

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 10 日現在

機関番号：13601

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2014

課題番号：23360303

研究課題名(和文)高性能バイオマテリアルとしてのカーボンナノチューブ複合セラミックスの開発

研究課題名(英文)Development of carbon nanotube-ceramics composites as high performance biomaterials

研究代表者

樽田 誠一(Taruta, Seiichi)

信州大学・学術研究院工学系・教授

研究者番号：00217209

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,300,000円

研究成果の概要(和文)：長寿命セラミック人工関節の開発を目的に、アルミナセラミックスへ強化材として、カーボンナノチューブ(CNTs)を複合化した。複合体の破壊靱性を向上させるには、欠陥の少ない細いCNTsを均一分散させ、さらに微構造を微細化することが必要であることを見出した。また、生体不活性材料であるアルミナセラミックスを粗研磨および熱濃リン酸処理すると、アルミナセラミックスが生体活性を示す可能性があることを見出した。これは人工関節へ応用するには望まれている性質である。さらに、CNTsを骨再生のための足場材料として応用するため、CNTs/ガラス発泡体を作製した。気泡壁にCNTsが比較的均一に分散した発泡体が得られた。

研究成果の概要(英文)：In order to develop the long-operating life artificial joints, carbon nanotubes (CNTs) were combined with alumina ceramics as reinforcement. We found that to enhance the fracture toughness of the composites, it was necessary not only that thinner CNTs having a few defects were dispersed uniformly in the composites but also that the microstructures of the composites were finer. Also, it is known that alumina ceramics are originally bioinert materials. So we found that alumina ceramics, which were ground coarsely and then heated with conc. phosphoric acid, had possibility to show bioactivity. The bioactivity is required property to use the alumina ceramics as artificial bone. Furthermore, in order to apply CNTs as scaffolds to regenerate living bone, CNTs/glass foam composites were fabricated. The foam composites in which CNTs were dispersed relatively uniform in the walls of pores were obtained.

研究分野：無機材料工学

キーワード：バイオマテリアル カーボンナノチューブ アルミナ 複合体 微構造制御 骨伝導性 機械的性質
発泡体

1. 研究開始当初の背景

(1) 長寿命人工関節の開発

セラミックス製の人工関節は、生体適合性および耐摩耗性に優れているが、20年使用すると1-2割のものが破壊して壊れるという問題点がある。そこで、20年以上使用しても破壊しない長寿命のセラミックス製の人工関節が望まれている。

(2) 高性能人工骨の開発

人工骨として用いられているアルミナセラミックスは、比較的、強度は高いものの、生体不活性材料であるため、生体骨に埋入しても、生体骨と結合しないため、使用しているとゆるみが生ずるといった問題点がある。そのため、アルミナセラミックスが生体骨と結合できるように、生体不活性から生体活性へと改質することが望まれている。

(3) CNTs スキャホールドの開発

カーボンナノチューブ (CNTs) は、生体適合性に優れ、しかも骨の再生を促進する効果を有する[1]。そのため、生体骨を再生させる足場材料 (スキャホールド) として期待されている。しかし、CNTs を足場材料として用いるには、CNTs を3次元の立体構造体とする必要があるが、そのような構造体とする確立された技術はない。

2. 研究の目的

(1) 長寿命人工関節の開発

CNTs は非常に高い引張り強度、弾性率およびアスペクト比を有する。そのため、CNTs はセラミックスの強化材として注目されており、非常に多くの研究がなされている。CNTs をセラミックスへ複合化し、より高い強度および破壊靱性が得られるならば、セラミックス製の長寿命人工関節が実現できると考えられる。我々は、これまでにCNTs をアルミナセラミックスへ複合化したCNTs/アルミナ複合体に関する研究を行ってきており、その中でCNTs/アルミナ複合体の破壊靱性は、複合体の微構造に依存し、微構造が微細なほど (平均アルミナ粒径が小さいほど) より大きくなることを見出した (図1) [2]。

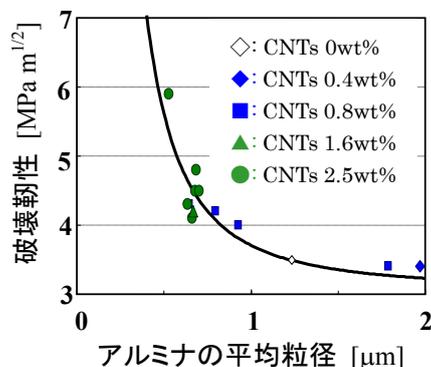


図1 破壊靱性とアルミナ粒径の関係[2]

この高靱化効果は、従来のファイバーやウイ

スカーでは見られないCNTsの折れ曲りが、CNTsのプルアウトおよびブリッジングといった強化機構を効果的に引き出した結果と考えられた[2]。

そこで、本研究では、アルミナセラミックスへCNTsを複合化し、得られた複合体の緻密化挙動、微構造変化および機械的性質 (特に、微構造と破壊靱性の関係) に与える以下の影響を検討した。

①CNTsの表面処理 (酸処理) の影響

②CNTs添加量の影響

③CNTs繊維径の影響

さらに、図1示される結果が、他のセラミックスへCNTsを複合化した場合にも得られるのか、例として以下の④の炭化ケイ素セラミックス (SiC) へのCNTs複合化について検討した。

④CNTs/SiC複合体

(2) 高性能人工骨の開発

我々は、これまでにCNTsをリン酸処理などを行なった後、体液の無機成分の濃度を1.5倍とした擬似体液 (1.5SBF) へ浸漬すると、CNTs表面に骨類似アパタイトの生成が促進されることを見出した[3]。このように、CNTsには生体活性 (骨伝導性) を示す可能性がある。これよりCNTsを生体不活性のアルミナセラミックスへ複合化して、リン酸処理すると、その複合体は生体活性になり得ると予測された。すなわち、CNTsの複合化により、高強度、高靱性で生体活性を示す高性能のアルミナ製人工骨が得られると期待された。

そこで、以下について検討した。

①CNTs/アルミナ複合体の生体活性

対照試験として以下についても検討した。

②アルミナセラミックスの生体活性

(3) CNTs スキャホールドの開発

我々は、ケイ酸ナトリウム (水ガラス) が加熱により発泡し、さらに水ガラスとガラス粉末を混合し加熱するとガラス発泡体が見出されてきた[4]。この水ガラスあるいはガラス発泡体にCNTsを組み入れることで、CNTsの3次元構造体が見出されると考え、CNTsを複合化したガラス発泡体の作製を検討した。

3. 研究の方法

(1) 長寿命人工関節の開発

①CNTsの表面処理 (酸処理) の影響

CNTsとして、多層CNTsの一種であるカーボンナノファイバー (CNFs, 繊維径100nm, 繊維長10-20μm) を用い、これを、濃硫酸:濃硝酸=3:1 (v/v) とした混酸に浸し、超音波を0.5-5h照射することで酸処理した。酸処理時間は、超音波の照射時間とした。この結果、酸処理時間が長いと、CNFsは欠陥が増加し、親水性がより高くなった。この酸処理したCNFsをアルコールへ分散させ分級した後、CNFsが0.4wt%になるよう、高純度アル

ミナ粉末とボールミル混合した。得られた混合粉末を CIP 成形, 真空焼成および HIP 処理し、複合体とした。

②CNTs 添加量の影響

上記①のように 0.5h 酸処理した CNFs の分散液を調製し、それを分級した後、CNFs 添加量が 0.4-5.0wt% となるように高純度アルミナ粉末と混合した。得られた混合粉末をプラズマ活性化焼結 (PAS) し、複合体とした。

③CNTs 繊維径の影響

繊維径が異なる 4 種類の多層 CNTs (繊維径: 100nm, 70nm, 50nm, 5-20nm) を上記①の様に 0.5h 酸処理し、分散液を調製した。それらを分級した後、高純度アルミナ粉末と混合した。CNTs の添加量は、いずれの繊維径の場合も、0.4wt% および 1.6wt% とした。CNTs 0.4wt% の混合粉末については、CIP 成形, 真空焼成および HIP 処理し、複合体とした。CNTs 1.6wt% の混合粉末については、PAS により複合体とした。

④CNTs/SiC 複合体

繊維径 150nm の CNFs の分散液を調製し、pH を 11 とした後、焼結助剤の B₄C および SiC 粉末とボールミル混合した。得られたスラリーをゲルキャスト法により、成形し、アルゴン雰囲気中で焼成して CNFs/SiC 複合体とした。

(2) 高性能人工骨の開発

①CNTs/アルミナ複合体の生体活性

上記(1)の①と同様に 0.5h 酸処理した CNFs の分散液を調製し、それを分級した後、CNFs 添加量が 0.4wt% になるように高純度アルミナ粉末と混合した。その混合粉末を CIP 成形し、1350°C で真空焼成および HIP 処理して、複合体とした。これを 125 μ m のダイヤモンド研磨板で研磨し、さらに 140°C でリン酸処理した後、1.5SBF \sim 7 日間浸漬した。

②アルミナセラミックスの生体活性

高純度アルミナを CIP 成形後、大気中、1350°C で焼成し、緻密なアルミナ焼結体を作製した。これを 125 μ m のダイヤモンド研磨板で粗研磨し、それとは別に、ダイヤモンドスラリーで鏡面にまで研磨した。粗研磨および鏡面研磨したアルミナ焼結体を 140°C でリン酸処理した後、1.5SBF \sim 7 日間浸漬した。

(3) CNTs スキャホールドの開発

水に水ガラスを溶解し、0.5h 酸処理した CNFs を分散剤のポリエチレンジアミンとともに添加し、そこへガラス瓶を粉砕して得た廃ガラス粉末を加え、混合した。これを成形し、乾燥した後、大気中、675°C で焼成した。

4. 研究成果

(1) 長寿命人工関節の開発

①CNTs の表面処理 (酸処理) の影響

1250-1400°C で真空焼成し HIP 処理すると、酸処理時間に関わらず、複合体は相対密度 98% 以上にまで緻密化した。1250-1300°C で焼

成した複合体では、それらの微構造に大きな違いはみられなかった。一方、1350°C 以上で焼成した複合体の微構造 (図 2) をみると、短時間酸処理した CNFs を用いた複合体では、アルミナの粒成長がより抑制されていた。これは、CNFs の親水性がわずかに高くなり、CNFs がアルミナ粒界の移動を効果的に抑制したためと考えられた。他方、長時間酸処理した CNFs を用いた複合体では、アルミナ粒内に取込まれる CNFs が増加した。これは、CNFs の親水性が高くなりすぎ、アルミナ粒界の移動に伴う CNFs の動きが遅く、アルミナ粒界が CNFs を乗り越えることで、CNFs はアルミナ粒内に取込まれたと考えられた。

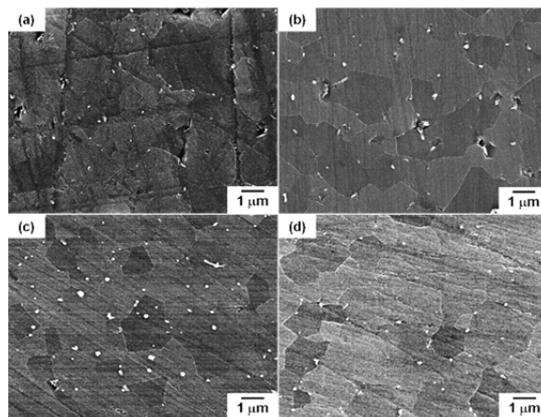


図 2 (a) 酸処理していない CNFs, (b) 0.5h, (c) 1h および (d) 5h 酸処理した CNFs を用いて 1350°C で真空焼成および HIP 処理して得られた CNFs/アルミナ複合体の SEM 写真

得られた複合体の破壊靱性と平均アルミナ粒径との関係を図 3 に示す。

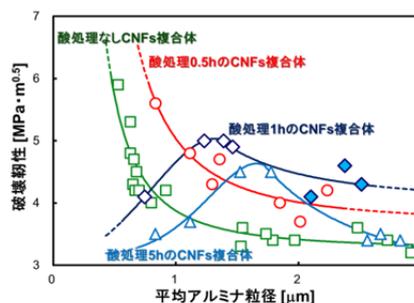


図 3 (□) 酸処理していない CNFs, 酸処理 (○) 0.5h, (◇, ◆) 1h および (△) 5h した CNFs を用いて 1350°C で作製した CNFs/アルミナ複合体の SEM 写真

酸処理した CNFs を用いると、平均アルミナ粒径が大きい複合体では、破壊靱性が向上する傾向がみられた。これは、酸処理により CNFs が親水化し、抜けにくくなったためと考えられた。しかし、平均アルミナ粒径が小さいと、大きく低下する傾向がみられた。これは、酸処理によって、欠陥量が増加し、CNFs の強度が低下したためと考えられた。

②CNTs 添加量の影響

CNFs 0.4~5.0wt% 添加して 1375°C で PAS すると、添加量に関わらず、相対密度 99% 以

上にまで緻密化した複合体が得られた。これらの微構造を図 4 に示す。CNFs 添加量 0.4-1.6wt%までは、CNFs が均一に分散混合されており、添加量が増加するに従い、微構造がより微細であった。それに対し、CNFs 添加量 2.5-5.0wt%では、CNFs の混合が不均一で、特に、CNFs 5wt%の複合体は、顕著であった。CNFs 添加量 1.6-5.0wt%の複合体のアルミナ粒径は、添加量により大きな差はみられなかった。これらの CNFs の分布状態を調べてみると、添加量が多くなるほど、CNFs のバンドルの割合が増加した。

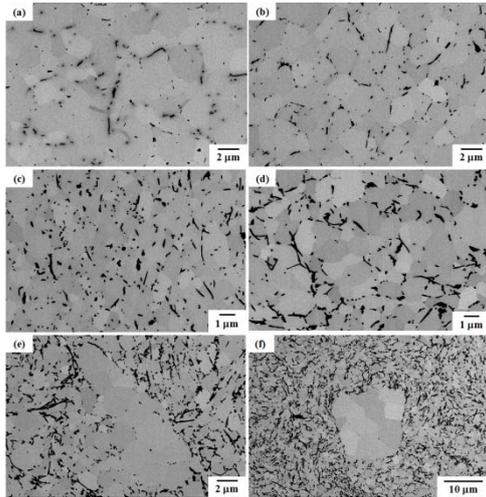


図 4 CNFs (a) 0.4wt%, (b) 0.8wt%, (c) 1.6wt%, (d) 2.5wt%, (e, f) 5wt% 添加し、1375°C で PAS して得られた複合体の SEM 写真。

得られた複合体の破壊靱性と CNFs 添加量との関係を図 5 に示す。

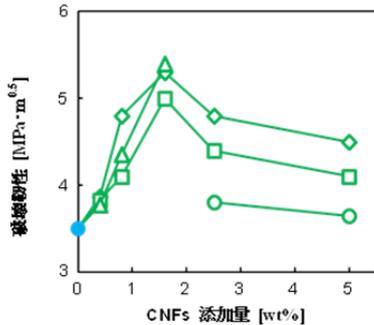


図 5 (△) 1300°C, (◇) 1375°C, (□) 1450°C, (○) 1525°C で PAS した複合体の破壊靱性と CNFs 添加量との関係, (●)アルミナ単体

CNFs 添加量 1.6wt%のときに、複合体の破壊靱性は最大を示した。CNFs を 1.6wt%以上添加しても、CNFs は均一に分散できず、CNFs バンドルが増加するのみで、強化材として有効に作用する CNFs が減ったため、破壊靱性は低下したと考えられた。

③CNTs 繊維径の影響

繊維径が異なる CNTs を 1.6wt%添加して 1350°C で PAS した複合体の微構造を図 6 に示す。これより、いずれの CNTs も均一に混合されているが、繊維径が細い CNTs ほど、その複合体の微構造は微細になることがわか

る。また、繊維径に関わらず CNTs の折れ曲がり確認された。

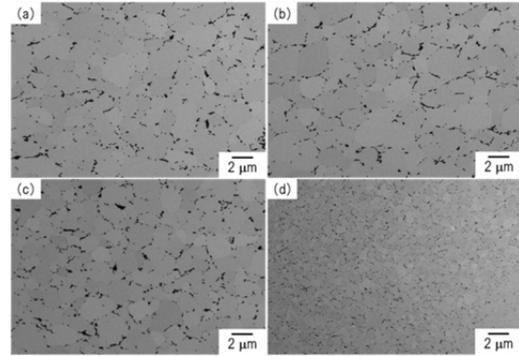


図 6 繊維径 (a) 100nm, (b) 70nm, (c) 50nm, (d) 5-20nm の CNTs を添加して 1350°C で PAS して得られた複合体の SEM 写真。

得られた複合体の破壊靱性と平均アルミナ粒径との関係を図 7 に示す。

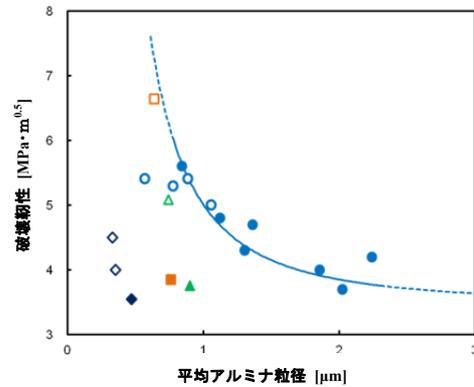


図 7 繊維径 (●) 100nm, (▲) 70nm, (■) 50nm, (◆) 5-20nm の CNTs を 0.4wt%添加, 繊維径 (○) 100nm, (△) 70nm, (□) 50nm, (◇) 5-20nm の CNTs を 1.6wt%添加した複合体。

繊維径 5-20nm の CNTs を添加すると、アルミナ粒径が小さくても破壊靱性は向上しなかった。これは、その CNTs には欠陥がもともと多く、CNTs の引張り強度が弱く、破断しやすいためと考えられた。そこで、この CNTs を熱処理して欠陥量を少なくすると、破壊靱性は向上した。また、繊維径 70nm および 50nm の CNTs を 0.4wt%添加した複合体も平均アルミナ粒径が小さくても破壊靱性は向上しなかった。この原因は検討中である。また、繊維径 50nm の CNTs を 1.6wt%添加して 1350°C で PAS して得られた複合体が、本研究では最も高い破壊靱性 $6.6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{0.5}$ を示した。これは、アルミナ単体と比べ、89%の向上である。

以上より、引張り強度が高く（欠陥が少なく結晶性の高い）繊維径の細い CNTs をアルミナマトリックス中に均一分散混合させ、複合体の微構造をより微細にすることによって、CNTs/アルミナ複合体の破壊靱性をより高めることができると結論づけられた。

④CNTs/SiC 複合体

SiC に CNFs を 1-3wt%添加してアルゴン雰

囲気中、2150℃で焼成すると、緻密な複合体が得られた。これら複合体では、SiC 粒子は数 μm ～十数 μm にまで成長し、CNFs の折れ曲がりも観察されなかった。しかし、複合体の破壊靱性は、SiC 単体と比べ、最大で 52% 向上した。これは、CNFs/アルミナ複合体とは異なり、SiC は CNFs と反応し、SiC 粒子と CNFs の界面結合が強化されて、CNFs が抜けにくくなり、CNFs のプルアウトおよびブリッジングが効果的に作用したと考えられた。

(2) 高性能人工骨の開発

①CNTs/アルミナ複合体の生体活性

図 8 のように、複合体およびアルミナ焼結体を 1.5SBF に 7 日間浸漬すると、両者の表面に骨類似アパタイトが析出した。

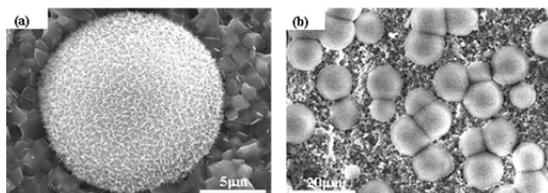


図 8 1.5SBF に 7 日間浸漬した (a) CNTs/アルミナ複合体, (b) アルミナ焼結体.

そこで、アルミナ焼結体におけるアパタイト析出について詳細に検討した。

②アルミナセラミックスの生体活性

アルミナ焼結体を粗研磨後、140℃で 1-5h リン酸処理して、1.5SBF に浸漬するとアパタイトが析出した。特に、140℃で 1h リン酸処理すると確実にアパタイトが析出した。さらに、リン酸処理後、塩化カルシウム処理すると、多量のアパタイトが析出した。このアパタイトを FT-IR で分析すると、 CO_3^{2-} を含む骨類似アパタイトであることがわかった。一方、鏡面研磨した後、1.5SBF に浸漬すると析出物は観察されるものの、その量は極わずかであった。粗研磨および鏡面研磨すると、アルミナ焼結体表面にリン酸基 ($-\text{PO}_3^{2-}$) が修飾されることが XPS 分析よりわかった。このリン酸基はアパタイト析出の必要条件と考えられた。粗研磨してリン酸処理した後、1.5SBF に 7 日間浸漬したアルミナ焼結体の断面を図 9 に示す。

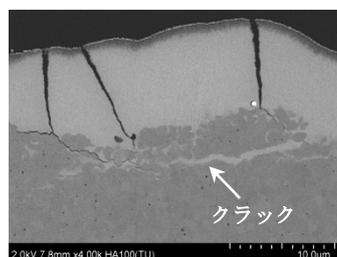


図 9 1.5SBF に 7 日間浸漬したアルミナ焼結体の断面.

これより、アルミナ焼結体表面には、粗研磨により大きなクラックが導入され、その中でもアパタイトが析出していることがわかる。このような、クラックの存在が、アパタイト

析出の十分条件と推測している。

このように、粗研磨した後にリン酸処理することで、アルミナセラミックスを生体活性に改質できる可能性を見出した。

(3) CNTs スキャホールドの開発

5h 酸処理した CNFs を廃ガラスに対して 1.4wt% 添加し、加熱して発泡させたガラス発泡体の断面および SEM 写真を図 10 に示す。

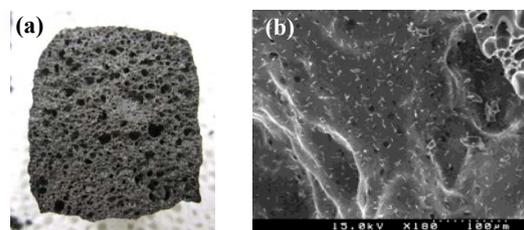


図 10 CNFs 複合ガラス発泡体の (a) 断面写真, (b) SEM 写真.

この発泡体のかさ密度は $0.24\text{g}/\text{cm}^3$ で、60-500 μm の様々な大きさの気泡が生成していた。気泡壁には CNFs が観察され、比較的均一に分散混合されていた。この発泡体を 1.5SBF に浸漬すると、骨類似アパタイトと推測される粒子が気泡壁に析出した。この発泡体をスキャホールドとするには、100-300 μm の大きさの気泡を生成させ、さらに多くの CNFs を複合化させることが望まれる。

<引用文献>

- [1] Y. Usui et al., "Carbon Nanotubes with High Bone-tissue Compatibility and Bone-Formation Acceleration Effects", *Samll*, 4 [2], 2008, 240-246.
- [2] N.Ueda et al, "Fabrication and mechanical properties of high-dispersion-treated carbon nanofiber/alumina composites", *J. Ceram. Soc. Japan*, 118 [9], 2010, 847-854.
- [3] 木所和樹, 「擬似体液に浸漬したカーボンナノファイバーからのアパタイトの析出」, 信州大学大学院修士学位論文, 2010 年 3 月.
- [4] 財満知彦, 「天然ガラス発泡体と廃ガラスを用いた多孔質材料の作製」, 信州大学大学院修士学位論文, 2002 年 3 月.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 9 件)

- ① G.-S. Xu, T. Yamakami, T. Yamaguchi, M. Endo, S. Taruta, I. Kubo, "Pressureless sintering of SiC-coated carbon nanofiber/SiC composites and their properties", *J. Ceram. Soc. Japan*, 査読有, accepted (2015 4 19).
- ② G.-S. Xu, T. Yamakami, T. Yamaguchi, M. Endo, S. Taruta, I. Kubo, "Surface modification of carbon nanofibers with SiC by heating different SiO vapor sources in argon atmosphere", *J. Ceram. Soc. Japan*, 査読有, 122 [9], 2014, 822-828.
DOI: 10.2109/jcersj2.122.822

- ③ N. Ueda, T. Yamakami, T. Yamaguchi, M. Endo, N. Saito, S. Taruta, “Fabrication and Fracture Toughness of CNTs/alumina Composites with Fine Microstructures”, Key Eng. Mater., 査読有, 617, 2014, 205-208.
DOI:
10.4028/www.scientific.net/KEM.617.205
- ④ N. Ueda, T. Yamakami, T. Yamaguchi, Y. Usui, K. Aoki, M. Endo, N. Saito, S. Taruta, “Influence of CNF content on microstructure and fracture toughness of CNTs/alumina composites”, J. Ceram. Soc. Japan, 査読有, 122 [4], 2014, 292-299.
DOI: 10.2109/jcersj2.122.292
- ⑤ G.-S. Xu, T. Yamakami, T. Yamaguchi, M. Endo, S. Taruta, I. Kubo, “Pressureless Sintering of Carbon Nanofiber/SiC composites and their properties”, Int. J. Appl. Ceram. Technol., 査読有, 11 [2], 2014, 280-288.
DOI: 10.1111/ijac.12131
- ⑥ N. Ueda, T. Yamakami, T. Yamaguchi, K. Kitajima, Y. Usui, K. Aoki, M. Endo, N. Saito, S. Taruta, “Microstructure development and fracture toughness of acid-treated carbon nanofiber/alumina composites”, J. Ceram. Soc. Japan, 査読有, 120 [12], 2012, 560-568.
DOI: 10.2109/jcersj2.120.560
- ⑦ S. Taruta, K. Kidokoro, T. Yamakami, T. Yamaguchi, K. Kitajima, M. Endo, N. Saito, “Deposition of apatite on carbon nanofibers in simulated body fluid”, J. Nanomater., 査読有, 2011, Article ID 935320, 8 page.
DOI: 10.1155/2011/935320
- ⑧ K. Hara, K. Aoki, Y. Usui, M. Shimizu, N. Narita, N. Ogihara, K. Nakamura, N. Ishigaki, K. Sano, H. Haniu, H. Kato, N. Nishimura, Y. A. Kim, S. Taruta, N. Saito, “Evaluation of CNT toxicity in comparison to tattoo ink nanoparticles for use as a biomaterial”, Mater. Today, 査読有, 14 [9], 2011, 434-440.
<http://www.mwterialstoday.com>
- ⑨ N. Saito, K. Aoki, Y. Usui, M. Shimizu, K. Hara, N. Narita, N. Ogihara, K. Nakamura, N. Ishigaki, H. Kato, H. Haniu, S. Taruta, Y. A. Kim, M. Endo, “Application of carbon fibers to biomaterials: A new era of nano-level control of carbon fibers after 30-years of development”, Chem. Soc. Rev., 査読有, 40, 2011, 3824-3834.
<http://www.rsc.org/chemsocrev>

[学会発表] (計28件)

- ① 西尾翔多・山口朋浩・齋藤直人・樽田誠二, 「アルミナ原料として γ -アルミナを用いて作製した CNFs/アルミナ複合体の微構造変化」, 日本セラミックス協会 2015 年年会, 2015 年 3 月 18-20 日, 岡山大学津島キャンパス (岡山市).

- ② S. Taruta, R. Fukui, N. Ueda, T. Yamakami, T. Yamaguchi, N. Saito, “Deposition of apatite on alumina ceramics treated in phosphoric acid solution and calcium chloride solution”, 5th International Congress on Ceramics, August 17-21 2014, Beijing (China).
- ③ N. Ueda, T. Yamakami, T. Yamaguchi, M. Endo, N. Saito, S. Taruta, “Fabrication and fracture toughness of CNTs/alumina composites with fine microstructures”, 2nd International Symposium on Inorganic and Environmental Materials, October 27-31 2013, Rennes (France).
- ④ 植田直樹・山上朋彦・山口朋浩・遠藤守信・齋藤直人・樽田誠二, 「CNFs/アルミナ複合体の電気伝導度を与える CNFs 分布状態の影響」, 日本セラミックス協会第 26 回秋季シンポジウム, 2013 年 9 月 4-6 日, 信州大学長野(工学)キャンパス (長野市).
- ⑤ N. Ueda, T. Yamakami, T. Yamaguchi, M. Endo, N. Saito, S. Taruta, “Estimation of microstructure development of CNTs/alumina composites by electrical conductivity measurement”, 4th International Congress on Ceramics, July 15-19 2012, Chicago (USA).

その他 2 3 件

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: 生体活性アルミナの製造方法、アパタイト-アルミナ複合体の製造方法、および生体活性アルミナ

発明者: 樽田誠一・齋藤直人・薄井雄企, 青木 薫, 植田直樹, 福井亮太

権利者: 国立大学法人 信州大学

種類: 特許

番号: 特願 2013-148825 号

出願年月日: 平成 25 年 7 月 17 日

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ

<http://soar-rd.shinshu-u.ac.jp/profile/ja.OacaZVkh.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

樽田 誠一 (TARUTA Seiichi)

信州大学・学術研究院工学系・教授

研究者番号: 00217209

(2) 研究分担者

齋藤 直人 (SAITO Naoto)

信州大学・学術研究院保健学系・教授

研究者番号: 80283258