

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25年 6月18日現在

機関番号：13401

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22550072

研究課題名（和文） ラテックス粒子の油水界面移動の技術を用いた巨大生体分子の界面反応の解析

研究課題名（英文） Used of transfer technology of latex particles in oil/water interface to imitating interfacial reaction of huge biomolecular

研究代表者

陳競鳶（CHEN JINGYUAN）

福井大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：50311676

研究成果の概要（和文）：電気化学的および光学的に検出できる荷電ラテックスを生体分子の模倣体とし、模倣実験による生体系の制御因子を見出した。また、単分散したイオン性ラテックス粒子を合成し、粒子の界面移動および油水界面での自発乳化を見出した。その展開として、水中への水素気泡の安定分散、水中への水銀金属粒子の自発的分散を見つけた。粒子・液滴・気泡の電気化学を主題とした第九回 ECHEMS 国際会議の特別講演に招待された。

研究成果の概要（英文）：Ionic latex particles were examined electrochemically and optically in the light of possibility of simulated biomolecules. Oil droplets and water droplets were found to be formed spontaneously near interfaces between oil and water phases, regardless of the latex. The formation of the droplets at the interface was applied to the gas|water interface and the mercury|water interface. Hydrogen bubbles were dispersed in water spontaneously, and kept stable. Metal mercury droplets were also dispersed in water. One of researchers was an invited speaker in ninth international conference (9ECHEMS) for electrochemistry of nano particles, droplets and bubbles.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2400000	720000	3120000
2011年度	700000	210000	910000
2012年度	700000	210000	910000
年度			
年度			
総計	3800000	1140000	4940000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学

キーワード：電気化学・油水界面・イオン化ラテックス粒子・自発乳化・水銀分散・水素気泡・統計熱力学・微小電極

1. 研究開始当初の背景

(1) 研究の学術的背景：本研究に関連する国内・国外の研究動向と位置づけ：

油水界面を通過するイオンの構象をつかむため、イオン化した巨大ラテックスを電気化学駆動によって移動させ、粒子の位置を可視化する。界面吸着や模擬イオンチャンネル等の存在を問う。

イオンが油水界面を通過するとき、測定精

度、測定感度、イオン移動制御の観点から電気化学的手法が優れている。では、どのように移動するか。つまり移動イオンは油水界面全体にわたって均一に通過するのか、界面に一旦吸着して過剰量分だけ移動するのか、イオンチャンネルのように界面の特定部位のみイオンが通過するのか、キャピラリウェーブのようなゆらぎがイオン移動を起こすか²⁾、界面活性剤の偏在がイオン移動を引き起こす

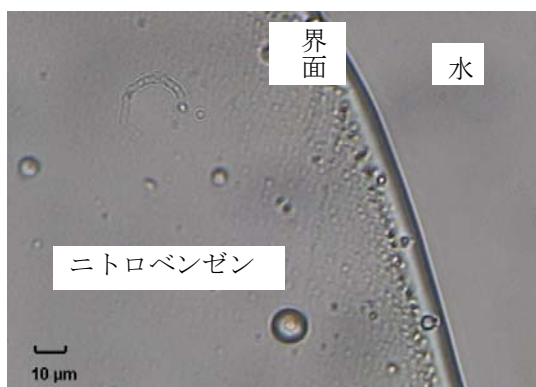


図1 マイクロ微粒子の動きを観察できる油水界面の光学顕微鏡写真。

かなど。本研究はその一部を解明するため、光学顕微鏡で図1のような可視化および動画画像化できる両性イオン性高分子微小球（ラテックス）を用いて、油水界面の微小球の移動を測定する。

類似な研究として、イオンがミセル化¹⁾やエマルション化²⁾して、他相に移動する例が報告されている。粒子が大きい点で本研究と類似しているが、本提案は光学顕微鏡により可視化できる点で他と異なる。ミセル化やエマルション化では、界面の動きは電流の振動³⁾や流体力学的不安定性⁴⁾として現れる。しかし原因となるイオン移動を直接観察できていない。イオン移動の時間的および空間的分布の情報を得たい。一方、界面の局所情報を得るのに、界面の幾何学的突起⁵⁾やキャピラリーウェーブが考慮され⁶⁾、グイーチャップマンの連続的な電気二重層理論の作る界面を貫くイオン移動に新しい視点を与えている。しかしコンピュータシミュレーションによって得られる結果は、計算条件の一表現であり、実際のイオン移動と異なる。これまで、イオン移動の描像は、電流測定や蛍光強度の測定などによる移動イオン全体を測定したもの、またはシミュレーションによるものに限られていた。本当の描像を描き出した研究はない。それをここで実現する。

(2) これまでの研究成果を発展させる本研究の着想に至った経緯：

油水界面のイオン移動研究を支える土台は2002年からの基盤研究(c)「エマルション模擬生態系における一酸化窒素の電気化学分析」である。7報の論文を審査付き学術誌に搭載された。エマルションの性質-微小液粒子の電気的合一を電気的細胞融合の模擬系として考え、油水界面における酸化還元活性物質(一酸化窒素、触媒、たんぱく質の活性中心)の移動に伴う反応を解明するまで到達しないか、解析するため、エマルションの電極反応の画像をデジタル化した。電流応答と画像から、油水界面のイオン移動はときに液滴の移動であることに気付いた。Ref. 2 にイオンが油水

界面移動を行なうとき、界面でのエマルションの生成を観測されたきっかけでもある。その上、本研究室が模擬イオン-酸化還元種をもつラテックスの合成に成功した。種々ラテックスの電極反応の解析が確立した。その上、粒子の色経時変化の観察は特意であった(図2)。それ故、イオンの油水界面の移動を光学顕微鏡により観測しながら電流応答を分析し、生体環境中の分析化学の上で主要な情報である油水界面イオン移動、巨大生体分子の界面反応のメカニズムの解明の研究に着想する。

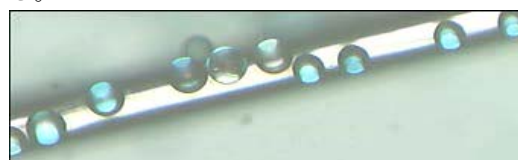


図2. 直径11マイクロメートルのポリアニリン粒子の光学顕微鏡写真。電極反応による色の变化を観察できた。

この研究の背景には、電荷を持ったラテックスの合成、および粒子一個当たりの電荷数を決定できること、油および水中で溶解しないことなど、技術的に難しい課題を含んでいる。我々は酸化還元ラテックスの電極反応の研究において、これらの課題の大部分をすでに解決している。とりあえず、水相にポリスチレンスルホン酸塩ラテックスを分散し、油相と接触させたところ、光学顕微鏡下で粒子の移動の動画を得ることができた(図1)。この動画が研究のきっかけである。本研究では、固定電荷のあるラテックスを、支持電解質のある水相に分散し、両相間に電位をかけると、ラテックスのイオン移動電位に応じて、ラテックスが水相から油相に移動することが予測できる。その電流電位曲線および光学顕微鏡下における動画を測定し、電位は固定電荷イオンの種類とどんな関係にあるか、粒子の界面移動速度と電流との関係、移動粒子の界面における分布、分布と電位との関係、界面の安定性とゆらぎ、粒子のもつ分析電荷と電気量との関係、巨大タンパク質などの移動の条件を明らかにする。

(3) 学術的な特色・独創的な点及び予想される結果と意義：

巨大荷電ラテックスをイオンとみなして可視化するのが特徴である。目に見える界面イオン移動は、動画を見ているだけで物理法則に基づいて多数の分子の協同運動がわかる。界面イオン移動だけでは、ラテックスの合成の専門家にできる実験であるが、電位で制御し、その速度と粒子分布を求めようとするところに、高分子合成+電気化学測定+熱力学を組み合わせた新鮮味がある。界面における粒子分布はイオンチャンネルのように

界面の特定部位のみラテックスが通過するのに近いと予想している。そうであればイオン移動は不均一であるから、拡散によって移動するという従来の考え方を改める必要がある。一方、ラテックスの固定イオンの多くは対イオンによって中和されているので、移動イオンはわずかな電流しか与えないと予想される。最後に、牛肝臓由来のヘミンを固定したラテックスを用い、生体分子の界面反応の解析を行う。

- (1) Md. A. Rahman, H. Doe, M. Okamoto, R. Arakawa, *Electrochim. Acta*, 44 (1998) 39. ; M. Shinshi, T. Sugihara, T. Osakai, M. Goto, *Langmuir*, 22 (2006) 5937; Y. C. Fiamegos, C. D. Stalikas, *Anal. Chimica Acta*, 550 (2005) 1; S. F. Matzke, A. L. Creagh, C. A. Haynes, J. M. Prausnitz, H. W. Blanch, *Biotechn. Bioeng.* 40 (2004) 91.
- (2) J. Chen, M. Satoh, *J. Electroanal. Chem.* 172 (2004) 153; D. T. Wasan, Z. M. Gu, N. N. Li, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 77 (1984) 67; T. Goto, K. Maeda, Y. Yoshida, *Langmuir*, 21 (2005) 11788-11794.
- (3) T. Kakiuchi, *J. Electroanal. Chem.*, 569 (2004) 287; V. I. Kovalchuk, D. Vollhardt, *Adv. Colloid Interface Sci.* 114/115 (2005) 267; R. Ishimatsu, F. Shigematsu, T. Hakuto, N. Nishi, T. Kakiuchi *Langmuir*, 23 (2007) 925-929.
- (4) Md. M. Islam, T. Okajima, T. Osaka, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 19425.
- (5) C. G. Verdes, M. Urbakh, A. A. Kornyshev, *Electrochem. Commun.* 6 (2004) 693; R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* 113 (2000) 1618.
- (6) G. Luo, S. Malkova, J. Yoon, D. G. Schultz, B. Lin, M. Meron, I. Benjamin, P. Vanysek, M. L. Schlossman, *Science* 311 (2006) 216; L. I. Daikhin, A. A. Kornyshev, M. Urbakh, *J. Electroanal. Chem.* 483 (2000) 68.

2. 研究の目的

油水界面イオン移動は、イオンチャンネル機構などの生体膜の機能性を解明する上で、最も単純なモデル系として重要である。しかし、生体組織では、実は天文学的な数の分子集合体、個体の移動だけではないことも明らかとなった。これらの多数の分子の協同運動は、単純な物理法則に基づいて決定されていることは疑う余地がないか、解明する近道は可視化である。ラテックス粒子の油水界面移動の技術を用いた巨大生体分子の界面反応の解析が本申請の最終目的である。

3. 研究の方法

電気化学および光学的検出できる巨大荷電ラテックスをイオンとみなして可視化し、

粒子と油水界面の直接的相互作用に着目する。界面の電位制御と光学的手法を組み合わせた界面研究法を通じて、(1). 全体の動き：相手の粒子との衝突や、移動粒子の界面における分布・速度と電流・電位との関係の解明、(2). 化学反応による粒子の色の変化過程から界面特異的反応のメカニズムの解明、を行う。

4. 研究成果

(1) 単分散した巨大荷電ラテックス(論文②、⑦)：

電気化学および光学的検出できる単分散した巨大荷電ラテックス、ポリプロピルアクリルアミドアクリル酸ヒドロゲル粒子を合成した。ラテックスのSEM観察およびその分散液の光学顕微鏡観察(図3)により、粒子の形状、分散性などの基本的な性質を求めた。

- ラテックス粒子に固定された官能基の濃度を、重量法および電気化学測定法により同定した。一粒子は 6.0×10^8 のカルボキシル基を含んでいた。
- ラテックス粒子はガラスや、白金表面に規則的配列の形で自発的に吸着された。この粒子は、 $pK_a=5.2$ を持つ1モルの高濃度の固体カルボキシル酸に相当した。ラテックスフィルムコーティングした電極では、物質移動を妨害せず、電気化学的に活性であった。
- ラテックスフィルムコーティング電極から解離した水素イオンの量は、カルボキシル基の持つ量の19%であった。同じ化学物質のフィルムからの解離率3%と比較すると、はるかに優っていた。
- 粒子修飾電極は中性溶液中、電極近傍にpH 4.5の酸性環境を提供し、1,4-ナフトキノンの電気化学的還元のための水素イオンの供給源として働いた。
- 粒子の半径は、懸濁液の塩濃度、pH値、温度の減少により0.5-1.0 μm 、の範囲で可逆的に変化した。粒子の密度は、乾燥状態が0.30 g/cm^3 、濡れた状態が0.98 g/cm^3 であった。

カルボキシル基は弱酸基であり、強酸基に変わると粒子の機能性がどうなるかに興味を持ち、強酸基を持つポリスチレンスルホン酸ラテックス粒子を合成し、その物理化学機能性の差異から、新たな応用に展開した。粒子の界面での移動、異相界面の張力、電気二重層に注目した。

- 光散乱光の強度はポリスチレンラテックス粒子の懸濁液の濃度に比例することが証明した。粒子の巨視的な分布だけではなく、濃度に関する定量的な検量線が得られ、濃度に関する定量的な分析法を確立した。

- イオン伝導度は、電荷数の二乗に比例するので、イオン数 8.9×10^5 を持つポリスチレンスルホン酸ラテックス粒子は、高いイオン伝導性を提供でき、ボルタンメトリー支持電解質として働いた。
- そこで、遠心分離により脱イオン化された粒子を支持塩とし、交流インピーダンスを用い、平行線電極間の距離・粒子体積分率を変化しながら懸濁液のイオン伝導率を測定した。ラテックス懸濁液の伝導率はラテックス粒子の拡散に起因し、対イオンではないことを証明した。

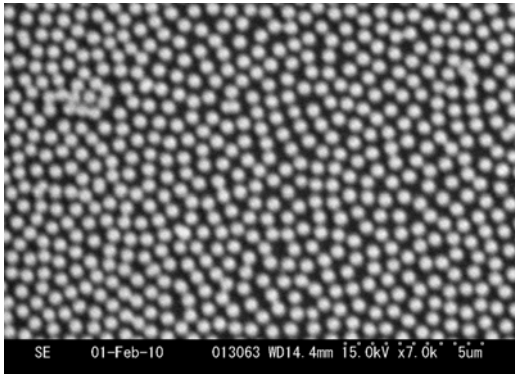


図 3 ポリプロピルアクリルアミドアクリル酸ヒドロゲル粒子の顕微写真。

(2) 油水界面の物質移動(論文①) :

水相に分散したラテックス粒子がニトロベンゼン相に移動する条件において油水界面を光学顕微鏡で観察すると、界面付近にはラテックスとは大きさの異なる粒子が多数観測された。油相中に光学的に可視サイズの水滴が自発的に形成したと思われる。逆に、水相には光学可視サイズ以下の水滴が形成された。滴の大きさが比較的均一であった。油水界面でエマルジョンが自発的に形成することが分かった。展開として、ニトロベンゼン或いは 2-nitrophenyloctyl ether (油相) と水相との界面における水滴の移動を分光スペクトル、光散乱、およびボルタンメトリーなどの分析法により定量的データを得た。

- 油を水相と静かに接触により界面を形成させた。油水両相とも透明だが、光散乱による測定結果では、それぞれ異相中に滴が存在した。水滴は油相側の界面近傍およびそのバルク方向 0.1 mm 以内に、水滴は水の側で自然に形成された。バルクにある水滴はブラウン運動していた。
- 油水界面での自発乳化は、時間とともに発展した。油と水の接触時間との依存性から、エマルジョン形成速度を見積った。
- フェロセンを飽和した油と水を用い、電位制御と光学的手法を組み合わせた界面研究法を開発した。ボルタンメトリー

ピーク電流は水中に溶かしたフェロセンおよびフェロセンを含まれている油滴の拡散によって制御された。その比は $1/3.6$ 倍、油滴の個数濃度が $1.1 \times 10^{14} \text{ dm}^{-3}$ と見積った。隣接した 2 つの油滴の間の平均距離は $L = 2.1 \text{ } \mu\text{m}$ だった。拡散による油滴衝突の時間は $L^2/D = 1.3$ 秒に対応した。油滴集合が起こらない理由は、衝突時間が実験時間に比べて著しく長いからであった。

(3) 液体金属水銀と水の界面(論文⑥) :

電気化学反応の基礎的な考え方は、ポーラログラフ法によって発展した。その特徴は、水銀滴を電極にすると負の電位でも水素イオンの還元が起きにくいこと、電極表面の更新により吸着層ができにくいこと、滴下時間によって界面張力の情報が得られること、滴下の対流による見かけの定常状態電流が得られることなどである。ところが極大波と言われる水銀電極特有の不安定現象が見られ、これは固体電極では現れない。通常では、水銀表面が界面張力の局所的变化によって、対流を起こすと考えられている。油水界面での自発乳化と同様に、水と接した水銀が安定したナノ粒子として水中に分散することが実験から分かった。通常分析化学の分野で使っている SCE 参照電極から、自発分散した水銀の定性、定量測定を行った。金属粒子の電極反応機構を実験により解明し、水銀滴の水溶液中の準安定性を実験データにより証明した。

(4) 水素ガスと水の界面(論文④) :

滴は油水界面に限らず、水素ガスが水と接したとき、気泡が生成するかに興味を持った。水素を水にバブリングしたとき、油水界面での自発乳化と同様に、水素ガスが安定した泡として水中に存在することが分かった。

- 光散乱による測定結果では、気泡の直径は 400~500 nm で、9 時間安定だった。遠心分離をかけたとき、50 g の力をかけても安定していた。遠心分離をかけた後の気泡濃度を測定した。気泡濃度は回転加速度と共に一次に減少し始め、やがて一定値に近づいた。長時間の高速回転を与えても、水素気泡を容易に取り除くことができなかった。
- 水素気泡を含む溶液のボルタンメトリーでは、酸化ピークが現れた。その電流値は光散乱光の強度に比例した。ボルタンメトリー電流により溶液中の水素濃度を正確に決定できた。
- 気泡溶解反応に関する動的データが、微小電極の利点を利用して拡散電流から得られた。反応速度は溶解速度によって制御された。溶解速度定数は $2 \times 10^{-8} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ で、気泡/水界面の線形移動速度に換算すると 0.4 mm s^{-1} だった。

- 密閉容器中の水素の電極酸化反応が、気泡の溶解によって供給された水と水素分子によって引き起こされたことが分かった。

(5) ナノスケール電極の展開(論文③⑤) :

ナノ電極が局在する電極活物質の分析に有力である。粒子、液滴、気泡に関する動的データが、微小電極の利点を利用して拡散電流が得られることから、ナノスケール電極の研究にも大きく貢献した。

- ガラス封入した超微小円盤電極を作製した。電極の直径を走査型電子顕微鏡 SEM により決定した。電極の直径とファラデー電流の関係では、直径 5 μm 以上の電極が齋藤式に従ったが、2 μm 以下の電極では電流が齋藤式の値より小さくなった。この現象を定常状態拡散でのフィックスの第一法則のメモリ拡散の観点から説明した。

- 形状と拡散電流の関係を、SEM、およびボルタンメトリーにより定量的データを基にして明らかにした。楕円と円盤の拡散電流の見積もり差は 4% だった。

(6) 高粘度異相中の粒子の移動(論文⑨) :

ラテックス粒子の油水界面移動の他に、高粘度液体の移動に試みた。(論文⑨) 結果として、ラテックス粒子が探針として、高粘度液体のネットワーク構造の解析に役立った。

(7) 得られた成果の国内外における位置付とインパクト :

この研究では、油水界面だけでなく、気体・液体金属と水界面でも水相に均一の大きさの気泡・液滴が現れる。これにより以下の 3 点で、大きいインパクトを与えた。

- 燃料電池の発展 : 水素の酸化を用いる燃料電池では、水素の気泡から水と水素になる過程が律速になるはずである。
- 海洋環境改善 : 酸素ガスも同様である。魚は溶解した酸素をエラから取り入れていると言われるが、本研究の実験結果では、魚は酸素分子ではなく酸素気泡を取り入れている。
- 猛毒である水銀の扱い。

その研究の結果は世界的に注目され、日本の科学者として、2013 年 6 月にポーランドで開催予定の“粒子・液滴・気泡の電気化学”を主題とした第九回 ECHEMS 国際会議に特別講演を招待された。

(8) 今後の展望 :

粒子・液滴・気泡の電気化学を主題として、基礎研究を進める。

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 18 件、全査読有)

- ① J. Chen, K. Iwama, K. J. Aoki, T. Nishiumi, Self-Dispersion of Mercury Droplets from Saturated Calomel Electrodes into Solutions, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 査読有, Vol. 8, 2013, pp. 7394-7400, ISSN 1452-3981
- ② K. J. Aoki, X. Zhao, J. Chen, T. Nishiumi, Voltammetry in low concentration of electrolyte supported by ionic latex suspensions, *J. Electroanal. Chem.*, 査読有, Vol. 697, 2013, pp. 5-9, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2013.03>
- ③ C. Li, K. J. Aoki, J. Chen, T. Nishiumi, Salt-free electrolysis of water facilitated by hydrogen gas in thin layer cell, *Reports in Electrochem.*, 査読有、印刷中、2013, www.dovepress.com - open access to scientific and medical research [ID47741]
- ④ B. Wang, K. J. Aoki, J. Chen, T. Nishiumi, Slow scan voltammetry for diffusion-controlled currents in sodium alginate solutions, *J. Electroanal. Chem.*, 査読有, Vol. 700, 2013, pp. 60-64, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2013.04.018>
- ⑤ K. Aoki, H. Toda, J. Yamamoto, J. Chen, T. Nishiumi, Is hydrogen gas in water present as bubbles or hydrated form? *J. Electroanal. Chem.*, 査読有, Vol. 668, 2012, pp. 83-89, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2012.01.013>
- ⑥ K. Aoki, C. Ouyang, C. Zhang, J. Chen, T. Nishiumi, Comparison of diameters of disk microelectrodes obtained from microscopes with those evaluated from steady-state currents, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 査読有, Vol. 7, 2012, pp. 5880-5892, ISSN 1452-3981, www.electrochemsci.org/papers/vol7/7075880.pdf
- ⑦ M. Li, K. Aoki, J. Chen, T. Nishiumi, Voltammetric determination of concentrations of ferrocene-included nitrobenzene droplets in water, *J. Electroanal. Chem.*, 査読有, Vol. 655, 2011, pp. 159-163, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2011.03.018>

- m. 2011. 02. 015
- ⑧ T. Li, K. Aoki, J. Chen, T. Nishiumi, Voltammetric electrodes modified with swollen polyacrylic latex particles, *J. Electroanal. Chem.*, 査読有, Vol. 656, 2011, pp. 279-284, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2010.10.009>
- ⑨ K. Aoki, C. Ouyang, J. Chen, T. Nishiumi, Diffusion-controlled current at elliptically deformed microelectrodes, *J. Solid State Electrochem.*, 査読有, Vol. 15, 2011, pp. 2305-2309, <http://dx.doi.org/10.1007/s10008-011-1448-y>

[学会発表] (計 19 件)

- ① J. Chen, Voltammetry of hydrogen bubbles, latex particles and oil droplets, 9th ECHEMS Meeting, Lochow, Poland, June 23-26, 2013
- ② J. Chen, K. Aoki, C. Li, Voltammetric determination of self-emulsified mercury metal in aqueous solution, The 14th International Conference on Electroanalysis, Slovenia, Portoroz June 3-7, 2012
- ③ J. Chen, K. Aoki, Q. Wang, J. Yu, Contribution of Emulsification to Thickness of Three-Phase Boundaries, 63rd Annual Meeting of International Society of Electrochemistry, Prague, Czech Republic, Aug. 19-24, 2012,
- ④ 陳競鷹, Jie Yu, 青木幸一, 西海豊彦, 薄層油膜電極におけるエマルションが引き起こす反応, 第 58 回ポーラログラフイーおよび電気分析化学討論, 八王子市, 2012 年 11 月 27-28 日, 2A01
R. Polarography, 58 (2012) 2A01
- ⑤ 陳競鷹, Qian Wang, 青木幸一, 西海豊彦, 油 | 水 | 電極の三相界面における反応層の厚さの自発的エマルションによる変化, 日本電気化学会 77 回学会, 浜松 2012 年 3 月 29-30 日, 1N31
- ⑦ 陳競鷹, Jie Yu, 青木幸一, 西海豊彦, 電気化学法による油水界面に生成したエマルション量の測定, 第 57 回ポーラログラフイーおよび電気分析化学討論, 沖縄, 2011 年 12 月 1-2 日, 2B10
R. Polarography, 57 (2011) 2B10
- ⑧ T. Li, K. Aoki, J. Chen, Voltammetry of the carboxylate

functionalized particles-modified electrodes,

61th The Pittsburgh Conference on Analytical Chemistry and Applied Spectroscopy, Atlanta, GA. USA, Mar. 13-18, 2011, 440-29P

- ⑨ M. Li, K. Aoki, J. Chen, Multistep Spontaneously Formed Emulsions at Water|Nitrobenzene Interface, 13th International Symposium on Electroanalytical Chemistry, Changchun, China, (Aug. 19-22, 2011) P124

[その他]

ホームページ等

<http://asura.apphy.u-fukui.ac.jp/~chen/>
<http://www.echems9.pl/scientific-profile>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

陳 競鷹 (CHEN JINGYUAN)
福井大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：50311676

(2) 研究分担者

青木 幸一 (AOKI KOICHI)
福井大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：80142264

西海 豊彦 (NISIUMI TOYOHICO)
福井大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：10377476