

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 15 日現在

機関番号：34416

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2009～2011

課題番号：21656191

研究課題名（和文）

カルシウム含有アルコール溶液中でチタンに形成するカルシウム濃縮皮膜の開発

研究課題名（英文）

Development of Ca-condensated film deposited on Ti in alcoholic solutions containing Ca ions

研究代表者

春名 匠 (HARUNA TAKUMI)

関西大学・化学生命工学部・准教授

研究者番号：70243186

研究成果の概要（和文）：

生体内に埋入した Ti および Ti 合金の周囲への骨形成能を向上させるために、 $\text{Ca}^{2+}$ を含むエタノール溶液中で Ti に電気化学処理を行い、骨形成を促進させることが知られている炭酸カルシウムなどの Ca を成分元素に含むカソード皮膜を Ti 表面に形成させる技術の開発を本研究の目的とした。とくに、生成するカソード皮膜の性状に及ぼす環境因子 ( $\text{CaCl}_2$  濃度,  $\text{H}_2\text{O}$  濃度, 温度) の影響を明らかにするとともに、*in vitro* 試験によりハイドロキシアパタイトが優位に生成する皮膜条件の調査を行った。

研究成果の概要（英文）：

Our research group has been tried to develop the technique for preparation of the film accelerating the formation of hydroxyapatite. The technique bases on the electrochemical treatment to Ti in alcoholic solution containing  $\text{Ca}^{2+}$ . In this study, we have investigated the characteristics of the film depending on various environmental factors in preparing (temperature and concentrations of  $\text{CaCl}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$ ) and the understand in optimum film conditions promoting the formation of hydroxyapatite.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	700,000	0	700,000
2010 年度	600,000	0	600,000
2011 年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
総計	2,300,000	300,000	2,600,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：チタン, アパタイト, エタノール, 炭酸塩皮膜, 電気化学, 生体材料

## 1. 研究開始当初の背景

現在、Ti は生体用硬組織代替材料として広く使用されている。これは Ti の持つ機械的特性や化学的特性が、生体に極めて良く適合しているためである。そのため、国内

では人工股関節のステム、骨折固定材などのデバイスがステンレス鋼などから Ti 合金に代わりつつある。しかし、従来の工業製品と同等の表面仕上げをした純 Ti は擬似体液中で骨との結合に 30 日近くかかるという

報告<sup>1)</sup>があり, Ti および Ti 合金の骨形成能をさらに向上させる表面処理技術が求められている。

Ti および Ti 合金の骨形成能を向上させる手法として, ハイドロキシアパタイト(HAp)などのリン酸カルシウムを Ti 表面に噴きつけるプラズマ溶射<sup>2)</sup>や Ca イオンを注入するイオン注入法<sup>3)</sup>などがある。プラズマ溶射は臨床的にも使用されているが, 高価な大型装置が必要な上, 人工歯根などの小さなものには溶射効率が低く, 生産性が悪い。また, 廉価な手法として, アルカリ処理<sup>4)</sup>があるが, 高い骨形成能を付与させるためには高濃度のアルカリ溶液への長時間の処理が必要であり, 安全面で不安が残る。近年では, 材料表面への炭酸カルシウム被覆が骨形成能を向上させるという報告<sup>5)</sup>があり, HAp をはじめとするリン酸カルシウム系セラミックスだけでなく, 生体活性材として炭酸カルシウムを Ti などの金属材料に被覆させることが注目され始めた。

## 2. 研究の目的

本研究室では,  $\text{Ca}^{2+}$ を含むアルコール溶液中で Ti に電気化学処理を施し, Ti の表面に炭酸カルシウムや水酸化カルシウムなどの Ca を含むカソード皮膜を作製し, Ti の骨伝導性向上を目指している。しかし, 電気化学処理により作製した皮膜は, 同一条件で作製したにもかかわらず炭酸カルシウムや水酸化カルシウムなどが生成し, 皮膜生成物の生成条件は未だ確立していない。

そこで, 本研究は,  $\text{Ca}^{2+}$ を含むエタノール溶液中で生成する Ti のカソード皮膜の生成条件を明らかにするとともに, *in vitro* 試験によりハイドロキシアパタイトが優位に生成する皮膜条件の調査を行った。

## 3. 研究の方法

### (1) カソード皮膜の特性に及ぼす $\text{CaCl}_2$ 濃度の影響

#### ① 目的

$\text{CaCl}_2$  を溶解させたエタノール溶液において Ti に Ca を含むカソード皮膜を作製し, エタノール溶液中の  $\text{CaCl}_2$  濃度がカソード皮

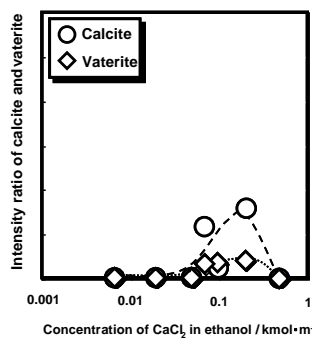


Fig.1 Effect of concentration of  $\text{CaCl}_2$  in ethanol solutions on intensity ratio of calcite and vaterite.

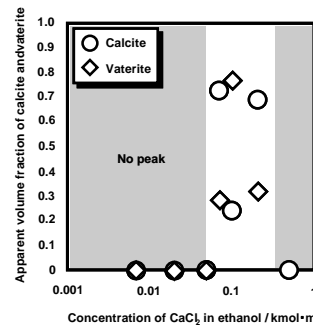


Fig.2 Apparent volume fraction of calcite and vaterite in the product as a function of the  $\text{CaCl}_2$  concentration in ethanol solutions.

膜の特性に与える影響を調査した。また, 各条件で作製した皮膜の *in vitro* 試験によるハイドロキシアパタイトの生成状況も同時に調査した。

#### ② 方法

試料にはエメリー紙 (0→6/0) で研磨した JIS 第 2 種純 Ti (10 mm×10 mm×2 mm) を使用した。電気化学処理として作用極, 対極には上述の試料を, 参照電極には Ag/AgCl 電極 ( $3.3 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$  KCl) を使用した。試験溶液には  $\text{CaCl}_2$  濃度を  $0.007\sim 0.5 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$  に変化したエタノール溶液を  $\text{N}_2$  ガス脱気しながら用いた。電気化学処理は, 作用極 Ti に定電位 ( $3.0 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$ ) を与え, 室温 (298 K) で対極 Ti に対して  $0.18 \text{ ks}$  カソード分極処理を行った。各種条件で作製した試料は *in vitro* 試験としてハンクス溶液 (310 K) に浸漬した。

#### ③ 成果

電気化学処理後, Ti 表面には炭酸カルシウム (Calcite および Vaterite) が生成した。炭酸カルシウムの生成量とエタノール溶液中の  $\text{CaCl}_2$  濃度との関係を Fig.1 に示す。なお, Calcite および Vaterite ピーク強度比は, XRD プロファイルにおける 104 ピーク ( $2\theta = 29.369^\circ$ ), 114 ピーク ( $2\theta = 32.754^\circ$ ) から求め, 以下のように下地 Ti の 110 ピーク ( $2\theta = 62.937^\circ$ ) を基準として算出した。

$$I_c = I_c(104) / I_{\text{Ti}}(110) \quad (1)$$

$$I_v = I_v(114) / I_{\text{Ti}}(110) \quad (2)$$

Fig.1 より,  $\text{CaCl}_2$  濃度の増加にともなって Calcite ピーク強度比は増加し  $\text{CaCl}_2$  濃度  $0.2 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$  で最大となり,  $0.5 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$  で減少した。また,  $\text{CaCl}_2$  濃度の増加に対して Vaterite ピーク強度比も増加し, 約  $0.1 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$  で最大となり, その後, 減少し  $0.5 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$  で消失した。次に,  $\text{CaCl}_2$  エタノール溶液中で電気化学処理を行った後, 生成した炭酸カルシウム中の Calcite と Vaterite の割合を Fig.2 に示す。なお, Calcite と Vaterite との割合は Rao の式<sup>6)</sup>を参考に算出した。Fig.2 より,  $\text{CaCl}_2$  濃度約  $0.1 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$  で Calcite, Vaterite と

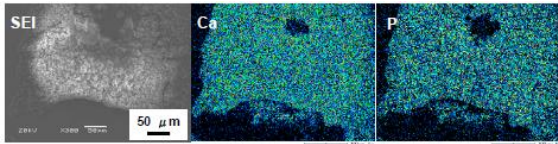


Fig.3 SEI and elemental maps of Ca and P on Ti cathodically polarized in ethanol solution of 0.02 M  $\text{CaCl}_2$  followed by exposure to SBF for 3 days.

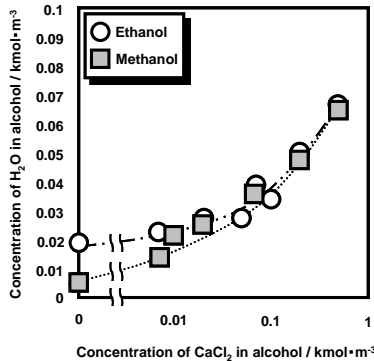


Fig.4 Effect of concentration of  $\text{CaCl}_2$  in alcohol solutions on concentration of  $\text{H}_2\text{O}$  in alcohol solutions.

に最大値を示した。電気化学処理で作製した各種試料をハンクス溶液に 3 日浸漬すると、 $\text{CaCl}_2$  濃度  $0.02 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$  で Fig. 3 のような球状生成物が観察された。この球状生成物は元素マッピング結果より、Ca と P で構成されていることが明らかとなり、HAp が擬似体液中で生成する典型的な形態が球状であるという点からも、Fig. 3 の球状生成物は HAp であると考えられる。エタノール溶液中の  $\text{CaCl}_2$  濃度と  $\text{H}_2\text{O}$  濃度との関係を Fig. 4 に示す。 $\text{CaCl}_2$  濃度  $0 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$  つまり純エタノール中の  $\text{H}_2\text{O}$  濃度は約  $0.02 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$  であることがわかり、純エタノール中に僅かな  $\text{H}_2\text{O}$  が存在していることがわかった。また、エタノール溶液中の  $\text{CaCl}_2$  濃度を増加させると  $\text{CaCl}_2$  試薬に吸着していた  $\text{H}_2\text{O}$  のためにエタノール溶液中の  $\text{H}_2\text{O}$  濃度も増加した。

(2) カソード皮膜の特性に及ぼす  $\text{H}_2\text{O}$  濃度の影響

#### ① 目的

エタノール溶液中の  $\text{CaCl}_2$  濃度が増加すると、 $\text{H}_2\text{O}$  濃度は増加した。これは、 $\text{CaCl}_2$  の極めて高い吸湿性<sup>7)</sup>のために、溶液作製の段階で混入したものと考えられる。Ti のカソード皮膜形成を明確にするためには、エタノール溶液中の  $\text{H}_2\text{O}$  を考慮する必要がある。そこで、 $\text{Ca}^{2+}$ /エタノール溶液に添加した  $\text{H}_2\text{O}$  が Ti のカソード皮膜形成へ及ぼす影響を調査した。また、各条件で作製した皮膜の in vitro 試験によるハイドロキシアパタイトの生成状況も同時に調査した。

#### ② 方法

試料、電気化学処理および in vitro 試験は(1)②項と同様の手順で行い、電気化学処

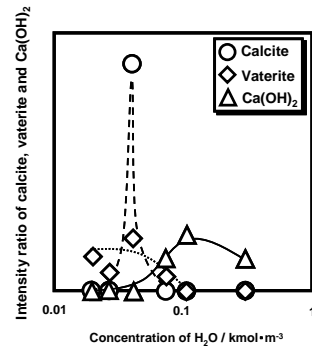


Fig.5 Effect of concentration of  $\text{H}_2\text{O}$  in methanol solution of  $0.07 \text{ M CaCl}_2$  on intensity ratio of calcite, vaterite and  $\text{Ca(OH)}_2$ .

理の試験溶液のみ  $\text{H}_2\text{O}$  濃度を  $0.01 \sim 0.3 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$  に変化させた  $0.07 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3} \text{ CaCl}_2$  エタノール溶液を使用した。

#### ③ 成果

電気化学処理後、Ti 表面には炭酸カルシウム (Calcite および Vaterite) および水酸化カルシウムが生成した。炭酸カルシウムおよび水酸化カルシウムの生成量と  $\text{CaCl}_2$  エタノール溶液中の  $\text{H}_2\text{O}$  濃度との関係を Fig. 5 に示す。なお、Calcite および Vaterite のピーク強度比は式 (1) および (2) を、水酸化カルシウムのピーク強度比は XRD プロファイルにおける 011 ピーク ( $2\theta = 33.936^\circ$ ) から求め、下地 Ti の 110 ピーク ( $2\theta = 62.937^\circ$ ) を基準として算出した。

$$I_{\text{Ca(OH)}_2} = I_{\text{Ca(OH)}_2(011)} / I_{\text{Ti}(110)} \quad (3)$$

Fig. 5 より、 $\text{H}_2\text{O}$  濃度約  $0.07 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$  までは炭酸カルシウムが、 $0.07 \sim 0.3 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$  では水酸化カルシウムが検出された。また、水酸化カルシウムピーク強度は約  $0.1 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$  で最大となった。また、 $\text{H}_2\text{O}$  濃度  $0.07 \text{ kmol}\cdot\text{m}^{-3}$  以上で作製した皮膜は水酸化カルシウムの単一相皮膜であった。この水酸化カルシウムが生成した皮膜をハンクス溶液に 3 日浸漬すると、Fig. 6 のような球状生成物が観察された。球状生成物は元素マッピングの結果から Ca と P で構成されており、(1)③項の成果と同様 HAp であると考えられる。

#### ④ in vitro 試験による HAp 形成能

(1)②項で作製した炭酸カルシウム皮膜、ならびに(2)③項で作製した水酸化カルシウム皮膜にハンクス溶液を用いた in vitro 試験を行うと HAp が生成した。ハンクス溶液中における HAp の被覆率の経時変化を Fig. 7 に示す。炭酸カルシウム、水酸化カルシウ

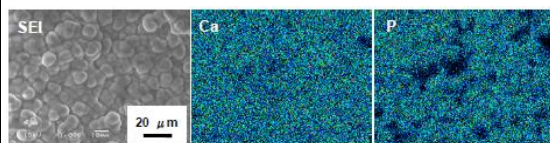


Fig.6 SEI and elemental maps of Ca and P on Ti cathodically polarized in ethanol solution of  $0.07 \text{ M CaCl}_2$  with  $0.106 \text{ M H}_2\text{O}$  followed by exposure to SBF for 3 days.

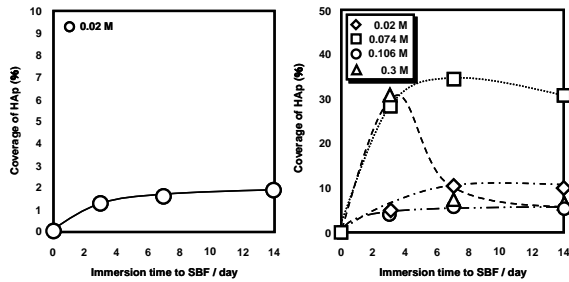


Fig.7 Effect of immersion time to simulated body fluid (SBF) on coverage of HAp formed on Ti cathodically polarized in (a) ethanol solution of various  $\text{CaCl}_2$  concentrations and (b) 0.07 M  $\text{CaCl}_2$  ethanol solution with various  $\text{H}_2\text{O}$  concentrations.

ム皮膜に関わらず、皮膜上に生成する HAp の被覆率はハンクス溶液浸漬 3 日でほぼ決定し、以後、浸漬時間を増大させても HAp の被覆率はほとんど変化しないことがわかった。ただし、水酸化カルシウム皮膜上に生成した HAp の被覆率は、7 日目で減少し、HAp 皮膜の剥離が観察された。次に、EDX で測定した生成物別の Ca/Ti モル濃度比、つまりカソード皮膜中の Ca 量とハンクス溶液浸漬 3 日目の試料表面の P/Ti モル濃度比および HAp の被覆率との関係を Fig. 8 に示す。生成物が炭酸カルシウム、水酸化カルシウムに関わらず、電気化学処理で作製した皮膜の Ca/Ti モル濃度比が高いほど、HAp 形成能が高いことがわかった。また、本実験で作製した炭酸カルシウム、水酸化カルシウムは同等の HAp 形成能を有していることが明らかになった。これらの結果を踏まえて、電気化学処理で作製した Ca 皮膜の Ca/Ti モル濃度比とハンクス溶液浸漬 3 日目の試料表面の P/Ti モル濃度比および HAp 被覆率との関係を Fig. 9 に示す。Fig. 9 より、Ca/Ti モル濃度比が約 1 を境界にして、急激に HAp の形成能が向上することがわかった。

### (3) カソード皮膜の特性に及ぼす温度の影響

#### ① 目的

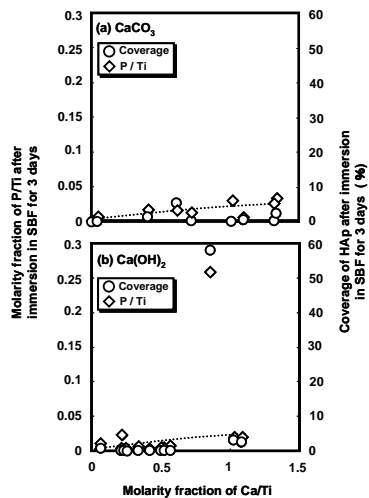


Fig.8 Effect of molarity fraction of Ca/Ti on molarity fraction of P/Ti and coverage of HAp after immersion to SBF for 3 days. The films on Ti are (a)  $\text{CaCO}_3$  and (b)  $\text{Ca(OH)}_2$ .

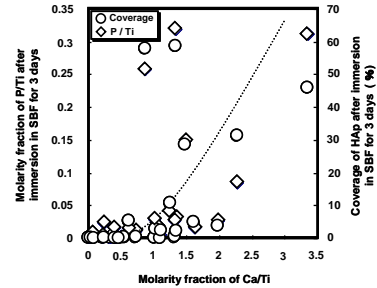


Fig.9 Effect of molarity fraction of Ca/Ti on molarity fraction of P/Ti and coverage of HAp after immersion to SBF for 3 days. Ti was cathodically polarized in various  $\text{CaCl}_2$  alcohol solutions.

本研究では、 $\text{Ca}^{2+}$ を含むエタノール溶液を種々の温度に制御して電気化学処理を行い、Ti の表面に生成したカソード皮膜の性状に及ぼす処理温度の影響を調査した。

#### ② 方法

試料、電気化学処理および in vitro 試験は (1)②項と同様の手順で行い、電気化学処理の試験溶液のみ  $\text{H}_2\text{O}$  濃度を  $0.03 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 、 $0.07 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$   $\text{CaCl}_2$  エタノール溶液を使用し、試験温度を変化させた。

#### ③ 成果

処理溶液を各温度に制御して電気化学処理を行った後の対極 Ti 試料表面の SEM 画像を Fig. 10 に示す。いずれの温度で処理した試料の表面にも皮膜が形成されており、温度によって皮膜の形態が異なることが確認できた。また、EDX による元素分析の結果から、いずれの皮膜も Ca を成分に持つことがわかった。Fig. 11 に処理溶液を各温度に制御して電気化学処理を行った後の対極 Ti 試料表面の XRD 結果を示す。323, 343 K で電気化学処理した試料からは  $\text{CaCO}_3$  の一種である Calcite および Vaterite の結晶を示すピークが複数確認された。273, 298 K で処理した試料は、Fig. 10 で皮膜が確認できたにもかかわらず、母材である Ti 以外の明確なピークはほとんど検出できなかった。したがって、低温で電気化学処理を行って生成させたカソード皮膜は、XRD では検出できない

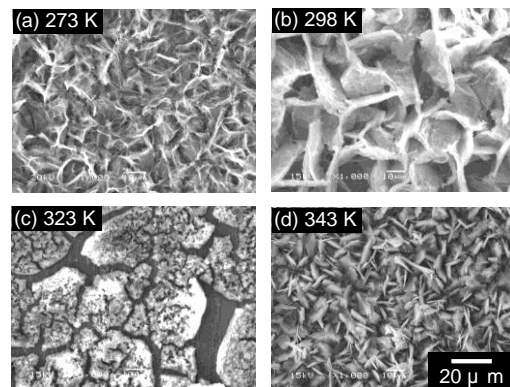


Fig.10 Surfaces of Ti cathodically polarized at  $3.0 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$  for 180 s in ethanol solution of  $0.07 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$   $\text{CaCl}_2$  at (a) 273, (b) 298, (c) 323 and (d) 343 K.

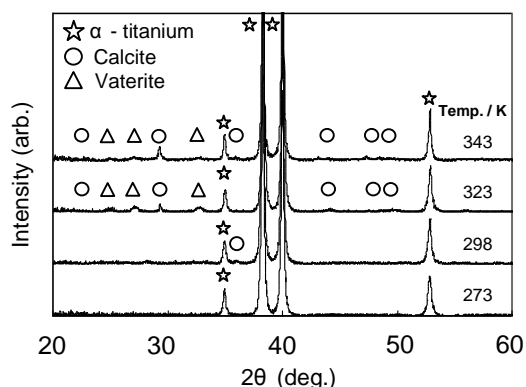


Fig.11 XRD patterns obtained from Ti cathodically polarized at 3.0  $V_{Ag/AgCl}$  for 180 s in ethanol solution of  $0.07 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3} \text{ CaCl}_2$  at 273, 298, 323 and 343 K.

非晶質 Ca 化合物が含まれていると考えられる。

#### 4. 研究成果のまとめ

$\text{Ca}^{2+}$ を含むエタノール溶液中で生成する Ti のカソード皮膜の生成条件を明らかにするとともに、*in vitro* 試験によりハイドロキシアパタイトが優位に生成する皮膜条件の調査を行い、以下の知見を得た。

##### (1) $\text{CaCl}_2$ 濃度の影響

① $\text{CaCl}_2$ 濃度の増加にともなって Calcite ピーク強度は増加し  $\text{CaCl}_2$ 濃度  $0.2 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ で最大となり、 $0.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ で減少した。また、 $\text{CaCl}_2$ 濃度の増加に対して Vaterite ピーク強度も増加し、約  $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ で最大となり、その後、減少し  $0.5 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ で消失した。

② $\text{CaCl}_2$ 濃度約  $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ で Calcite, Vaterite の生成割合は最大値を示した。

③ $\text{CaCl}_2$ 濃度が増加すると  $\text{CaCl}_2$ 試薬に吸着していた  $\text{H}_2\text{O}$ のために、エタノール中の  $\text{H}_2\text{O}$ 濃度も増加した。したがって、Ti のカソード皮膜形成には、エタノール溶液中の  $\text{H}_2\text{O}$ を考慮する必要がある。

##### (2) $\text{H}_2\text{O}$ 濃度の影響

①エタノール中の  $\text{H}_2\text{O}$ 濃度が  $0.07 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 以下では、主に炭酸カルシウムが、 $0.07 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$ 以上では水酸化カルシウムが生成した。

##### (3) 温度の影響

①いずれの温度で処理した試料の表面にも Ca を成分に持つ皮膜が形成されていた。

②323, 343 K で電気化学処理した試料には Calcite および Vaterite が生成した。また、273, 298 K で処理した試料には、XRD では検出できない非晶質 Ca 化合物が形成されていると考えられる。

##### (4) HAp 形成能

①エタノール溶液中で炭酸カルシウムおよび水酸化カルシウム皮膜を作製した Ti をハanks溶液に浸漬すると HAp が生成した。

②生成した HAp の被覆率は、炭酸カルシウ

ム、水酸化カルシウムの皮膜に関わらずハanks溶液 3 日でほぼ決定し、水酸化カルシウム皮膜では 7 日目で HAp が剥離し減少することもあることがわかった。

③本実験で作製した炭酸カルシウム、水酸化カルシウムは同等の HAp 形成能を有していることが明らかとなり、HAp 形成能は皮膜の Ca/Ti モル濃度比に依存する。

#### 参考文献

- 1) 埜 隆夫, 大川昭治, 菅原 敏, 近藤清一郎, 歯科材料・器械, 11[5], pp.777-783, (1992).
- 2) K. A. Thomas, J. F. Kay, S. D. Cook, M. Jarcho, J. Biomed. Mater. Res., 21[12], pp.1395-1414, (1987).
- 3) 埜 隆夫, 太田 守, 村上晃一, 木原重光, 歯科材料・器械, 10[17], pp.113-114, (1991).
- 4) H. M. Kim, F. Miyaji, T. Kokubo, T. Nakamura, J. Ceram. Soc. Jpn., 105[2], pp.111-116, (1997).
- 5) A. Obata, N. Ogura, T. Kasuga, J. Ceram. Soc. Jpn., 116[1], pp.14-19, (2008).
- 6) 「レイナーキャナム 無機化学」, 西原寛, 高木 繁, 森山広思 訳, 株式会社 東京化学同人, p.180, (2009).

#### 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)

[学会発表] (計 10 件)

- ① 野中厚志, 春名 匠,  $\text{H}_2\text{O}$ 濃度を制御した  $\text{Ca}^{2+}$ /エタノール溶液中でのカソード分極による Ti 表面への Ca 皮膜形成, 第 16 回関西大学先端科学技術シンポジウムポスターセッション, 2012. 01. 23, 関西大学.
- ② 野中厚志, 春名 匠,  $\text{H}_2\text{O}$ 濃度を制御した  $\text{Ca}^{2+}$ /エタノール溶液中で Ti に印加したカソード電位が Ca 皮膜形成に与える影響, 軽金属学会第 121 回秋季大会, 2011. 11. 12, 早稲田大学.
- ③ 野中厚志, 春名 匠,  $\text{H}_2\text{O}$ 濃度を制御した  $\text{Ca}^{2+}$ /エタノール溶液中でカソード分極した Ti への Ca 皮膜形成, 第 149 回日本金属学会 2011 年秋期講演大会, 2011. 11. 08, 沖縄コンベンションセンター.
- ④ 野中厚志, 春名 匠,  $\text{Ca}^{2+}$ /エタノール溶液中における Ti 表面のカソード皮膜形成に及ぼす温度の影響, 平成 22 年度軽金属学会関西支部若手研究発表会, 2011. 01. 07, 関西大学.

⑤ 春名 匠, 安部翔太, 今川翔平, 金森俊和, カルシウムイオンを含むメタノール溶液中で Ti に生成させたカソード皮膜特性, 第 147 回日本金属学会 2010 年秋期講演大会, 2010. 09. 27, 北海道大学.

⑥ 春名 匠, 今川翔平, 安部翔太, 電気化学処理による Ti 表面上へのカソード皮膜の形成とハイドロキシアパタイトの析出挙動, 第 118 回軽金属学会春期講演大会, 2010. 05. 23, 関西大学.

⑦ 石元裕貴, 森藤健介, 春名 匠, Ti-Ca 合金表面上に析出するハイドロキシアパタイトの形成条件, 第 118 回軽金属学会春期講演大会, 2010. 05. 22, 関西大学.

⑧ 春名 匠, H<sub>2</sub>O を添加した Ca<sup>2+</sup>/エタノール溶液中で Ti に形成したカソード皮膜のハイドロキシアパタイト形成能, 第 146 回日本金属学会 2010 年春期講演大会概要集, 2010. 03. 29, 筑波大学.

⑨ 今川翔平, 春名 匠, Ca<sup>2+</sup>を含むエタノール溶液中で Ti 表面に形成されるカソード皮膜の特性, 軽金属学会関西支部「若手研究者・院生による研究発表会」ポスターセ

ッション, 2010. 01. 06, 大阪府立大学.

⑩ 今川翔平, 春名 匠, Ca<sup>2+</sup>を含むエタノール溶液中に添加した H<sub>2</sub>O が Ti のカソード皮膜形成に及ぼす影響, 第 145 回日本金属学会 2009 年秋期講演大会概要集, 2009. 09. 15, 京都大学.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

春名 匠 (HARUNA TAKUMI)

関西大学・化学生命工学部・准教授

研究者番号 : 70243186

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号 :

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号 :