

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 4 月 30 日現在

機関番号：18001

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23654168

研究課題名(和文) サンゴ礁海域の大気 - 海洋間無機炭素量計測への固体電解質型センサの利用

研究課題名(英文) Application of solid electrolyte sensor to the measurement of carbon dioxide in atmosphere and seawater at coral reef area

研究代表者

又吉 直子 (Matayoshi, Naoko)

琉球大学・理学部・講師

研究者番号：50295292

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、大気 - 海洋界面及び海洋鉛直下の無機炭素量測定を想定した固体電解質型CO₂センサの研究、及び本センサを用いた水槽中及び海洋中での複数箇所同時連続計測の可能性を探ることを目的とした。CO₂センサ素子は分子認識部(通常は炭酸塩)と信号変換部(固体電解質)で構成される。そこで、まず海洋中使用による耐水性を考慮した素子の改良として固体電解質や構造を変えた複数の素子の基礎データを収集し、さらに新たな分子認識物質の可能性及びその応答メカニズムの検討を行った。検討した素子で実際に水槽中の複数深度における溶存CO₂の同時計測を行ったところ、問題点は残るが本素子を用いた溶存CO₂計測の可能性も示された。

研究成果の概要(英文)：A measurement method of carbon dioxide in atmosphere and seawater at coral reef area by using solid electrolyte sensor has been examined as the simple, easy, and continuous carbon dioxide measurement is expected by using the sensor. The carbon dioxide sensor is composed of a solid electrolyte transducer with an auxiliary phase of a metal carbonate. So the water-resistance of the sensor element when using in seawater is one of important consideration. In this study, the carbon dioxide sensor elements were fabricated with several water-resistant solid electrolytes, and the sensing performances to carbon dioxide were investigated. Moreover, the plural and simultaneous measurements of dissolved carbon dioxide at different depths in a water tank by the sensor elements were investigated.

研究分野：化学

キーワード：固体電解質型センサ 海洋無機炭素量計測

1. 研究開始当初の背景

近年、大気-海洋間の炭素の移動・循環に関する調査により、海洋の全炭酸濃度の鉛直分布について約 3000 m までの様子がわかってきている¹⁾が、これまでの海洋全炭素量の計測方法は海水を約 100 m の間隔でサンプリングし、それを大型分析装置により分析をしている。そのため、急激な濃度変化を示し、しかも表層大気-海洋界面の CO₂ 交換の場、海水中の植物プランクトンの光合成による有機物生産または炭酸カルシウム生成等 CO₂ の化学変化が起こる場として注目されている海面下約 200 m 以内の詳細な分布やリアルタイム・連続計測が困難で、また、無機炭酸量の直接計測も難しく種々のモデルから計算により見積もられている状況である。

ところで、筆者らはこれまでに、LaF₃ 単結晶や NASICON 及び Li⁺イオン伝導性ガラス (LICGC) などの固体電解質型素子 (信号変換部) に耐水性を施した炭酸塩補助層 (CO₂ 認識部位) を組み合わせて作製したセンサ素子が溶存 CO₂ に応答することを示し、固体電解質型センサはガスセンサとしての利用だけでなく、溶液中の物質を対象とした全固体型溶存物質センサとしても実現が期待できることを示してきた²⁾。

そこで、海洋中の無機炭酸濃度の直接計測の新しい方法として、固体電解質を用いた本センサの可能性はないか、また、海洋表層中 200m 以内の鉛直分布 (特に、サンゴ生息域数十 m 以内) も計測可能となるのではないかと、この考えから本研究の着想に至った。

2. 研究の目的

サンゴ礁海域における無機炭素量の大气-海洋界面及び海洋鉛直分布の測定に固体電解質を用いた全固体型の化学センサ (CO₂ センサ) を使用する計測法を提案し、海洋現場において簡便にリアルタイムで連続的計測の可能性を探索することを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、これまで研究室レベル (50 mL セル中) で実験してきた溶存 CO₂ センサ素子を水深数 m からそれ以上の広い範囲で、しかも海洋モデルとしての水槽中だけでなく海洋にまで実験の場を広げて使用する事になる。そこで、センサ素子、特に分子認識部分である補助層にはこれまで以上の耐水性が要求されるので、まず、これまでの研究結果から、比較的安定な応答が得られる LaF₃ 単結晶素子を信号変換部として用い、素子 (特に補助層) の耐水性向上と作製過程が簡便になること目指して、**(1) センサ素子形状等の改良について検討**を行い、**(2) 改良型センサ素子の応答メカニズムについての検討**も行った。

本研究は (1) 及び (2) で検討した改良型素子を用いて進めていく予定であったが、研究途中で、LaF₃ 単結晶の入手が困難となっ

た (製造中止。特注も不可)。LaF₃ 単結晶の合成も装置や予算面で困難であったので、以降の研究には LaF₃ 単結晶の使用をあきらめた。そこで、LaF₃ 単結晶に代わる固体電解質として、以前研究していた固体電解質の中で耐水性、イオン伝導性にも優れている LICGC (Li イオン導電体) を使用することにした (本研究では市販品を使用)。そこで **(3) LICGC を用いた素子の作製と溶存 CO₂ に対する応答特性を調べ、さらに、水槽中深さ方向の溶存 CO₂ 濃度同時計測を検討**した。

4. 研究成果

(1) LaF₃ 型センサ素子の改良

これまでの研究で、溶存 CO₂ センサは固体電解質素子の検知極上に補助層として炭酸塩を固定させるために、種々の有機高分子バインダーの使用や架橋膜の形成を利用してきた²⁾。ところが、無機高分子のヒドロキシアパタイト (Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂、HAp と略) を用いて炭酸塩を固定した素子では、溶存 CO₂ に対する応答が他の素子の場合とは逆の傾向を示した。これは、HAp 自体が CO₂ の分子認識物質として働いた可能性を示しており、HAp が炭酸塩にかわる新規補助材料になると期待される。そこで、溶解性がかなり低い HAp の補助層としての可能性を検討した。

実験

市販の LaF₃ 単結晶両面に検知極及び参照極として Au 膜を取り付けた LaF₃ 素子を作製した後、補助層となる HAp は次に示す各方法で検知極上に固定した。

方法 A: Ca₄(PO₄)₂O (TTCP と略) と CaHPO₄ · 2H₂O (DCPD と略) (1:1 モル比) を蒸留

水中で混練後、滴下・硬化させて膜を形成。
方法 B: 検知極上に Pt 黒を電析後、素子 A の方法で膜を形成。

方法 C: 市販 HAp 粉末のディスクを成形後、検知極面上に圧着。

方法 D: 市販 HAp 粉末を 0.5 % メタクリル酸メチルポリマー液 (バインダー、MMA と略) 中に懸濁後、滴下して膜を形成。

作製した素子は pH7 リン酸緩衝溶液中 (30 ℃) に浸し、窒素希釈により濃度調整した CO₂ 及び O₂ をバブリングして素子起電力を測定した。なお、溶存 CO₂ および O₂ の濃度は Bunsen 吸光係数と Ostwald 溶解度係数を使って計算した。

また、本センサ素子の HAp 補助層は種々の方法により取り付けているので、粉末 X 線回折法 (XRD) 及び赤外吸収分光法 (FT-IR) 測定により各 HAp の結晶構造や結合状態を調べた。

結果

まず、XRD より各 HAp サンプルはいずれも HAp のパターンとピーク位置が一致することが確認でき (Fig. 1)、TTCP+DCPD 混練・硬化による方法でも比較的容易に HAp が合成できることもわかった。さらに、0.5% MMP バインダー溶液に市販 HAp 粉末を混合したサンプルでは MMP 由来のメインピークが見

られなかったことから、0.5%MMPはHApの結晶構造に影響は与えないこともわかった。

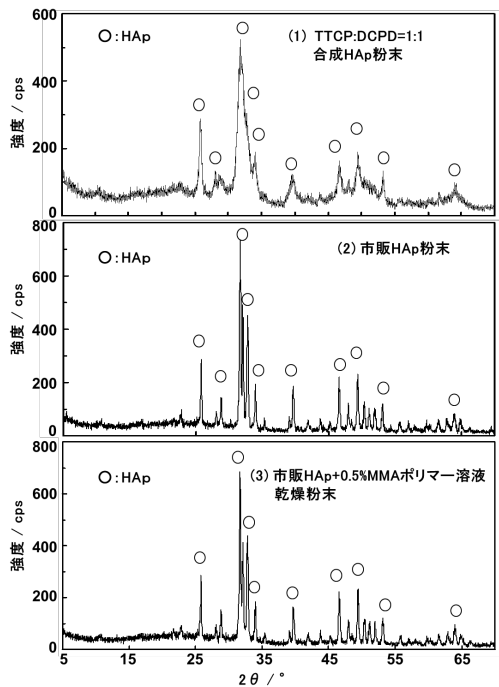


Fig. 1 各方法で調整したHApのXRDパターン

FT-IR結果では、どのサンプルも 1100 cm^{-1} 、 600 cm^{-1} 付近にHApの PO_4^{3-} 由来の伸縮振動が、TTCP+DCPD合成粉末と市販HAp+MMP乾燥粉末では 3200 cm^{-1} 及び 1600 cm^{-1} 付近に吸着水のOH伸縮振動がみられた。

次に、方法A～Dの方法で作製した素子の応答特性を示す。まず、方法A(TTCP+DCPD合成HAp膜)で作製した素子の起電力は濃度の上昇と共に減少する傾向を示し(Fig. 2)、これよりHApが溶存 CO_2 センサの新規補助層材料になることが確認された。この素子の応答は溶存 CO_2 濃度 $80\sim 1300\text{ ppm}$ の範囲で直線性を示し、傾きは約 -22 mV/decade ($n=2.7$)、90%応答時間は $9\sim 32$ 分であった。しかし、HAp膜の強度が弱くこの固定法は改良が必要である。

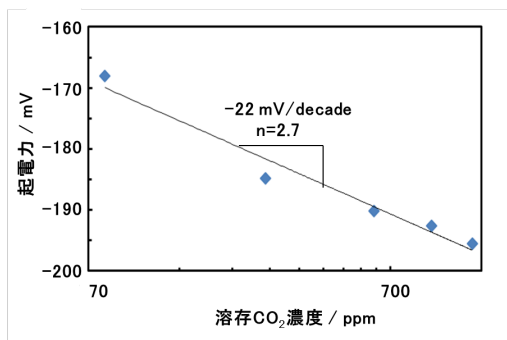


Fig. 2 方法(A)素子の起電力の溶存 CO_2 濃度依存性 (TTCP+DCPD合成HAp, 2回目)

方法B(Pt黒+(TTCP+DCPD合成HAp膜))で作製した素子の起電力の溶存 CO_2 濃度依存性は方法Aの素子の場合とは異なり、濃度($80\sim 1300\text{ ppm}$)の上昇と共に起電力は増加した(傾き: 約 12 mV/decade ($n=5.0$), 90%応答時間: $9\sim 30$ 分)。直線の傾きが正の値を示すのはPt黒を用いた炭酸塩補助層固定化素子と同様で³⁾、また、本素子の起電力のpH依存性の測定より、この素子では溶存 CO_2 応答がpHに影響を受けることもわかった。

方法C(市販HAp粉末ディスク)で作製した素子の溶存 CO_2 に対する応答特性をFig. 3, Fig. 4に示す。この素子も方法Aの素子と同様に、溶存 CO_2 濃度($79.4\sim 1308\text{ ppm}$)の上昇に伴って起電力が減少する直線性を示した(傾き(測定3回目): -28 mV/decade ($n=2.1$))。この素子は先に述べた素子に比べて、補助層の強度に問題はないが、90%応答時間は $30\sim 86$ 分と長く、直線の傾きも $-15\sim -33\text{ mV/decade}$ となり再現性に難があった。

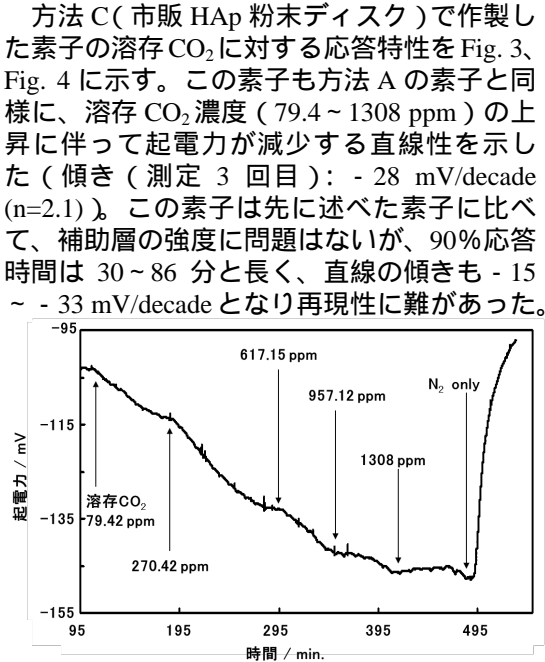


Fig. 3 方法(C)素子の応答波形 (HApディスク, 3回目)

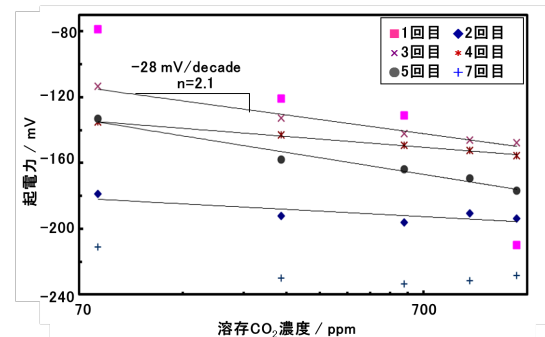


Fig. 4 方法(C)素子の起電力の溶存 CO_2 濃度依存性 (HApディスク)

方法Dで作製した素子(市販HAp+MMPポリマー膜)の応答特性をFig. 5に示す。素子起電力は濃度($79.4\sim 1308\text{ ppm}$)の上昇と共に減少する傾向が見られ、この素子も膜の強度に問題は見られず複数回の測定が行え、Nernst式に従う直線の傾きは $-28\sim -46\text{ mV/decade}$ ($n=2\sim 1.3$)と今回作製した方法の中では最も安定した応答を示した。

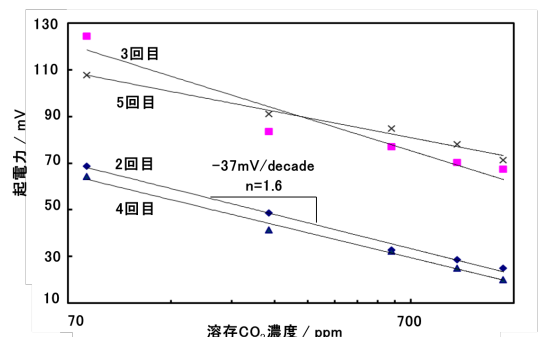


Fig. 5 方法(D)素子の起電力の濃度依存性 (市販HAp+MMAポリマー膜)

方法C及びDで作製した素子のpHに対する

応答を調べ、溶存CO₂に対する応答と比較検討したところ、これらの素子の溶存CO₂応答はpHの影響を受けにくいことも示唆された。

以上より、LaF₃固体電解質に補助層としてHApを取り付けた素子が溶存CO₂に応答したことから、HApがLaF₃型溶存CO₂センサの新規補助層材料として利用できる事が示された。また、これまでの炭酸塩を用いた溶存CO₂センサに比べ、pHの影響を受ける事が少なく、固定法の工夫が必要ではあるが耐水性もよいことがわかり、今回作製したセンサは、海水中への使用という本研究の目的により適したセンサ素子であると考えられる。

(2) HAp補助層を用いた固体電解質型溶存CO₂センサの応答メカニズムの検討

HAp補助層を用いた固体電解質型センサの溶存CO₂に対する応答メカニズムを検討するために、CO₂バブリングによるHAp粉末やHApディスクの状態変化をXRD、FT-IR、及び波長分散型蛍光X線分析(XRF)等の測定を行った。

実験

まず、市販のHAp粉末を30、pH7リン酸塩緩衝液中に浸漬し、所定の時間CO₂ガスバブリング処理を行い、各処理後のHApのXRD及びFT-IRスペクトル変化を調べた。比較のため、未処理粉末及び溶液中浸漬のみ粉末の測定も行った。ディスクはXRDにより同定を行った市販のHAp粉末及びTTCP+DCPD(1:3モル比)合成HAp粉末を用いて作製した後、pH7リン酸塩緩衝液または蒸留水(30)に浸漬し、CO₂バブリング処理を行い、その後、ディスク表面のXRF測定を行った。

結果

HAp粉末の未処理、45時間浸漬のみ、及びCO₂バブリング5、15、30時間後の各XRDパターンには大きな違いは見られなかった。ところで、CO₃²⁻はHApの結晶中のPO₄³⁻、OH⁻位置に置換可能で、その置換位置はa軸((300)面)の格子定数の増減(増加:OH⁻位置、減少:PO₄³⁻位置)で判別できる⁴⁾。各処理後のXRDから(300)面の格子定数を計算したが、市販HApでは8.1697、45時間浸漬のみで8.1745、5、15、30時間CO₂バブリング処理では8.1697、8.1745、8.1648となり、CO₂バブリングによる格子定数の変化は一定傾向を示さなかった。次に、FT-IR結果をFig.6に示す。いずれも1100付近、603、566 cm⁻¹にPO₄³⁻由来のピークがみられた。その強度はCO₂バブリング時間の増加につれて大きくなったことから、浸漬したリン酸塩緩衝溶液中のPO₄³⁻がHAp中のOH⁻位置に置換した可能性がある。また、CO₂バブリング後は新たに1460 cm⁻¹付近、873 cm⁻¹にCO₃²⁻由来のピークが出現した。以上の結果より、市販HAp粉末をリン酸塩緩衝溶液中でCO₂バブリングを行うと、HApの結晶構造は保持され、CO₃²⁻がHAp結晶中のPO₄³⁻又はOH⁻位置に、リン酸塩緩衝溶液中のPO₄³⁻もOH⁻位置に置換している可能性が示された。

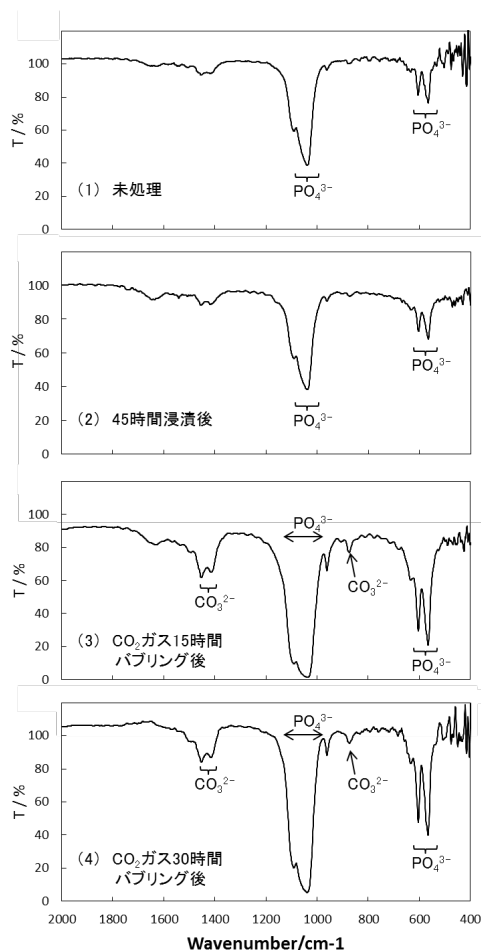


Fig. 6 各処理後の市販HAp粉末のFT-IRスペクトル

HApディスクを緩衝溶液中に浸漬しCO₂バブリングを行うことでHAp表面のPO₄³⁻又はOH⁻位置にCO₃²⁻が置換した場合、PまたはOの減少と共にCの増加が考えられる。そこで緩衝溶液及び蒸留水中でCO₂バブリング処理後の市販及び合成HAp各ディスク表面のC、O、P、Ca成分(mass%)をXRFにより測定した。結果の解析には、HAp結晶中のCa位置にCO₃²⁻が置換しないことを利用して、測定値のCaを基準とした比C/Ca、O/Ca、P/Ca値を用いた。各ディスク処理後のXRF測定結果をTable 1に示す。比較のためHApのC/Ca、O/Ca、P/Ca理論値も記載した。まず、未処理の市販HApディスクは理論値にほぼ一致したが、合成HApディスクではすべての値が理論値に比べ大きかった。これは、合成HAp中に残留したDCPDによる影響と考えられる。次に、C/Ca値は両ディスク両溶液でも処理ごとに値が増加したので、CO₃²⁻がHAp表面に取り込まれていると考えられる。CO₃²⁻置換位置を63時間浸漬処理の値と比較して考えると、市販HApディスクではいずれのP/Ca値もほぼ一定、O/Ca値は増加したことからCO₃²⁻はOH⁻位置に置換し、合成HApディスク緩衝溶液中処理ではP/Ca、O/Ca値が減少傾向を示したことからCO₃²⁻はPO₄³⁻位置に置換している可能性があるが、蒸留水中については判断できなかった。

Table 1 各ディスクの処理後のXRF結果

サンプル	溶液	処理条件	分析値		
			C/Ca	O/Ca	P/Ca
市販HAp ディスク	リン酸緩衝溶液	未処理	-	-	-
		63時間浸漬	0.0481	1.4164	0.4692
		CO ₂ ガス、3時間バブリング	0.0665	1.6266	0.4747
	蒸留水	未処理	0.0484	1.3229	0.4618
		63時間浸漬	0.0916	1.2451	0.4513
		CO ₂ ガス、3時間バブリング	0.1076	1.2748	0.4504
TTCP:DCPD 1:3 合成HAp ディスク	リン酸緩衝溶液	未処理	0.0536	1.5423	0.5392
		63時間浸漬	0.1006	1.5380	0.5253
		CO ₂ ガス、3時間バブリング	0.0976	1.4286	0.5167
	蒸留水	未処理	0.0613	1.4482	0.5396
		63時間浸漬	0.1086	1.3750	0.4940
		CO ₂ ガス、3時間バブリング	0.2174	1.2419	0.4897
HAp理論値			0	1.0379	0.4636

市販HApディスクを補助層としたLaF₃素子の溶存CO₂に対する応答結果に基づいた(2電子反応、CO₃²⁻がHAp結晶中のOH⁻位置に置換)検知極上の応答機構を考察する。検知極では、HAp中のOH⁻位置にCO₃²⁻が置換し、次式に示す2電子反応を生じていると考えられる。

$$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{CO}_3) + 2\text{OH}^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \quad (4-1)$$

通常、LaF₃素子の電気伝導性はLaF₃のF⁻空孔をF⁻イオンが移動することで生じるが、本センサでは検知極上で(4-1)式のようにF⁻イオンの半径(1.33 Å)とほぼ同じ半径を持つOH⁻(1.35 Å)が生じるので、このOH⁻がHApと接したLaF₃表面のF⁻イオン空孔に移動することで検知極(HAp)とLaF₃間のイオンの移動が成立し、電気伝導性が示されると考えられる。

(3) LICGC素子と炭酸塩を組み合わせた溶存CO₂センサの水槽中深さ方向同時計測

LaF₃単結晶の入手が困難となったため、市販のLICGC (Li₃Zr₂Si₂PO₁₂)を代替の固体電解質として使用した素子を作製することにした。そこでまず、本素子が水槽や海水中の深度方向へ設置されることを考慮して素子の構造を積層型から平面型へ変更した。補助層については、HApを用いて検討したが、LaF₃単結晶素子の場合に比べ、溶存CO₂応答はよくなかった(上記の応答メカニズムに関連)ので、LICGC素子の補助層にはHApではなく炭酸塩を用いた。その素子のセル及び水槽中における溶存CO₂に対する測定を行い、その応答特性や深さ方向の同時計測について検討した。

実験

素子の作製は、まず、市販のLICGCディスクの片面2ヶ所に検知極、参照極としてAu膜を取り付けた後、導線(約20 cm)を取り付け、参照極及び導線を耐水性エポキシ樹脂で被覆した。次に検知極上にPt黒を電析後、Na₂CO₃ + Li₂CO₃飽和炭酸塩溶液を滴下、乾燥後、5%アルブミン溶液、1%グルタルアルデヒド溶液に浸漬して補助層を取り付けた。水槽中で用いる素子は、上述のように作製した素子の導線を途中で切断し、別の導線をつないで長さを調節した(約50cm)。作製した素子は、pH7 リン酸緩衝溶液を入れたセル(50 mL、18 °Cおよび30 °C)に浸漬し、窒素希釈したCO₂ガスをバブリングして種々の濃度に調整した溶存CO₂に対する素子起電力を測定した。また、水槽

中(水深1 m、約10 L、18 °C)における溶存CO₂濃度同時計測では、水深5 cmと35 cmの位置に素子をそれぞれ取り付け、まず、水槽の底付近でN₂ガスのバブリングを行って素子起電力を一定にした後、濃度調整したCO₂ガスを水面付近でバブリングさせた。溶存CO₂濃度は(1)の方法と同様に計算した値を用いた。

結果

まず、導線延長前素子の30 °C及び18 °C下溶存CO₂に対する応答特性をFig. 7、Fig. 8に示す。温度30 °C測定の場合では溶存CO₂ 130 ~ 1308 ppmの範囲でNernst式に従う直線性(傾き28.1 mV/decade、n=2.1)が得られ、90%応答時間は5~31分であった。温度18 °C下の場合では、直線性の範囲は172 ~ 1724 ppm、傾きは27 mV/decade(n=2.2)、90%応答時間は6~27分であった。CO₂ガス溶解度の温度依存性や固体電解質の作動温度による影響と考えられる直線性の濃度範囲の違いはあるが、傾きや応答時間は両温度の結果もほぼ一致していた。

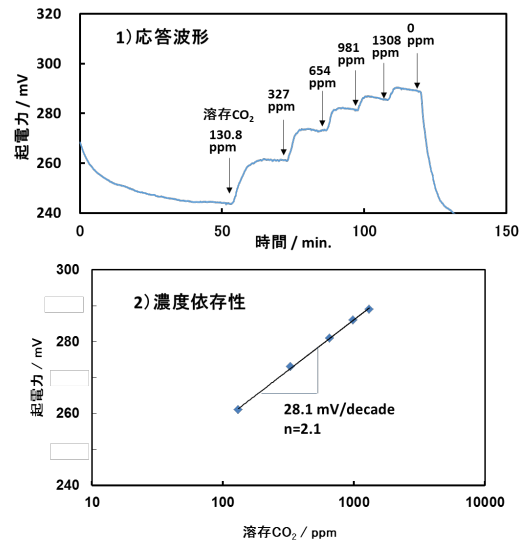


Fig. 7 セル中30°Cにおけるセンサ応答特性 (pH7 リン酸緩衝液、5回目)

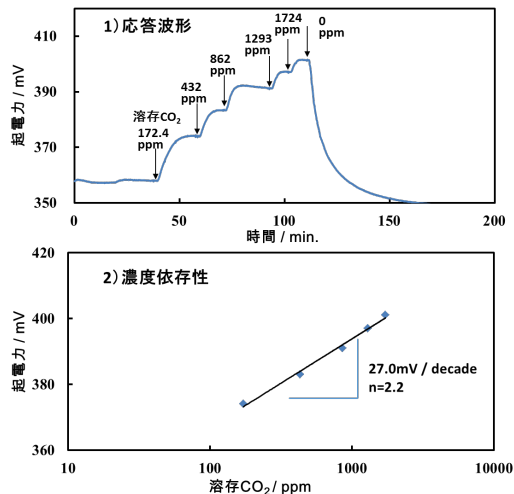


Fig. 8 セル中18°Cにおけるセンサ応答特性 (pH7 リン酸緩衝液、2回目)

Fig. 9 に導線延長前後の素子起電力の溶存CO₂濃度依存性を示す。導線の長さによらずいずれも溶存CO₂130 ~ 1300 ppmの範囲で直

線性を得、90 % 応答時間もほぼ一致したが、直線の傾きは導線延長前で 81.3 mV / decade、延長後では 48.7mV / decade と異なった。

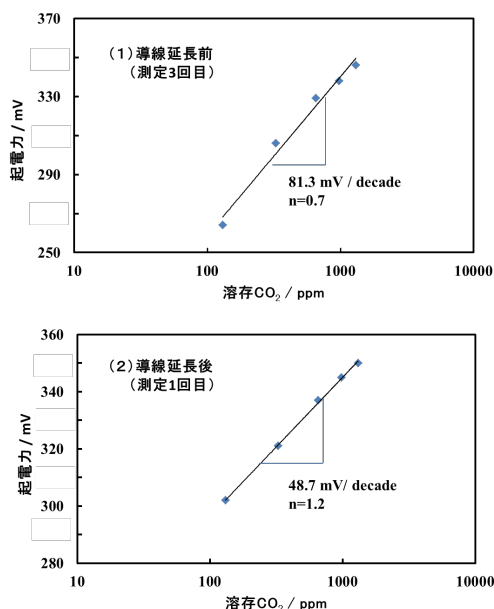


Fig. 9 導線長さの違いによる素子起電力の溶存CO₂濃度依存性 (30°C、pH7リン酸塩緩衝液)

水槽の水深 5 cm 及び水深 35 cm の位置に取り付けた素子の同時計測測定を 3 回行ったところ、応答時間はセル中測定の場合と比べていずれも長くなったが、水深による応答時間の差はほとんどなかった。これはセル中測定との温度(低温 18 °C)、水槽容量(200 倍)、溶液中 CO₂ ガスの溶解度・拡散速度(自然拡散)等の違いによる影響を受けたと考えられる。Fig. 10 に素子起電力の溶存 CO₂ 濃度依存性を示す。いずれの水深でも溶存 CO₂ 170 ~ 860 ppm の範囲で Nernst 式に従う直線性を示し、本センサによる水深 2 か所の同時計測が可能であることが示された。直線の傾きは水深 35 cm で 21.4 mV/decade(n = 2.8)、水深 5 cm で 31.3 mV/decade (n=1.9)となり差がみられた。

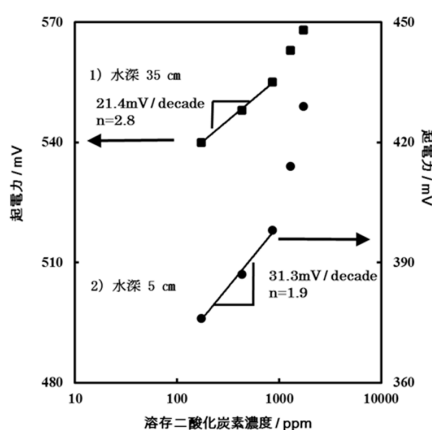


Fig. 10 水槽中同時計測における溶存CO₂濃度依存性 (18°C、pH7リン酸塩緩衝液、測定3回目)

直線性の範囲はセル中測定の場合(18 °C、Fig. 8)に比べてかなり狭く、また、どの水深でも 860 ppm 以上の濃度では起電力が急激に上昇

した。起電力値は水深 35 cm の素子の方が高い値を示したことから、実際には、水深の深い方が溶存 CO₂ 濃度は高い事を示していた。CO₂ ガスの溶解度は N₂ ガスに比べて 2 桁近く大きい。セル中(50 mL)測定では容量が少量で CO₂ バブリング時間も比較的短いので、CO₂ ガスの溶液中への溶解・蓄積は無視できるが、水槽のように大容量(10 L)で CO₂ バブリング時間も長く、溶液の循環がない条件下では、CO₂ ガスが溶液中特に水槽底部に蓄積されたため正確な濃度調整ができず、これが、応答時間や直線の範囲、水深 35cm 設置素子の起電力値等に影響を与えたと考えられる。

実験量が少なく、改良点は多いが LICGC 素子を用いた溶存 CO₂ センサによる深さ方向の同時計測が可能であることが示された。

本研究の途中で予定外の実験に費やす時間が必要になり、最終目的であった海水中への応用が行えなかった。研究助成の期間は終了したが、今後も検討を進めていきたい。

参考文献

- 1) 藤原鎮男編, 地球化学の発展と展望, 東海大学出版会, 1997, 178.
- 2) Naoko U. Matayoshi and Akiko Takyu, TECHNICAL DIGEST of The 10th International Meeting on Chemical Sensors, 880(2004).
- 3) 大城誠博, 上門(又吉)直子, 三浦則雄, 山添昇, Chemical Sensors, Vol.14 Supplement B, 81 (1998).
- 4) M. Okazaki et al., Caries Res., 15, 477(1981).
- 5) Norio Miura, et al., Chemistry Letters, 1973, 1993.
- 6) 又吉直子, 宮田健史, Chemical Sensors, Vol.26 Supplement B, 64 (2010).

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 1 件)

又吉直子、城間香奈絵、ハイドロキシアパタイトと LaF₃ を組み合わせた素子の溶存 CO₂ に対する応答、第 49 回化学関連支部合同九州大会 (2012) .

6. 研究組織

(1)研究代表者

又吉直子 (Matayoshi, Naoko)
琉球大学・理学部・講師
研究者番号: 50295292

本研究の遂行に際し、XRD、FT-IR、及び XRF の各装置を使用させていただいた琉球大学機器分析支援センターに感謝を申し上げます。また、実験面で協力してくれた本研究室卒業生 城間香奈絵さん(平成 23 年度)、仲里和也さん(平成 24 年度)、松田耕治さん(平成 25 年度)、金城真永さん(平成 26 年度)に感謝いたします。