

平成 21 年 5 月 22 日現在

研究種目：若手研究 (A)  
 研究期間：2006～2008  
 課題番号：18681011  
 研究課題名 (和文) 高温プロセスで生成するハロゲン系汚染物質の分子レベルでの機構解明と制御法の構築  
 研究課題名 (英文) Key Factors Determining the Formation of Hydrogen Chloride and Aromatic Chloride Structures during Coal Conversion Processes  
 研究代表者  
 坪内 直人 (TSUBOUCHI NAOTO)  
 東北大学・多元物質科学研究所・助教  
 研究者番号：90333898

研究成果の概要：石炭利用時の塩素の化学の解明を目指し、熱分解時の塩素の形態変化と HCl の発生挙動を主に調べた結果、石炭中の無機塩化物の一部は 440°C 以下で HCl に転換され、440°C チャー表面には原炭に比べ多くの有機塩素が存在した。また、活性炭を 500°C で HCl 処理すると塩素化芳香族が生成した。以上より、石炭の熱分解時に高温域で発生する HCl は、一旦脱離した HCl と炭素活性サイトとの反応で形成された C-Cl 種由来であることが明らかとなり、その表面有機塩素は条件によっては有害有機塩素化合物に変化すると推論された。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	12,000,000	3,600,000	15,600,000
2007 年度	6,000,000	1,800,000	7,800,000
2008 年度	4,800,000	1,440,000	6,240,000
年度			
年度			
総計	22,800,000	6,840,000	29,640,000

研究分野：環境化学

科研費の分科・細目：環境学・環境技術・環境材料

キーワード：石炭・熱分解・塩化水素・炭素活性サイト・塩素化芳香族

## 1. 研究開始当初の背景

廃棄物の焼却、鉄鉱石の焼結、石炭の熱分解・ガス化などの高温プロセスでは、発生した HCl が未燃炭素やチャーと二次的に反応して、条件によっては残留性有害有機塩素化合物 (前駆体) に変化する。現在、これらの排出量は電気集じん機やバグフィルターなどにより低減されているが、膨大なガス量を考えると、その生成を抑制する技術の開発が望ましい。

本報告者の研究によると、ほぼ同一の物理化学的特性を有する炭素物質でも発生する HCl の速度プロファイルは全く異なり、また、脱離した HCl の一部は未燃炭素やチャーと

反応して、再び固相中に戻る。これらの知見は、加熱過程での HCl の発生速度と行方が有害有機塩素化合物の生成と密に関係していることを強く指摘する。

以上のような背景から、塩素系汚染物質の発生量を効率良く削減するためには、HCl の生成を支配する要因の解明ならびに HCl と炭素物質の反応のケミストリーを明らかにすることが不可欠であると着想した。

## 2. 研究の目的

本研究は、炭素物質の熱変換工程で発生する HCl を直接定量する一方、HCl と炭素物質の

反応をオンライン分析して、高温場における塩素の化学を解明するとともに、HCl 生成を制御するキーフクターと有機塩素の生成機構を明らかにすることを目的とする。

具体的には、炭素質物の加熱初期に起こる熱分解に焦点を当て、この過程に係る HCl の発生挙動を系統的に調べるとともに、熱分解直後の nascent char 上に HCl ガスを流通して、生成する表面塩素種の構造解析に取り組み、得られた結果を総合して、塩素化芳香族構造 (C-Cl 結合) の生成メカニズムを検討した。

### 3. 研究の方法

(1) 石炭：試料には、炭化度の異なる八種類の石炭 (BZP, WAN, ILL, BCN, LSN, PIT, UFP, POC) を用いた。炭素と塩素の含有量は、各々、74~91 wt% と 330~1800  $\mu\text{g/g}$  の範囲にあった。粒径は  $\leq 150 \mu\text{m}$  である。

(2) 昇温熱分解：実験には、石英製ガス流通式固定床反応装置を使用した。石炭 2.0g を純  $\text{N}_2$  (>99.9995%) 気流中  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  で  $440^\circ\text{C}$  または  $800^\circ\text{C}$  まで加熱し、生成する HCl を IR で連続分析した。タールとチャー中の塩素含有量は、ASTMD2361 法で定量した。

(3) チャーの塩化水素 (HCl) 処理と昇温脱離実験：石英製固定床反応管に充填した活性炭 (C, 94 wt%; Cl, 140  $\mu\text{g/g}$ ; ash, 1.6 wt%) あるいは褐炭 (C, 66 wt%; Cl, 840  $\mu\text{g/g}$ ; ash, 0.6 wt%) を純 He (>99.99995%) 雰囲気下  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  で加熱し、処理温度 ( $350^\circ\text{C}$  と  $500^\circ\text{C}$ ) に到達後、直ちに 130 ppmv HCl/ $\text{N}_2$  ガスに切り替えて 30 min 間流通したのち、純 He 中で冷却した。次いで、純  $\text{N}_2$  気流中  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  で室温から  $950^\circ\text{C}$  まで再加熱し、HCl 処理したチャーから発生する HCl を分析した。比較のため、130 ppmv HCl/ $\text{N}_2$  ガスの代わりに  $\text{N}_2$  のみで熱処理した試料も作成し、上記と同様の昇温脱離 (TPD: Temperature Programmed Desorption) に供した。

(4) X線光電子分光 (XPS) 分析：石炭もしくはチャーを In 板に保持し、Mg-K $\alpha$  を線源として、 $4 \times 10^{-7} \sim 6 \times 10^{-8}$  Pa の真空度で 2000 回積算した。得られた全スペクトルの結合エネルギーは  $\text{In}_2\text{O}_3$  の  $\text{In}3d_{5/2}$  (444.9 eV) で補正し、その後、Shirley 法によりバックグラウンドを除去した。

(5) 塩素 K 殻 X 線吸収端微細構造 (Cl XANES) 分析：測定は、ブルックヘブン国立研究所の BeamLine X-19A で行った。エネルギー補正は NaCl のピークを 2825.0 eV として行った。

(6) 鉍物質の組成分析：石炭中の鉍物質組成は、 $815^\circ\text{C}$  で燃焼して得た高温灰を、HF と王水の混合水溶液を用いて完全に溶解し、溶液中の金属イオンを誘導結合高周波プラズマ分光

分析 (ICP-ES) 装置で定量した。分析では、Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Fe、Ti の 8 元素を定量した。各金属の形態を酸化物 (高硫黄炭中の Ca は硫酸塩) と見なし、灰分量を計算したところ、その値は実測値の 94~110% に相当した。

### 4. 研究成果

(1) 熱分解時の HCl 生成プロファイル：図 1 に、LSN (80 wt% C)、UFP (86 wt% C) ならびに POC (91 wt% C) の結果を示す。LSN 炭では、HCl は  $390^\circ\text{C}$  付近から生成し、 $410^\circ\text{C}$  と  $480^\circ\text{C}$  には、それぞれ、小さなピークと主ピークが出現し、 $580^\circ\text{C}$  にもショルダーが認められた。これに対して、UFP 炭と POC 炭からの HCl 生成は、LSN より低温で起こり、 $380^\circ\text{C}$  と  $500^\circ\text{C}$  には二つのピークが現れ、 $580^\circ\text{C}$  にもショルダーが観測された。全ての試料の結果をまとめると、HCl は  $380 \sim 410$ 、 $480 \sim 510$ 、 $580^\circ\text{C}$  付近に生成ピークを示し、その存在ならびに各温度での生成速度は炭種に強く依存した。このような傾向は、炭素含有量が大きく異なる多種類の石炭でも観測されている。

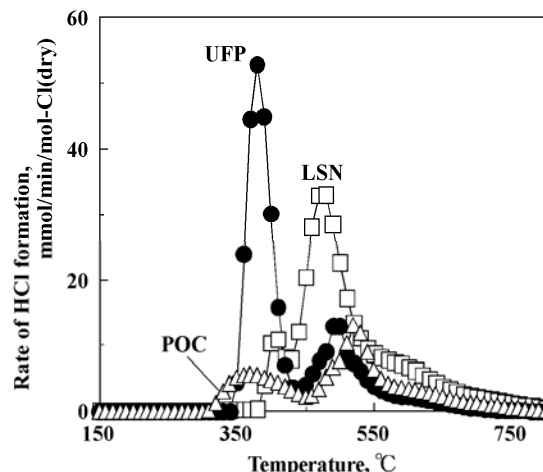


図 1 三種類の石炭の昇温熱分解時における HCl 生成プロファイル

(2) 塩素分布と炭種： $800^\circ\text{C}$  での HCl の収率は、POC を除く七種の石炭では 53~74% に上る一方、チャー中塩素の収率は 25~45% であり、タール中塩素は多くても 5% に過ぎなかった。このように、多くの場合、塩素の 50% 以上が  $800^\circ\text{C}$  までに HCl に変化した。POC 炭では HCl 収率が 17% と低かった。この理由として鉍物質の影響が考えられたので、そこで、この点を解明するため、原炭中の Ca/Cl 原子比と HCl 収率の関係を調べた。その結果を図 2 に表す。HCl 収率は Ca が多い石炭で低い傾向が認められた。また、POC 炭の  $800^\circ\text{C}$  チャーの Ca 2p XPS 測定では、 $346 \sim 355$  eV に  $\text{CaCl}_2$  の  $2p_{3/2}$  と  $2p_{1/2}$  のピーク (それぞれ、 $348.0$  eV と  $351.5$  eV) を含む幅広いスペクトルが出現し、両者のピーク強度は原炭に比べ大きかった。

以上の結果より、Caを多く含むPOCでは、発生したHClの多くがCa種(例えばCaO)と反応して熱的に安定なCaCl<sub>2</sub>に変化し、その結果、チャー中の塩素の割合が高くなったと推測される。HClとCaOからのCaCl<sub>2</sub>生成は、本実験条件下では熱力学的に起こり易い。

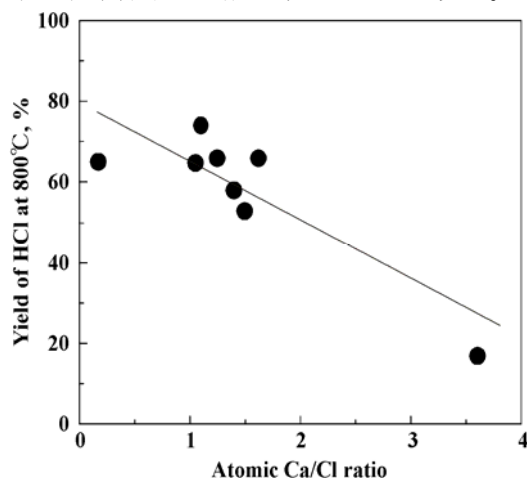


図2 HCl収率と石炭中のCa/Cl原子比の関係

(3) アルゴンヌ炭中の塩素の化学形態: 上記の結果は、HClの発生挙動が石炭やチャー中の塩素の存在状態と密に関連することを強く指摘する。そこで、XPS法を駆使して、塩素の表面組成を調べた。図3aに、UFPとPOC炭のCl 2pスペクトルを示す。実線で表すように、196~204eVに幅広いピークが出現し、これは

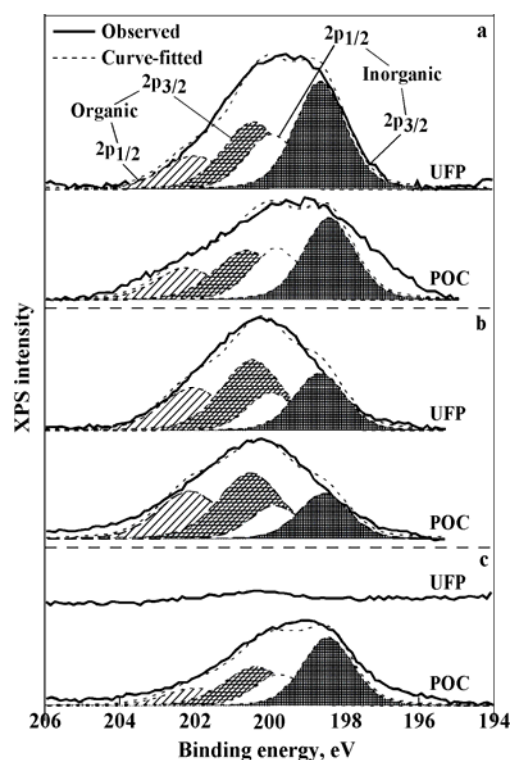


図3 UFPとPOCの原炭(a)および440°C(b)と800°C(c)チャーのCl2p XPSスペクトル

全試料で共通しており、波形分離法(破線)で求めた有機塩素の割合は42~49%であった。

次に、XANESで塩素の化学形態を調べた。その結果、測定したUFPとPOC炭中の塩素の多くは、細孔やマイクロクラック内の水分に溶け込んだ状態(Cl<sup>-</sup>)で存在し、POC炭ではNaClも観測されたが、有機塩素の存在は全く認められなかった。従って、有機のC-Cl種は表面にのみ存在するのかもしれない。

また、XPS法で定量した表面のCl/C原子比(0.30×10<sup>-2</sup>~0.59×10<sup>-2</sup>)は元素分析で求めた値(0.024×10<sup>-2</sup>~0.071×10<sup>-2</sup>)の約10~15倍に上り、塩素は表面に濃縮していることが判明した。

(4) チャー表面の塩素の化学組成: 図3bに、UFP炭とPOC炭の440°CチャーのCl 2p XPSスペクトルを示す。原炭(図3a)に比べ196~200 eVのピーク強度が低下し、熱分解過程で塩素の化学形態分布が変化した。このような傾向は、測定したILL、LSN、PITでも観測され、また、試料に依らず原炭の結果(3項)に比べ有機塩素の割合が増加して61~64%となり、表面のCl/C原子比(0.60×10<sup>-2</sup>~0.89×10<sup>-2</sup>)も原炭の値(3項)を上回った。

表1に、表面とバルクが1:1に対応すると仮定して求めた440°Cチャーの無機と有機の塩素含有量を示す。原炭の結果に比べ、多くの石炭では無機塩素が減少し、一方、有機塩素は増大し、その程度は前者で大きかった。また、無機塩素の減少分と有機塩素の増加分の差(表1)は、図1で観測された440°C以下のHCl生成量とほぼ一致した。上記の結果より、440°C以下の低温で生成したHClは主に無機塩素由来と思われ、そのHClの一部はチャー表面の炭素活性サイトと二次的に反応してC-Cl結合に変化するものと推論される。

表1 塩素分析とXPSで求めた原炭と440°Cチャー中の無機と有機の塩素量

Sample	Raw coal		440°C char	
	Inorg. <sup>a</sup>	Org. <sup>b</sup>	Inorg. <sup>a</sup>	Org. <sup>b</sup>
	(μg/g-coal)		(μg/g-coal)	
ILL	450	360	310	380
LSN	300	280	210	320
PIT	450	390	270	410
UFP	920	670	310	490
POC	830	630	480	860

<sup>a</sup>Inorganic chlorine. <sup>b</sup>Organic chlorine.

図3cに、800°CチャーのCl2pスペクトルを表す。温度を440°Cから800°Cまで上げると、UFP炭では塩化物に帰属されるシグナルがほぼ完全に消失した。一方、POCでは200~204 eVにおける強度が低下し、無機と有機の塩素濃度は、それぞれ、680 μg/gと490 μg/gと

求められ、440°C チャー (表 1) より無機塩素が増加する一方、有機塩素は減少し、表面の Cl/C 原子比も  $0.89 \times 10^{-2}$  から  $0.62 \times 10^{-2}$  に低下した。以上より、図 1 の 440°C 以降の HCl は、低温で一旦脱離した HCl と炭素サイトとの二次的反応で生成した塩素種もしくは石炭中に元々存在する有機塩素化合物由来であると考えられ、このような C-Cl 結合から発生した HCl の一部は鉍物質、例えば CaO、と反応して固相中に保持される (図 2) と推測される。

(5) チャーと塩化水素の反応: 上述したように、石炭の熱分解時に発生した HCl は、チャーと二次的に反応して無機塩化物と有機塩素に変化する可能性が強く示唆された。そこで、350°C もしくは 500°C で熱処理 (熱分解) して得た活性炭 (AC) と褐炭 (BC) のチャー上に、130 ppmv HCl/N<sub>2</sub> ガスを 30 min 間流通し、この過程における HCl 濃度の変化を調べた。その結果、いずれの場合も濃度は減少することが判明した。次に、HCl 減少速度を求め、その時間変化を図 4 に示した。AC チャーは、処理温度に関わらず類似のプロファイルを与え、速度は 20~25 min で極大に達した。一方、BC チャーの 500°C での速度は、初期には AC を上回ったが、約 10 min で極大値を示したのち急激に低下した。初期の速度は BC チャーで大きかったが、これは褐炭中に元々含まれる Fe<sup>3+</sup> や Ca<sup>2+</sup> から生成したナノ微粒子の高い反応性に基因すると推測される。

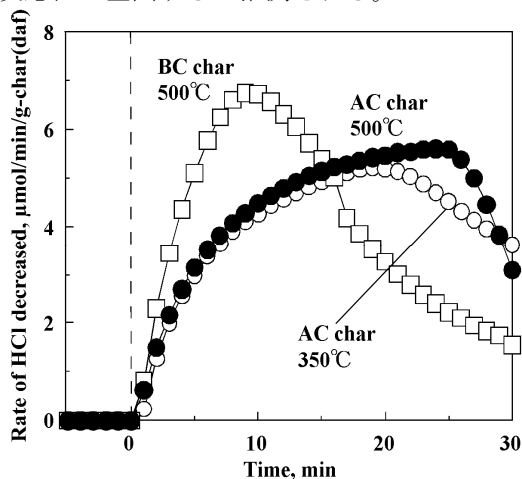


図 4 HCl 処理過程における HCl の減少速度

図 4 の各曲線より HCl 減少量を算出したところ、チャーの種類や処理温度に関わらずほぼ一定となり、120~125 μmol/g であった。これに対して、表面積は AC チャーが 840~870 m<sup>2</sup>/g、BC チャーは 260 m<sup>2</sup>/g となり、後者は表面積が小さいものの減少量は AC チャーと同程度であった。これは主に、両者に含まれる金属の組成や炭素の活性サイト数が異なることに基因すると考えられる。

(6) 塩化水素処理したチャーの昇温脱離プロファイル: 図 5 は、HCl 処理したチャーの TPD 過程で発生する HCl の温度変化曲線を表す。但し、試料中に元々存在する Cl 由来の HCl は除いた。AC チャーは、いずれの場合も 560°C 前後と 740°C にショルダーと主ピークを与え、これらの生成速度は 500°C 処理で大きかった。BC チャーは、550°C に主ピークを示し、630°C 付近にもショルダーが観測されたが、700°C 以上では HCl は発生しなかった。

上記の曲線から求めた HCl 脱離量 (図 5) は、AC の 350 と 500°C チャーでは、各々、45 と 70 μmol/g となり、一方、BC の 500°C チャーでは 5 μmol/g に過ぎず、同程度の HCl 減少量を示すチャーでも発生量は大きく異なった。つまり、固相中に取り込まれた HCl は全て脱離せず、かなりの量はチャー中に留まり、その程度はチャーの種類や処理温度に依存することが明らかとなった。これは、取り込まれた HCl の化学形態が異なることを強く示唆する。

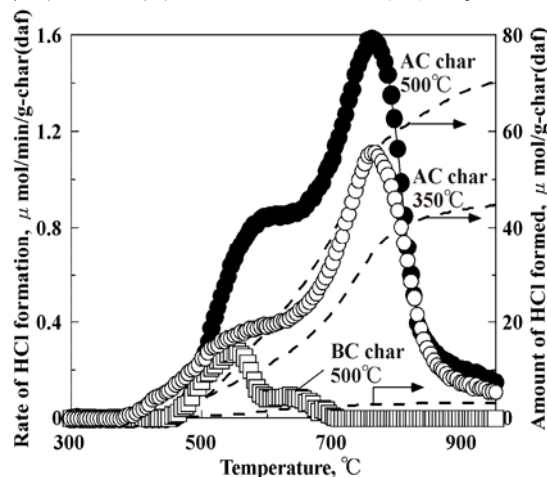


図 5 HCl 処理したチャーの昇温脱離過程で生成する HCl の速度と量

(7) 生成した表面塩素種の化学組成: 図 6a に、AC 500°C チャーの Cl XPS スペクトルを示す。純 N<sub>2</sub> で熱処理した場合、塩化物に帰属されるシグナルは検出されなかった。これに対して、HCl で処理すると 199~205 eV にブロードなピークが出現した。クロロベンゼンの Cl 2p<sub>3/2</sub> ピークは 200.5±0.5 eV に現れるので、塩素化芳香族が生成したことは明白である。202~205 eV のピークの帰属は今後の課題である。

図 6b は、Ar エッジング後のスペクトルを表す。HCl 処理を施したチャーの XPS 強度は、204 eV 前後で低下する一方、198~202 eV では大きくなり、201 eV に主ピークが観測された。塩素分布は試料深さに依存し、塩素化芳香族構造とともに無機塩化物も存在した。TPD 後 (図 6b) には、200~204 eV 前後のピークはほぼ完全に消失し、無機塩素化合物に帰属される小さなピークのみが認められた。

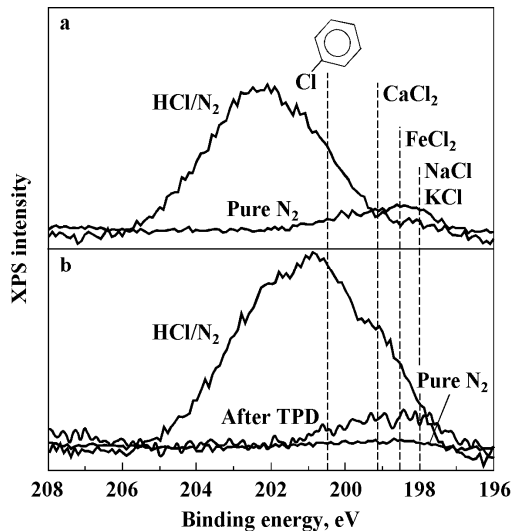
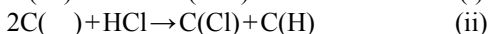
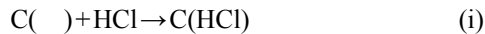
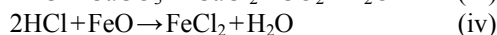
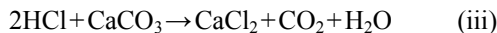


図6 AC 500°CチャーのCl2p XPS スペクトル:  
(a) エッチング前, (b) エッチング後

(8) チャーと塩化水素の反応機構: 図4と6の結果より, HCl 処理過程では, AC チャー中の炭素活性サイト (C( )) や無機成分が HCl と反応して, 塩素化芳香族構造や無機塩化物が生成した。このような反応は, BC チャーでも進行すると思われる。C( ) と HCl との反応は, 以下のように表すことができる。



C(HCl) は活性サイトに化学吸着した HCl を示し, (ii) 式は HCl が解離して異なるサイトに取り込まれることを表す。これらの種が C-Cl 結合として XPS で観測されたと推論される。HCl と反応する無機成分としては Ca や Fe が考えられ, 500°C では主に次のような反応が起こり得る。



本条件下では, いずれも生成系に有利である。

図6によると, HCl 処理を施したチャーの TPD 時に発生した HCl (図5) の主なソースは, 表面の塩素化芳香族構造であると思われる。また, (iii), (iv) 式で生成する CaCl<sub>2</sub> あるいは FeCl<sub>2</sub> とチャー由来の微量の H<sub>2</sub>O との反応は, 前者は平衡論的に起こり難いが, FeCl<sub>2</sub> からの HCl 生成は無視できない。従って, チャー中に残留する塩素は CaCl<sub>2</sub> のような熱的に安定な無機塩化物であると推測される。

上記の(1)~(8)の結果を総合すると, 石炭の熱分解過程で 440°C 以下で生成する HCl は原炭中に元々含まれる無機塩化物に由来し, 高温で発生する HCl は低温で一旦脱離した HCl とチャーとの二次的な反応で形成された塩素化芳香族に主に基因すると考えられる。このような HCl の二次的な反応は, 廃棄物の焼却や鉄鉱石の焼結といったプロセスでも容易に起こり得ると思われ, 今後は生成した

塩素化芳香族からの有害有機塩素化合物の生成挙動を明らかにする必要がある。

(9) 結論: XPS を用いて, 八種類のアルゴンス標準炭中の塩素の組成を調べた結果, 多くの場合, 塩素は表面に濃縮された状態で存在し, 無機塩化物の一部は熱分解時に 440°C 以下で HCl に変化した。また, 440°C チャー表面には, 原炭に比べ多くの有機塩素が存在する一方, 800°C チャーではその割合が減少した。

加熱に伴う有機塩素の生成機構を調べるため, チャーと HCl の二次的反応の可能性を検討した。その結果, 活性炭と褐炭のチャーを 350~500°C で HCl 処理すると, 両者の反応は生じ, 取り込まれた塩素の一部は再加熱時に HCl として脱離し, 残りは固相中に残留した。活性炭チャーでは, HCl は高温で生成し, その量も多かった。HCl 処理した活性炭チャーの Cl2p XPS 測定を行ったところ, 塩素化芳香族構造の有機塩素や無機塩化物に帰属されるピークが出現し, HCl はチャー中の炭素活性サイトや金属種と反応することが判明した。一方, TPD 後には, 有機塩素のスペクトルは消失し, 無機塩化物のみが存在した。

## 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7件)

- ① Tsubouchi, N.; Hayashi, H.; Kawashima, A.; Sato, M.; Suzuki, N.; Ohtsuka, Y. Functional Forms of the Fluorine and Carbon in Fly Ashes Recovered from Electrostatic Precipitators of Pulverized Coal-Fired Plants, *Fuel* **2009**, inpress. 査読有り
- ② Ohtsuka, Y.; Tsubouchi, N.; Kikuchi, T.; Hashimoto, H. Recent Progress in Japan on Hot Gas Cleanup of Hydrogen Chloride, Hydrogen Sulfide and Ammonia in Coal-Derived Fuel Gas, *Powder Technol.* **2009**, 190, 340-347. 査読有り
- ③ Tsubouchi, N.; Ohtsuka, Y. Nitrogen Chemistry in Coal Pyrolysis: Catalytic Roles of Metal Cations in Secondary Reactions of Volatile Nitrogen and Char Nitrogen, *Fuel Process Technol.* **2008**, 89, 379-390. 査読有り
- ④ Tsubouchi, N.; Hashimoto, H.; Ohtsuka, Y. Sulfur Tolerance of an Inexpensive Limonite Catalyst for High Temperature Decomposition of Ammonia, *Powder Technol.* **2008**, 180, 184-189. 査読有り
- ⑤ Tsubouchi, N.; Ohtsuka, Y. Chlorine Chemistry in Coal Pyrolysis, *Proceedings of the 3<sup>rd</sup> International Symposium on Sustainable Materials Engineering* **2008**, 3, 115-121. 査読無し
- ⑥ Tsubouchi, N.; Saito, T.; Sato, M.; Suzuki, N.; Ohtsuka, Y. Chlorine Functional Forms of Argonne Premium Coal Samples and the Changes with Water Washing and in Slow

Heating Rate Pyrolysis, *Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem.* **2007**, *52*, 78-79.

査読無し

- ⑦ Tsubouchi, N.; Hayashi, H.; Suzuki, N.; Ohtsuka, Y. Functional Forms of the Fluorine and Carbon in Fly Ashes Formed in Pulverized Coal Combustion, *Proceedings of the 9<sup>th</sup> China-Japan Symposium on Coal and Cl Chemistry* **2006**, *9*, 41-42. 査読無し

[学会発表](計 10 件)

- ① 坪内直人, 林英和, 佐藤正秀, 鈴木昇, 大塚康夫, 石炭中のフッ素のフライアッシュへの分配を支配する要因の検討, 廃棄物学会研究発表会, 京都 (2008. 11. 21).
- ② 坪内直人, 佐藤正秀, Frank E. Huggins, 大塚康夫, XPS 法を用いる石炭の熱分解時の塩素の形態変化に関する研究, 石炭科学会議, 京都 (2008. 10. 10).
- ③ 川島彬之, 坪内直人, 大塚康夫, 石炭利用時の塩素の挙動: 塩化水素と金属ドーパ炭素との低温反応と表面塩素種の生成, 石炭科学会議, 京都 (2008. 10. 10).
- ④ 坪内直人, 鈴木昇, 大塚康夫, アルゴンヌ炭の熱分解過程における塩素の形態変化と HCl の生成挙動, 日本エネルギー学会大会, 東京 (2008. 8. 5).
- ⑤ 坪内直人, 橋本裕之, 大高典明, 川島彬之, 大塚康夫, 電気炉製鋼工程におけるヘキサクロロベンゼンの生成機構: 集塵ダスト中の炭素の化学状態と塩化水素による炭素の表面塩素化, 東北大学多元物質科学研究所発表会, 仙台 (2007. 12. 12).
- ⑥ 坪内直人, 大塚康夫, 石炭中のフッ素のフライアッシュへの分配に対する未燃炭素の役割, 日本鉄鋼協会秋季講演大会, 岐阜 (2007. 9. 19).
- ⑦ 坪内直人, 橋本晴美, 山田哲夫, 大塚康夫, 昇温脱離/昇温酸化を用いたフライアッシュ中の未燃炭素の化学状態の解析, 日本エネルギー学会大会, 福岡 (2007. 8. 2).
- ⑧ 坪内直人, 林英和, 橋本裕之, 大塚康夫, フライアッシュ中のフッ素の化学形態と溶出挙動, 化学系学協会東北大会, 秋田 (2006. 9. 22).
- ⑨ 坪内直人, 大塚康夫, 炭素物質と塩化水素との反応による表面塩素種の生成, 化学系学協会東北大会, 秋田 (2006. 9. 22).
- ⑩ 坪内直人, 佐藤正秀, 鈴木昇, 大塚康夫, 石炭の熱分解時における HCl の二次的反応: HCl と炭素物質とのモデル反応に関する研究, 石炭科学会議, 高知 (2006. 10. 12).

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

坪内 直人 (TSUBOUCHI NAOTO)  
東北大学・多元物質科学研究所・助教  
研究者番号: 90333898

### (2) 研究分担者

### (3) 連携研究者