの比静電容量は12.0 F/g(掃引速度100 mV/s)で、未修飾VAMWCNT電極のその1.8倍であった。deF550-VAMWCNTsを正極、N500-VAMWCNTsを負極とした2極セルの開放電圧は+0.16 Vであり、単位電極質量当たり等量の電荷を与えた時の電圧とエネルギー密度は両極がN500-VAMWCNTsの2極セルのそれらよりも大きかった。

研究成果の概要(英文)：Nitrogen-doped vertically aligned multi-walled carbon nanotubes (Nx-VAMWCNTs) and defluorinated VAMWCNTs (deFx-VAMWCNTs) were prepared from fluorinated VAMWCNTs. N500-VAMWCNTs and deF500-VAMWCNTs were modified with doped nitrogen atoms and a small amount of fluorine groups without destroying the alignment structure of the nanotubes. The specific capacitance of the N500-VAMWCNT electrodes was 12.0 F/g at a scan rate of 100 mV/s, which is approximately 1.8 times the value obtained for the as-grown VAMWCNT electrodes. Based on the order of self-potential of each sample in three-electrode cell system, combined cells were assembled with the deF550- and N500-VAMWCNTs as positive and negative electrodes, respectively. As a result, the open circuit voltage of combined cells exhibited +0.16 V, and their cell voltage and energy density were larger than those of normal cells (N500-VAMWCNT electrodes) when each cell was provided with equivalent electric charges per unit mass of the electrode.

研究分野：材料科学工学

キーワード：垂直配向カーボンナノチューブ 高結晶 脱フッ素 表面制御改質 電気化学

1. 研究開始当初の背景

地球温暖化や震災によるエネルギー問題はエネルギーの作り方・貯め方・使い方を改めて考えさせ、「省エネルギー」を考慮した材料開発が急務な課題となっている。近年、減速回生エネルギーを貯める電気二重層キャパシタ (electric double layered capacitor: EDLC) が市販車 (マツダやホンダ) に搭載され始めているが、新幹線等の鉄道へ EDLC が搭載された場合は 1700 万円/年の電力量低減の省エネルギーで、CO₂ も低減 (400 t/年の削減) できると言われており、さらなる EDLC の高性能化は推進すべき重要な研究課題となっている。EDLC はセパレーターで分けられた 2 つの電極が電解質に浸されたセル構造を持ち、充電時に電解質イオンが電極に物理吸着し、放電時にイオンが電極から脱着することで作動する高出力密度・長寿命の蓄電池である。電極は主に活性炭が使われるが、活性炭は複雑な入り組んだ構造で内部抵抗が高く、イオンが細部まで拡散しないため、高出力領域でエネルギー密度が低いことが問題である (図 1a)。そこでカーボンナノチューブ (carbon nanotube: CNT) が注目されている。CNT はグラフィンを円筒状に巻いた直径 10 nm 程度の繊維状物質で、高比表面積 (500 ~ 1500 m²/g)、高伝導率 (10⁴ ~ 10⁶ S/cm) などの優れた特性を持つ。申請者は CNT 電極を使用した EDLC における研究において、

①「垂直配向 CNT (vertical aligned CNT: VACNT) (図 1c) がランダムに配列する CNT (図 1b) よりも EDLC の高静電容量・高出力であることを確認している。これは CNT がコレクタ電極に垂直配向していることで、印加されるセル電圧が電圧降下なしに CNT に反映され、電解質イオンが CNT の全表面にスムーズに吸脱着できるためである。また、②フッ素化 CNT をエチレンジアミン溶液中、80 で反応させることで、脱フッ素化によりエチレンジアミン基を CNT に修飾できることを見出している。このエチレンジアミン基修飾 CNT は未修飾 CNT よりも高いエネルギー密度と出力密度を示し、結晶性を維持しながら、化学修飾基を導入できたことが高性能な EDLC 特性を引き出した要因であった。これらのことから、CNT が垂直配向構造を持ち、高結晶かつ官能基で修飾されている CNT 表面であれば、さらなる EDLC の高エネルギー密度・高出力密度を実現できると考えた。しかし、従来の液相法による CNT の化学修飾では、VACNT 構造を維持したままナノチューブ表面を化学修飾できない。そこで、申請者が開発した「脱フッ素化による官能基修飾」を行うことで、VACNT 構造を維持しながら表面改質が可能となり、高性能な EDLC を開発できると考えた。

2. 研究の目的

正分極を持つグラファイト型窒素置換あるいは第 1 級アミン基で表面制御改質された

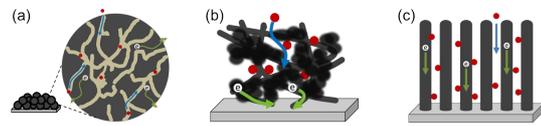


図 1. (a) 活性炭、(b) ランダム配向 CNT、(c) 垂直配向 CNT の概念図。

垂直配向多層カーボンナノチューブ (vertical aligned multi-walled CNT: VAMWCNT) 電極と、負分極を持つカルボキシル基や水酸基で表面制御改質された VAMWCNT 電極を使用した EDLC (図 2) は、それぞれの分極性に対して反対の電荷を帯びた電解質イオンがナノチューブ近傍に集まることで、静電容量の向上が見込まれると同時に、高出力密度が期待される。そこで本研究では、

- ①高結晶性 VAMWCNT を作製して、高結晶性を維持したままフッ素化し、
- ②そのフッ素化 VAMWCNT と反応活性ガス (NH₃/N₂ ガスあるいは水蒸気/N₂ ガス) を気相反応させて、フッ素基を脱離し、CNT の垂直配向、結晶構造を維持したままナノチューブの表面を改質制御する。そして、
- ③表面改質した VAMWCNT の構造評価、
- ④電極としての EDLC 特性評価を行うことを目的とした。

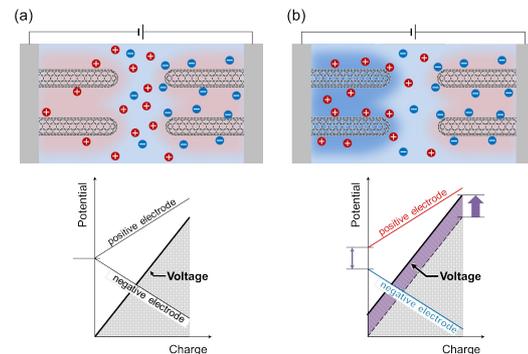


図 2. (a)同種と(b)異種の化学修飾基 VACNT 電極を持つ 2 極セルの電解質イオン分布、ポテンシャルと電位差の概念図。

3. 研究の方法

(1) 表面改質 VAMWCNT の合成と構造評価

VAMWCNT は化学蒸着法により合成した。電子ビーム法で厚さ 5 nm の鉄ナノ粒子を堆積した Si ウェハ (20×20 mm) を石英チューブ内に設置し、5% C₂H₂ ガスを常圧フローしながら、温度 650、ガス流量 500 sccm、反応時間 10 分間反応させた。VAMWCNT のフッ素化は管状炉を用いて、20%フッ素含有 N₂ ガスを 25 sccm でフローしながら、0 ~ 250、30 分 ~ 4 時間処理した (F-VAMWCNT)。得られた F-VAMWCNT を管状炉に入れ、1%NH₃ 含有窒素ガスを 25 sccm でフローしながら、所定温度 (300 ~ 600) で、30 分処理することで、窒素置換型 VAMWCNT を合成した (N-VAMWCNT)。また、F-VAMWCNT を N₂ ガス中、550、30 分間熱処理して脱フッ素化させ、少量のフッ素基が残存する脱フッ

素化 VAMWCNT (deF-VAMWCNT) を合成した。

(2) 同種の表面改質 VAMWCNT を両極に用いた 2 極型 EDLC 特性

5 × 5 mm のサイズの表面改質 VAMWCNT をコレクタ電極 (Al) に導電性接着剤なしで直接固定した。EDLC は 2 極型セルを使用し、両電極を同種の表面改質 VAMWCNT 電極とした。このセルを有機系電解質の 1.96 M のテトラフルオロホウ酸テトラメチルアンモニウム/プロピレンカーボネートを浸み込ませ、水分が入らないようにシールした。EDLC 特性はサイクリックボルタモメトリー (cyclic voltammetry: CV) により、様々な走査電位速度に対して測定し、静電容量を調べた。

(3) 異種の表面改質 VAMWCNT を両極に用いた 2 極型 EDLC 特性

3 極セルを用いて、それぞれの表面改質 VAMWCNT 電極の自然電位を計測し、自然電位の大きい方を正極、小さい方を負極として 2 極セルを組み立て、開放電圧を測定した。さらに EDLC 特性を調べ、同種の表面改質 VAMWCNT を両極に用いた EDLC 特性と比較して、表面改質 VAMWCNT 電極の評価を行った。

4. 研究成果

(1) 表面改質 VAMWCNT の合成と構造評価

合成した VAMWCNT は Si 基板に垂直に配列して合成された (図 3)。ナノチューブは多

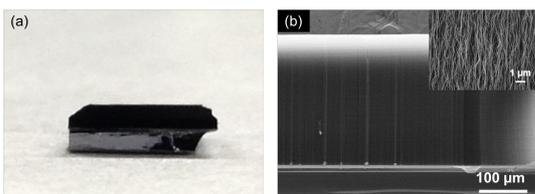


図 3. VAMWCNT の (a) 光学写真と (b) SEM 写真。挿入写真は高倍の SEM 写真。

層であり、その内径と外径はそれぞれ平均 8 nm、10 nm であった。フッ素化では、反応温度が高く、反応時間が長いと、基板の Si 基板がフッ素により消滅することや、CNT の外層構造が乱れることから、最適フッ素化条件は 250 °C、30 分間とした。X 線光電子分光法 (XPS) から見積もった化学組成は $CF_{0.68}$ であった。この F-VAMWCNT をアンモニアガスと反応させた N-VAMWCNT においても、CNT は垂直配向を保っていた。N-VAMWCNT の窒素原子はピリジン型、ピロール型、グラファイト型として炭素骨格に置換しており、ピリジン - ピロール型窒素の割合が多かった。また、置換窒素が多く、残フッ素基が少ない条件は反応温度 500 °C であった (N_{500} -VAMWCNT)。一方、少量のフッ素基が残存する deF-VAMWCNT では、空孔欠陥も形成するが、骨格構造を維持できる条件は脱フッ素化温度 500 °C と 550 °C であった。

大気フロー中で F-VAMWCNT を所定の温度 (300 ~ 500 °C) 30 分間熱処理することで、負分極性である酸素含有基官能基 (カルボキシル基や水酸基) を修飾することを試みたが、フッ素基と酸素分子の反応性が高く、酸素含有基官能基はナノチューブに修飾されずに、ナノチューブの炭素とフッ素、酸素が反応して、フッ化カルボニル (COF_2) として脱離し、チューブ骨格が壊れることがわかった。

(2) 同種の表面改質 VAMWCNT を両極に用いた 2 極型 EDLC 特性

両極を as-prepared VAMWCNT、F-VAMWCNT、N-VAMWCNT で構成した 2 極セルの CV 曲線を図 4 に示す。なお、F-VAMWCNT の掃引速度 10000 mV/s の CV では、測定装置への負荷が過大となり中止したため、その CV 曲線は示していない。低掃引速度 (100、200、500、1000 mV/s) 場合について述べる。as-grown VAMWCNT では電位差が大きくなるほど電流値が大きくなり、CV 曲線が広がるような形状を示した。これはバ

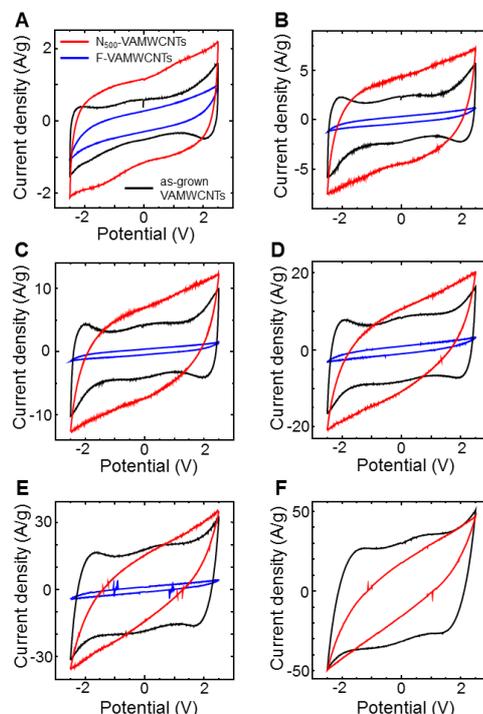


図 4. (A) 100、(B) 500、(C) 1000、(D) 2000、(E) 5000、(F) 10000 mV/s の掃引速度での各試料の 2 極セルの CV 曲線。

タフライ型と呼ばれる蝶が羽を広げたような形状の CV 曲線で、CNT 電極特有のものである。F-VAMWCNT は他の 2 試料と比較して非常に小さな電流密度を示したことから、フッ素基の結合による sp^3 炭素比率の増大が電気導電率の低下をもたらしたことによるものである。 N_{500} -VAMWCNT は電位走査の広範囲に渡って as-grown VAMWCNT よりも大きな電流密度を示し、比静電容量の増大効果が見込めることがわかった。続いて、高掃引速度 (2000、5000、10000 mV/s) 場合では、低

掃引速度の場合に観測された as-grown VAMWCNT の CV 形状がバタフライ型でなくなり、広い走査範囲にわたり二重層容量に寄与する平坦な電流値が得られることがわかった。F-VAMWCNT は、低掃引速度の場合と同様に、as-grown VAMWCNT よりも非常に小さい電流密度しか示さなかった。N₅₀₀-VAMWCNT は右肩上がりの細長い形状がより顕著になった。これは掃引方向の折り返し、つまり+2.50 V から負方向または-2.50 V から正方向への掃引への掃引開始に対する応答性が悪く、as-grown VAMWCNT と比較して抵抗の増大が発生していることを示唆する。この抵抗増大の要因は、わずかに残留するフッ素基と脱フッ素化に由来する欠陥構造である可能性が高い。図 5 に各試料の比静電容量のレート特性を示す。2000 mV/s 以下では N₅₀₀-VAMWCNT が as-grown VAMWCNT よりも大きな比静電容量を示した。F-VAMWCNT は全ての測定掃引速度範囲において他の試料よりも小さく、1000 mV/s 以上ではほぼ 0 に近い値となった。100 mV/s における比静電容量は、N₅₀₀-VAMWCNT が 12.0 F/g、as-grown VAMWCNT が 6.5 F/g であり、N₅₀₀-VAMWCNT は as-grown と比較して約 1.8 倍の値を示すものの、掃引速度の上昇に伴う低下は N₅₀₀-VAMWCNT が最も著しく 1.8 F/g まで減少した。これは、N₅₀₀-VAMWCNT の抵抗が増大したことで、高速掃引時におけるオーム損が大きくなったためであり、この結果は電気化学インピーダンス法による抵抗の解析と同様の結果を得た。

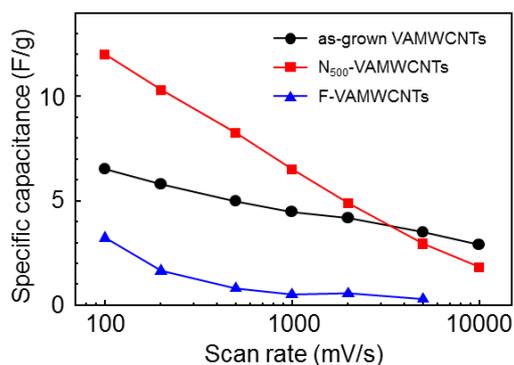


図 5. 各試料の比静電容量のレート特性。

deF-VAMWCNT を両極に用いたセルでは、比静電容量では、deF-VAMWCNT が 11.0 F/g (100 mV/s) であり、deF-VAMWCNT は as-grown VAMWCNT と比較して約 1.7 倍の値を示すものの、掃引速度の上昇に伴い、10000 mV/s では約 1.0 F/g まで減少した。これは、脱フッ素化によってチューブ骨格に欠陥が生じるため、チューブの抵抗が増大し、高速掃引時におけるオーム損が大きくなったからである。

(3) 異種の表面改質 VAMWCNT を両極に用いた 2 極型 EDLC 特性

as-grown VAMWCNTs、deF₅₅₀-VAMWCNT

(窒素中、550 °C、30 分間熱処理した試料) N₅₀₀-VAMWCNT に関して、Ag 線を参照極とする 3 極式セルを用いた開回路電位 (open circuit potential: OCP) の測定から、各試料電極が示す自然電位の大小関係を得た (図 6)。参照極電位に対する電位は、as-grown < N₅₀₀- < deF₅₅₀-VAMWCNT の順に高い値を示したことから、deF₅₅₀-VAMWCNT を正極材料、N₅₀₀-VAMWCNT を負極材料とする 2 極セル (combined cell と呼ぶ) で EDLC 特性を行った。比較試料は N₅₀₀-VAMWCNT を両極に持

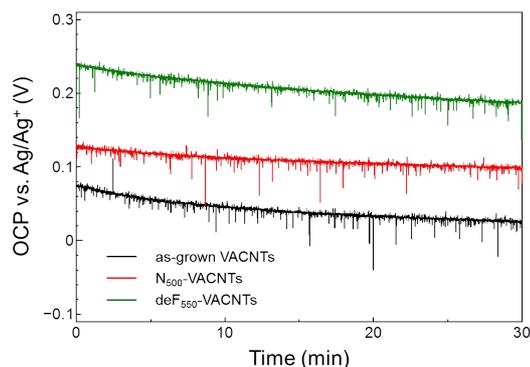


図 6. 各試料電極の 3 極セルにおける時間に対する自然電位のプロット。

つセルとした (normal cell と呼ぶ) normal cell では、開放電圧が +0.03 V であり、0 V に近い妥当な値が得られた一方で、combined cell では +0.16 V を示し (図 7) 3 極式セルの測定で確認したように、deF₅₅₀-VAMWCNT と N₅₀₀-VAMWCNT の自然電位の大小関係に起因する初期電位差が得られた。

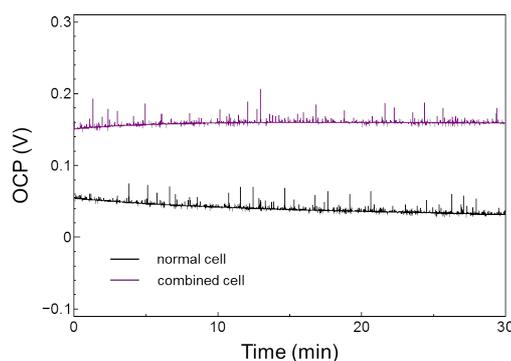


図 7. N₅₀₀-VAMWCNT 電極と deF₅₅₀-VAMWCNT 電極を組み合わせた combined cell (2 極) と N₅₀₀-VAMWCNT 電極のみの normal cell (2 極) における時間に対する開放電圧のプロット。

combined cell はこの初期電位差の発生により、normal cell と比較して、単位質量あたりに同量の電荷を与えた際の到達電圧が高くなる可能性がある。この検証のために、まず基準となる N₅₀₀-VAMWCNT の normal cell で、OCP から +2.50 V まで定電流にて充電を行った。その際与えられた単位質量あたりの電荷量と等量の電荷を定電流にて combined cell に

与えたところ、充電電圧は+2.75 V まで達した(図8)。

combined cell のセル構成において特に期待される効果は充電時のイオン吸着量の増加、すなわち充電により蓄えられるエネルギーの増大である。本研究では、上記のような充電を行った際に、電極の単位質量あたりに蓄えられるエネルギーをエネルギー密度と定義し(単位: Wh/kg), normal cell と combined cell でその値を比較した。各セルのエネルギー密度は normal cell で 11.9 Wh/kg, combined cell で 15.5 Wh/kg と算出され、combined cell は normal cell の約 1.3 倍となった。

まとめると、化学修飾 VAMWCNT が持つ自然電位の差が大きくなるよう適切な処理を施した 2 種類の VAMWCNT を各極に配置することにより、単位電荷量あたりに発生する電圧の向上が見込めることから、EDLSCs のエネルギー密度の向上が期待できることが明らかとなった。

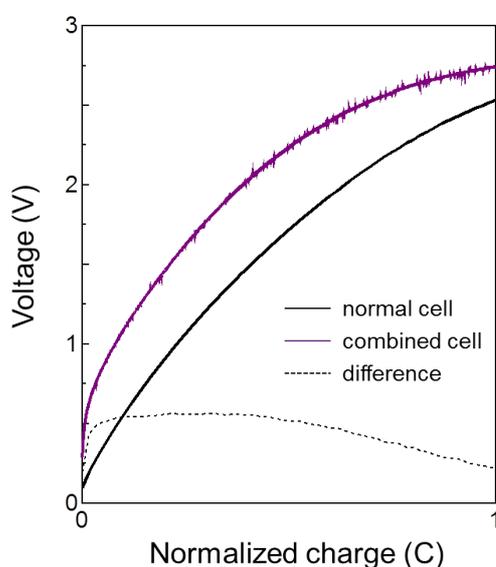


図8. normal cell および combined cell における単位電極質量当りの等量の電荷を与えた規格化電荷量に対する電位差曲線。

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 10 件)

1. Rei Nonomura, Takashi Itoh, Yoshinori Sato, Koji Yokoyama, Masashi Yamamoto, Tetsuo Nishida, Kenichi Motomiya, Kazuyuki Tohji, Yoshinori Sato, “Electrochemical capacitors using nitrogen-doped vertically aligned multi-walled carbon nanotube electrodes prepared by defluorination”, *Carbon* **2018**, 132, 539–547. DOI:10.1016/j.carbon.2018.02.071 (査読有)
2. Koji Yokoyama, Shun Yokoyama, Yoshinori

Sato, Kazutaka Hirano, Shinji Hashiguchi, Kenichi Motomiya, Hiromichi Ohta, Hideyuki Takahashi, Kazuyuki Tohji, Yoshinori Sato, “Efficiency and long-term durability of nitrogen-doped single-walled carbon nanotube electrocatalyst synthesized by defluorination-assisted nanotube-substitution for oxygen reduction reaction”, *J. Mater. Chem. A* **2016**, 4, 9184–9195. DOI:10.1039/C6TA02722A (査読有)

3. Shin-ichi Ogino, Takashi Itoh, Daiki Mabuchi, Koji Yokoyama, Kenichi Motomiya, Kazuyuki Tohji, Yoshinori Sato, “In situ electrochemical Raman spectroscopy of air-oxidized semi-conducting single-walled carbon nanotube bundles in aqueous sulfuric acid solution”, *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120, 7133–7143. DOI:10.1021/acs.jpcc.5b12057 (査読有)
4. Koji Yokoyama, Yoshinori Sato, Kazutaka Hirano, Hiromichi Ohta, Kenichi Motomiya, Kazuyuki Tohji, Yoshinori Sato, “Defluorination-assisted nanotube-substitution reaction with ammonia gas for synthesis of nitrogen-doped single-walled carbon nanotubes”, *Carbon* **2015**, 94, 1052–1060. (査読有) DOI:10.1016/j.carbon.2015.07.090

〔学会発表〕(計 32 件)

1. Rei Nonomura, Takashi Itoh, Yoshinori Sato, Masashi Yamamoto, Tetsuo Nishida, Kazuyuki Tohji, Yoshinori Sato, “Electrochemical Properties of Nitrogen-Doped Vertically Aligned Multi-Walled Carbon Nanotubes Synthesized by Defluorination”, 2017 E-MRS Fall Meeting, Warsaw (Poland), 2017. 9. 18.
2. Koji Yokoyama, Yoshinori Sato, Masashi Yamamoto, Tetsuo Nishida, Kazuyuki Tohji, Yoshinori Sato, “Nitrogen-doped single-walled carbon nanotubes prepared from fluorinated SWCNTs and their oxygen reduction reaction catalytic activity”, ACS Publications Symposium: Innovation in Energy Conversion, Dalian (China), 2017. 9. 25.
3. Yoshinori Sato, “Defluorination-assisted nanotube-substitution reaction with ammonia gas for synthesis of nitrogen-doped single-walled carbon nanotubes”, 16th World Nano Conference, Milano (Italy), 2017. 6. 5.
4. Yoshinori Sato, “Synthesis of nitrogen-doped single-walled carbon

- nanotubes by defluorination-assisted nanotube-substitution reaction with ammonia gas”, International Conference on Small Science 2017, San Sebastian (Spain), 2017. 5. 11.
5. Rei Nonomura, Takashi Itoh, Yoshinori Sato, Masashi Yamamoto, Tetsuo Nishida, Kenichi Motomiya, Kazuyuki Tohji, Yoshinori Sato, “Electrochemical Properties of Nitrogen-Doped Vertically Aligned Multi-Walled Carbon Nanotubes Prepared by Defluorination”, The 52nd Fullerenes-Nanotubes-Graphene General Symposium, 東京大学 伊藤国際学術研究センター(東京都、文京区) 2017. 3. 2.
 6. Koji Yokoyama, Yoshinori Sato, Masashi Yamamoto, Tetsuo Nishida, Yoshinori Sato, “Nitrogen-doped single-walled carbon nanotubes prepared from fluorinated SWCNTs”, 23rd Winter Fluorine Conference, Clearwater Beach (USA), 2017. 1. 15.
 7. Shin-ichi Ogino, Takashi Itoh, Kenichi Motomiya, Kazuyuki Tohji, Yoshinori Sato, “In-Situ Electrochemical Raman Spectroscopy of Air-Oxidized Single-Walled Carbon Nanotube Bundles in Sulfuric Acid Solution”, 2016 MRS Fall Meeting & Exhibit, Boston (USA), 2016. 11. 29.
 8. 横山幸司、横山 俊、佐藤良憲、平野一孝、橋口慎二、本宮憲一、太田裕道、高橋英志、田路和幸、佐藤義倫、“脱フッ素化により合成した窒素含有単層カーボンナノチューブの酸素還元触媒活性と耐久性の評価”、第 43 回炭素材料学会年会、千葉大学 西千葉キャンパス けやき会館(千葉県、千葉市) 2016. 12. 7.
 9. 尾本洋次、佐藤良憲、西田哲郎、山本雅士、佐藤義倫、“脱フッ素を経由した欠陥再配列による単層カーボンナノチューブの特性制御”、第 43 回炭素材料学会年会、千葉大学 西千葉キャンパス けやき会館(千葉県、千葉市) 2016. 12. 7.
 10. 横山幸司、佐藤良憲、平野一孝、橋口慎二、本宮憲一、田路和幸、佐藤義倫、“脱フッ素化による窒素含有単層カーボンナノチューブの合成とその電子物性”、第 25 回日本 MRS 年次大会、波止場会館(神奈川県、横浜市) 2015. 12. 9.
 11. 野々村 怜、田路和幸、佐藤義倫、“大容量電気二重層キャパシタ電極作製のための垂直配向 MWCNT への窒素含有基導入”、第 8 回資源・素材学会 若手の会、秋保温泉 ホテル華の湯(宮城県、仙台市) 2015. 11. 15.
 12. 横山幸司、本宮憲一、田路和幸、佐藤義倫、佐藤良憲、平野一孝、“フッ素化単層カーボンナノチューブの脱フッ素化による機能性材料の合成”、平成 27 年度化学系学協会東北大会、弘前大学 文京キャンパス(弘前市、青森県) 2015. 9. 13.
- 〔産業財産権〕
- 出願状況(計 3 件)
1. 名称：炭素材料、その製造方法及び電子放出材料
発明者：佐藤義倫、田路和幸、尾本洋次、西田哲郎、山本雅士、佐藤良憲
権利者：同上
種類：特許
番号：特許願 2016 - 236704 号
出願年月日：平成 28 年 12 月 6 日
国内外の別：国内
 2. 名称：Nitrogen-Containing Carbon Materials and Production Method of the Same
発明者：佐藤義倫、田路和幸、横山幸司、平野一孝、佐藤良憲
権利者：同上
種類：特許
番号：特許願 2015 - 179844 号
出願年月日：平成 27 年 12 月 16 日
国内外の別：国外
 3. 名称：窒素含有炭素材料及びその製造方法
発明者：佐藤義倫、田路和幸、横山幸司、平野一孝、佐藤良憲
権利者：同上
種類：特許
番号：特許願 2015 - 244071 号
出願年月日：平成 27 年 12 月 15 日
国内外の別：国内
- 〔その他〕
- ホームページ等
<http://ncsimd.kankyo.tohoku.ac.jp/>
6. 研究組織
- (1) 研究代表者
佐藤 義倫 (SATO, Yoshinori)
東北大学・大学院環境科学研究科・准教授
研究者番号：30374995
 - (2) 研究分担者
田路 和幸 (TOHJI, Kazuyuki)
東北大学・大学院環境科学研究科・教授
研究者番号：10175474