

平成 22年5月10日現在

研究種目：若手研究（B）  
 研究期間：2008～2009  
 課題番号：20710082  
 研究課題名（和文） 立方体型ナノ粒子触媒の表面構造物性および燃料電池触媒への応用  
 研究課題名（英文） Surface structure of cubic nano-particle and application  
 for fuel cell catalyst

## 研究代表者

中村 将志 (NAKAMURA MASASHI)  
 千葉大学・大学院工学研究科・助教  
 研究者番号：70348811

研究成果の概要：構造規制ナノ粒子は触媒や機能性材料として期待されている。そこで本研究では、構造規制した Ag および Pt ナノ粒子に注目し、電気化学的な表面構造の評価や振動分光を用いた触媒活性の反応サイトの評価を行なった。立方体型 Ag ナノ粒子の表面は(100)面が露出していることを明らかにした。一方、立方体型 Pt ナノ粒子では、(100)面にステップ構造を持っており、立方八面体型 Pt 微粒子は平坦な(100)および(111)表面が露出していることを明らかにした。Pt 微粒子に関して CO 酸化の赤外分光測定を行なったところ、微粒子のエッジ部に吸着した CO が優先的に酸化されることを明らかにした。

研究成果の概要：The exploitation of synthesis method of shape-controlled nano-particle is important to design for new materials and higher active catalyst. The structural and electrochemical properties of shape-controlled Ag and Pt particle have studied using voltammetry and infrared spectroscopy. The surface structure and electrochemical properties of cubic Ag particles are similar to those of Ag(100). The electrochemical estimation of Pt particles suggests that the planes of the cubic and cuboctahedral Pt nano-particles are composed of step-terrace and atomically flat terraces, respectively. IR results indicate that on-top CO adsorbed on the edges is oxidized at more negative potential than that on the planes. Edge sites of the nano-particles promote CO oxidation.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2009 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：ナノ表面・界面、ナノ粒子、電極触媒

## 科学研究費補助金研究成果報告書

## 1. 研究開始当初の背景

現在、クリーンなエネルギー源として燃料電池が注目されている。燃料電池は電解質の種類により大きく4つに分けられる。なかでも固体高分子形燃料電池は、低温で作動するため起動停止が容易であることや小型化が可能のため自動車や家庭用の燃料電池として期待されている。低温で電極反応を起こすため触媒を用いる必要があり、現在では主にPtなどの貴金属が用いられている。しかし、貴金属触媒を用いても十分な効率は得られていない。特に、空気極で起こる酸素還元反応が遅いことや、燃料中に含まれる一酸化炭素(CO)により、触媒が被毒され活性が低下することが問題となっている。

さらに、貴金属の埋蔵量やコストが高いことも、燃料電池の普及を妨げている。このような貴金属の問題点を克服するために a, 貴金属代替触媒の開発、b, 貴金属触媒の使用量の削減、c, 高活性化に向けた触媒の改良について研究が行なわれている。代替触媒としては、金属錯体やカーボンアロイ触媒の開発が盛んに行なわれているが、耐久性やPtなどの貴金属触媒には活性が及ばないなどの問題がある。今後、さらなる高活性化代替触媒が開発される可能性はあるが、代替触媒の実用化までは貴金属の使用が避けられない。固体高分子形燃料電池においては、貴金属使用量を現状より1桁程度まで削減できれば、実用化に向けて大きく進展すると言われている。

貴金属触媒の使用量を低減させるためには、触媒活性を高める必要がある。その手段として貴金属をナノ粒子化し、表面積を増大させる方法が考えられる。貴金属のような固体触媒の反応は、触媒の表面で起こるため、表面積が大きいナノ粒子では反応を起こす活性サイトが飛躍的に増加することが期待できる。しかし、数ナノメートル以下になると、「サイズ効果」により活性が低下することも報告されている。もう1つの手段としては、貴金属電極触媒の表面構造を規制する方法がある。例えば燃料電池反応において燃料極での水素酸化およびメタノール酸化反応や空気極での酸素還元反応はPtの表面構造によって反応活性が桁違いに変化することが知られている。水素酸化およびメタノール酸化、酸素還元反応活性序列はPt(111) << Pt(100) < Pt(110)である。つまり、より高活性化表面構造に規制することで高性能な触媒となる。

高活性化表面構造をもつナノ粒子を触媒として用いるためには、構造規制したナノ粒子の高選択的な合成法を確立し、さらに微粒子の表面構造および触媒特性を明らかにする必要がある。

近年、さまざまな形状の微粒子の合成法が報告されている。これらの構造規制したナノ粒子は、ある特定の表面構造が露出していると考えられる。しかし、適切な分析手法がないため、これらの構造規制ナノ粒子の詳細な表面構造については分っていない。

## 2. 研究の目的

燃料電池における酸素還元反応の高効率化を目指して、均一な形状とサイズでかつ特定の表面構造だけを有するPtナノ粒子を合成する。電極反応の活性は表面構造に敏感であるため、反応活性な表面構造をもつナノ粒子の使用は飛躍的に触媒効率を向上できる。また、原子レベルで反応メカニズムを理解することが重要であるため、表面構造および反応活性サイトを明らかにする。本研究では、構造規制したAgおよびPtナノ粒子に注目し、電気化学的な表面構造の評価や振動分光を用いた触媒活性の反応サイトの評価を行なった。また従来の触媒よりも高活性化なものを開発し、触媒使用量の削減を目指す。

## 3. 研究の方法

## (1) Agナノ粒子の合成

テフロンつぼ内で3 ml ヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミド(HTAB)溶液(50 mM)と2.5 ml グルコース溶液(20 mM)、超純水10 mlを混合しておく。続いて、攪拌条件下でHTABとグルコースの混合液に[Ag(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]OH(30 mM) 2.5 mlを滴下し、テフロンつぼを閉蓋してステンレスオートクレーブにセットした。120°Cのステンレスオートクレーブで8時間静置し、Agナノ粒子のコロイド溶液を得た。生成したコロイド溶液を遠心分離器(6200 rpm)にかけ分離した。

## (2) Ptナノ粒子の合成

構造規制Ptナノ粒子については、立方体型および立方八面体型の微粒子を合成した。また立方体型の場合には、高選択的な合成を目指し、NaIを添加したものも合成した。まず、NaIの含まない微粒子については、ポリアクリル酸ナトリウム(PAA)の異なった分子量により、形状を作り分けた。50 mlの0.1 mM K<sub>2</sub>PtCl<sub>4</sub>水溶液にPAA(立方体型の場合には分子量1200のものを0.005 M、立方八面体型は分子量2100のものを0.01 M)を0.5 mlを添加する。さらに試料溶液がpH=9.0になるようにNaOHを添加する。添加後、暗下で約1時間攪拌する。

試料溶液をフラスコに移し恒温槽(立方体型に合成する場合には約50°C、立方八面体型に合成する場合には約42°C)に静置する。アルゴンで30分間パージ後、水素ガス(150 ml/min)で5分間バブルしPtイオンの還元を

開始する。密閉後、12 時間保持する。Pt イオンが還元され PAA-Pt が形成され始めると徐々に褐色に変化する。

NaI を添加した場合には、分子量 30000 - 40000 の PAA を用いた。44 ml の 0.1 mM  $K_2PtCl_4$  水溶液に 0.01 M PAA を 5 ml、0.1 M NaI を 0.5 ml を添加し同様に水素還元による合成を行なった。

### (3) 微粒子のキャラクタリゼーション

微粒子の形状には、透過電子顕微鏡(TEM)を用いた。微粒子懸濁液を TEM 用の C/Cu グリッド上に試料溶液を数滴滴下し減圧雰囲気下で乾燥したものを用いた。Ag ナノ粒子については、高配向性グラファイト(HOPG)基板に担持した。原子間力顕微鏡(AFM)観測では、空気中および溶液中の測定には、磁気励振モードを用いた。Pt ナノ粒子は、機械研磨した金電極に担持した。これらの基板を用いて、サイクリックボルタモグラム(CV)および赤外反射吸収分光(IRAS)測定を行なった。

## 4. 研究成果

### (1) Ag ナノ粒子

図 1 (a)および(b)に構造規制した Ag ナノ粒子の透過電子顕微鏡(TEM)像を示す。各々の微粒子は正方形のイメージとして観測されている。ロッド状や三角形のものも観測されているが、正方形の微粒子は、全体の 70% を占めている。図 1(c)は図 1(b)の微粒子像の制限視野回折パターンである。回折スポットは規則的に配列しており、微粒子が単結晶であることを示唆している。また対称性および回折パターンの解析から、微粒子の[001]方向に電子ビームが入射されている。すなわち Ag 微粒子の表面は(100)に配向されていることが分る。

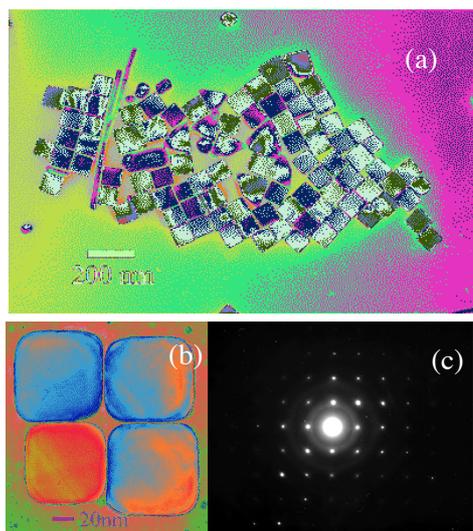


図 1 (a)、(b)構造規制した Ag ナノ粒子の TEM イメージ (c)制限視野回折パターン

図 1 の TEM 像および回折パターンから、構造規制 Ag ナノ粒子は立方体または直方体型であることが推測できる。しかし TEM では試料の形状を立体的に捉えることが難しい。従って立方体か立方体かを区別することは難しい。そこで原子間力顕微鏡(AFM)を用いて、詳細な形状観測を行なった。TEM で観測されたような基盤目状に配列した Ag ナノ粒子を HOPG 上においても観測した。しかし AFM では、微粒子サイズが水平方向が約 136 nm 四方、高さが約 95 nm の直方体型であった。

ここで、AFM 画像の解釈で注意しなければならないのが、カンチレバー先端の探針曲率半径とハーフコーンアングルによるコンボリューション効果である。本研究で用いたカンチレバー先端の探針は、先端曲率半径が 15 nm 以下であり、探針先端から 200 nm までのハーフコーンアングルが  $10^\circ$  以下である。探針の曲率半径を 15 nm、ハーフコーンアングルを  $10^\circ$  と仮定すると、探針先端は高さ 95 nm の垂直な壁面に最大で 22.5 nm までしか近づけない。つまり AFM 像の水平方向のサイズは、実際のサイズより約 45 nm 大きく見えることになる。従って水平方向サイズが約 136 nm の AFM 像は、実際のサイズは約 91 nm ということになるので、高さ 95 nm の Ag ナノ粒子はほぼ立方体であることがわかった。同様にして他の正方形型の AFM 像の構造解析を行ったところ、立方体であることが明らかとなった。

TEM および回折パターンから、立方体型 Ag ナノ粒子の表面には、(100)面が露出していると推測されるが、電子線回折で得られるデータは表面第一層原子に関するものではなく、(100)面構造が露出している証拠とはなり得ない。また Ag 微粒子表面が(100)面に規制されているとしても、その物性はバルク固体の Ag(100)と同じとは限らない。

そこで HOPG 表面に立方体型 Ag ナノ粒子を担持させた試料と単結晶 Ag(100)電極を作用極として用い、10mM NaBr + 0.05M NaOH 溶液中サイクリックボルタメトリー(CV)測定を行なった。両電極の比較により立方体型 Ag ナノ粒子の表面電気化学特性を明らかにした。HOPG と微粒子の相互作用は弱いことが予想されるので、水溶液中でも安定に担持されているかを AFM により確認した。空気中における結果と比べコントラストが低下したが、同様な AFM イメージが得られた。立方体型 Ag ナノ粒子は、水溶液中でも安定に担持されている。

図 2 に立方体型 Ag ナノ粒子および単結晶 Ag(100)電極の 10mM NaBr + 0.05M NaOH 溶液中 CV を示す。比較のために立方体型 Ag ナノ粒子を担持していない HOPG の CV も示す。Ag(100)電極の CV について、よく研究されており、-1.2 - -0.7 V に観測されるブロード

なピークは、Ag(100)面の fourfold サイトにおける Br の脱離・吸着に起因するピークである。 $-0.68\text{ V}$  に見られるシャープなピークは吸着した Br がランダムな構造から整列した構造に構造変化するためである。 $-0.68\text{ V}$  よりも高い電位では、吸着 Br は  $c(2\times 2)$  構造を形成することが報告されている。

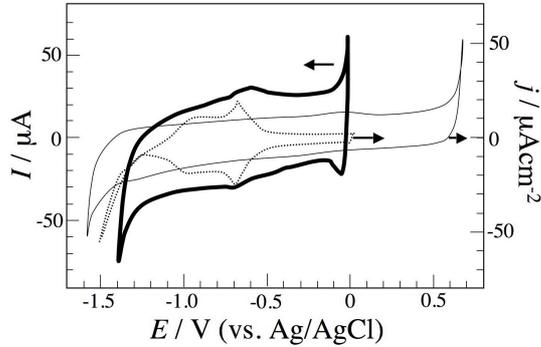


図2 立方体型 Ag ナノ粒子 (太線) および単結晶 Ag(100)電極 (点線) の  $10\text{ mM NaBr} + 0.05\text{ M NaOH}$  溶液中におけるボルタモグラム。細線は HOPG 電極

HOPG は  $-1.6 - 0.6\text{ V}$  に広い電位窓を持っており、特徴的な酸化還元ピークは見られない (細線)。しかし立方体型 Ag ナノ粒子を担持すると  $-0.60\text{ V}$  および  $-0.73\text{ V}$  に可逆ピークを観測した (太線)。このピークは Ag(100)面特有の吸着 Br のランダム構造から規則配列への相転移ピークであると考えられる。また単結晶 Ag(100)電極と Ag ナノ粒子/HOPG 電極の CV では水素発生電位と酸化被膜形成電位が一致している。

以上のことから、Ag ナノキューブは表面原子配列が(100)に規制されており、バルクの Ag(100)と同様の表面電気化学特性を持つと考えられる。

## (2) Pt ナノ粒子

本研究では、構造規制した Ag ナノ粒子表面に Pt 薄膜を修飾し Pt 使用量の削減を期待した。しかし燃料電池触媒として用いるためには、比表面積を増大させるため、粒径を  $10\text{ nm}$  以下にすることが求められる。しかし Ag ナノ粒子は  $100\text{ nm}$  程度あり、粒径を小さくすることができなかった。そこで Pt ナノ粒子の合成を行なった。

構造規制した Pt ナノ粒子の TEM 像を図3に示す。(a)立方体型、(b)NaI を用いた立方体型および(c)立方八面体型の TEM 像である。各粒子の選択性は立方体型が  $60\%$  に対し、立方八面体型は  $75\%$  であった。粒径については、立方八面体型のほうが立方体型に比べて大きい、粒径分布にばらつきが少なく、成長過程が安定している。また立方体型については NaI 添加のほうが粒径が均一であった。

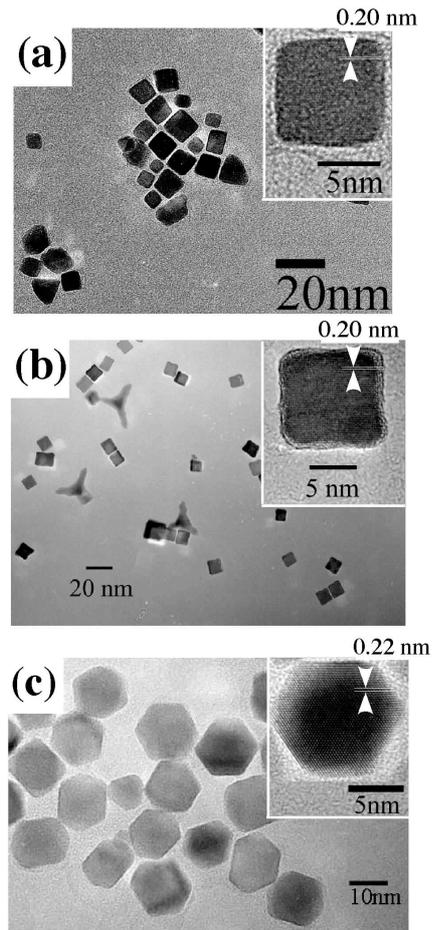


図3 構造規制した Pt ナノ粒子の TEM 像 (a)立方体型、(b)NaI 添加の立方体型、(c)立方八面体型

構造規制した Pt ナノ粒子の  $0.5\text{ M H}_2\text{SO}_4$  中のサイクリックボルタモグラムを図4に示す。 $0.13$ 、 $0.28$ 、および  $0.37\text{ V}$  付近に両方の微粒子に共通する電流ピークが観測された。Pt 基本指数面上でのボルタモグラムを参照すると、 $0.13\text{ V}$  付近のピークが(110)サイトの水素吸脱着(ピーク I)、 $0.27\text{ V}$  付近のピークが(100)ステップの水素吸脱着(ピーク II)、 $0.38\text{ V}$  付近が(100)テラスの水素吸脱着に起因するピーク(ピーク III)に帰属できる。立方八面体型でのみ  $0.46\text{ V}$  付近にピークが観測されている。これは(111)サイトの硫酸アニオン吸脱着に起因する(ピーク IV)。したがって、立方体型は(100)、立方八面体型は(100)と(111)表面から構成されていると考えられる。

(110)サイトに起因するピーク I について考察する。Pt は面心立方格子であることから、立方体型では稜に(110)キック構造を持つことが考えられる。一方、立方八面体型では稜は(100)ステップおよび(111)ステップと考えられるため(110)サイトが存在する可能性は低い。そのため欠陥サイトである可能性が高い。

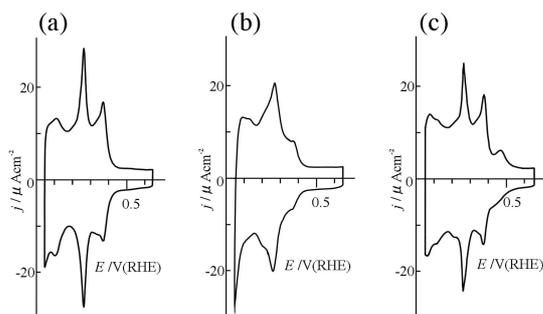


図4 構造規制した Pt ナノ粒子の 0.1 M 硫酸溶液中におけるボルタモグラム (a) 立方体型 (b) NaI を添加した立方体型 (c) 立方八面体型

立方体型 Pt ナノ粒子は、主に (100) 面から成ると考えられるが Pt (100) のボルタモグラムと比べて 0.28 V の (100) ステップに起因するピーク II が大きく、表面にステップを持つ高指数面と類似した特徴を示している。立方体型 Pt ナノ粒子のボルタモグラムは 5 原子列の (100) テラスと (110) キンクを持つ Pt (510) (=5(100) - (110)) のものと一致した。Pt (510) のキンク率 (キンク原子数 / (キンク原子数 + テラス原子数) × 100; キンク原子が表面原子に占める割合) は 20.0% である。立方体型 Pt ナノ粒子も Pt (510) と同程度のキンク率を持つことが示唆される。

一方、立方八面体型 Pt ナノ粒子に関しては、単結晶高指数面と一致するものはなかったが、Pt (1711) と Pt (766) を 2 : 3 の割合で足し合わせたボルタモグラムと一致した。Pt (1711) は 9 原子列の (111) テラスと (100) ステップ、Pt (766) は 13 原子列の (100) テラスと (111) ステップから構成されている。いずれも (100) 面と (111) 面から構成されている。立方体型と同様にステップ率を見積もったところ Pt (1711) のステップ率は 11.1% であり、Pt (766) のステップ率は 7.69% である。足し合わせた構造のステップ率は 9.20% となる。立方八面体型の場合では、稜の部分を経ステップと仮定すると同程度のステップ率となる。よって立方八面体型の平坦部にはステップが存在しないことが示唆される。

以上のように構造規制 Pt ナノ粒子の表面構造を明らかにすることができた。次に触媒反応で重要な一酸化炭素 (CO) 酸化の活性サイトについて議論する。構造規制した Pt ナノ粒子上に 0.10 V で CO を吸着させた後のボルタモグラムを測定した。CO 酸化電流量から求めた CO 被覆率 ( $\theta_{CO}$ ) は立方体型で 0.70、立方八面体型で 0.76 となった。Pt (111) における CO 飽和被覆率は  $\theta_{CO} = 0.75$ 、Pt (100) では  $\theta_{CO} = 0.835$  であり、これらと同程度の値のため、微粒子表面に飽和吸着している。いずれの微粒子においても酸化ピークは 0.27 V 付

近から立ち上がり、0.50-0.55 V 付近にプレピーク、0.71 V 付近および 0.76 V 付近に大きなピークを観測した。立方八面体型でのみ 0.60-0.65 V 付近にもピークを観測した。Pt 基本指数面では 0.40 V 付近で酸化ピークの立ち上がりが観測されるが、微粒子ではより低電位で立ち上がっている。Pt 多結晶および構造規制していない Pt ナノ粒子上でも、低電位から CO 酸化電流が観測されており、欠陥サイトつまりステップおよびキンクサイトにおける CO 酸化に起因すると考えることができる。

0.74 V のピークは (100) 表面における CO 酸化と帰属できる。この帰属を確かめるため、0.59 V で CO 吸着後に CV 測定を行なった。吸着水素の脱離に関しては 0.38 V の (100) 上の水素脱離だけが吸着 CO により阻害されていた。すなわち 0.59 V 以上では (100) 表面のみ CO が吸着し、その他のサイトでは酸化されている。

さらに詳細な CO 吸着挙動を調べるために赤外分光測定を行なった。図 5 に構造規制 Pt ナノ粒子に吸着した CO の赤外スペクトルを示す。(a) が立方体型、(b) が立方八面体型の IRAS スペクトルである。いずれのスペクトルにおいても 2065  $\text{cm}^{-1}$  付近および 1880  $\text{cm}^{-1}$  付近にバンドを観測した。2065  $\text{cm}^{-1}$  および 1880  $\text{cm}^{-1}$  付近のバンドをそれぞれテラスに吸着した on-top CO および bridge CO と帰属した。また、立方体型で 2020  $\text{cm}^{-1}$ 、立方八面体型で 2045  $\text{cm}^{-1}$  に観測されたバンドは、微粒子の稜に吸着した on-top CO に帰属した。

Pt 高指数面の n(111)-(100) および n(100)-(111) では、低被覆率で 2 本の on-top CO のバンドが観測される。しかし飽和被覆では強い分子間相互作用により、見かけ上 1 本となる。吸着 CO 酸化の CV から算出した被覆率より、Pt ナノ粒子上では CO が飽和被覆していると考えられる。Pt ナノ粒子では、飽和被覆率でも 2 本のバンドが観測される理由は、両者の CO が相互作用を受けにくい構造をしているためであり、低波数側のバンドは、稜に吸着した on-top CO の帰属が妥当である。立方体型とボルタモグラムが一致した Pt (510) では、CO 飽和被覆で on-top CO のバンド波数は 2060-2065  $\text{cm}^{-1}$  付近であり、構造規制した Pt ナノ粒子の結果と一致した。構造規制した Pt ナノ粒子の面部分は高指数面と類似した構造を持つと考えられることから、面のステップおよびキンクに吸着した on-top CO はテラスに吸着した CO との双極子相互作用により高波数側 (2065  $\text{cm}^{-1}$  付近) のバンドに含まれる。

構造規制した Pt ナノ粒子と Pt 高指数面で大きく異なるのは稜である。稜サイトでは、立体障害がなく CO が傾いて吸着できる。このためテラスの吸着 CO との相互作用を受け

ず、バンドが低波数側(2020  $\text{cm}^{-1}$  付近)に現れると考えられる。また、それぞれの微粒子では稜の構造が異なるため波数が異なっている。立方八面体型の稜は(100)ステップおよび(111)ステップ、一方立方体型は(110)キックと考えられ、稜の異なる構造がバンド強度の違いに現れている可能性もある。

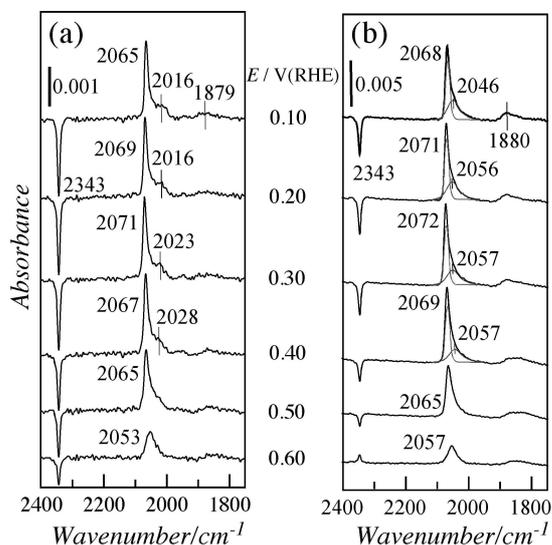


図5 構造規制した Pt ナノ粒子表面に吸着した CO の赤外スペクトル。(a)立方体型、(b)立方八面体型

また、構造規制した Pt ナノ粒子の IRAS スペクトルでは、0.55 V でテラスの on-top CO のバンドが消失し始め、0.60 V でほぼ消失している。この挙動は Pt 単結晶とは大きく異なる。Pt (510) では 0.60 V でもテラスの on-top CO のバンドが存在しており、バンドの低波数シフトも観測されない。また、構造規制をしていない Pt ナノ粒子上(Au 上に修飾)でも低波数シフトは観測されず、0.80 V 付近までテラスの on-top CO のバンド強度が不変であることが報告されている。

Pt 単結晶表面において、ステップおよびキックは CO 酸化の活性サイトと考えられている。したがって、構造規制した Pt ナノ粒子において、ステップおよびキックの CO より先にテラスから酸化されるということは考えにくい。以上のことから微粒子の稜サイトが低電位における活性サイトであることが示唆される。

燃料電池で重要となる酸素還元反応について立方体型および立方八面体型 Pt ナノ粒子の活性の評価も行なった。立方八面体型が従来の Pt 触媒より高活性であった。よって酸素還元反応は、微粒子の(111)面が重要であることが示唆される。

以上をまとめると、構造規制した Ag および Pt ナノ粒子の表面構造の解明に成功した。単結晶電極の電気化学特性の比較から、立方

体型 Ag ナノ粒子は(100)面が露出している。一方、立方体型 Pt ナノ粒子はステップ構造をもっている。立方八面体型は、平坦な(100)および(111)面であることが判明した。Pt 微粒子の触媒特性について調べたところ CO 酸化は、微粒子の稜部分が高活性である。また酸素還元反応については(111)面が高活性であることを明らかにした。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計4件)

① M. Nakamura, N. Sato, N. Hoshi, O. Sakata, "Catalytically active structure of Bi deposited on a Au(111) electrode for the hydrogen peroxide reduction reaction" *Langmuir*, 26, 4590-4593 (2010).

② M. Nakamura, Y. Hanioka, W. Ouchida, M. Yamada, N. Hoshi, "Estimation of surface structure and carbon monoxide oxidation site of shape-controlled Pt nanoparticles" *ChemPhysChem*, 10, 2719-2724 (2009).

③ M. Nakamura, R. Shishibe, Y. Hosaka, N. Hoshi, "Structural and electrochemical characterization of Ag cubic-particles on HOPG" *Electrochemistry*, 76, 868-870 (2008).

④ 中村将志, 星永宏, 伊藤正時, 坂田修身 "水および酸素が吸着した金属表面の X線回折による構造解析" *放射光*, 21, 187-193 (2008).

[学会発表] (計5件)

① 中村将志 "金属電極上に形成される電気二重層の構造と性質" 第57回応用物理学関係連合講演会、平成22年3月18日、東海大学

② 埴岡悠人, 中村将志, 山田真実, 星永宏 "構造規制した白金ナノ粒子の表面構造および電気化学特性の評価" 電気化学会第76回大会、平成21年3月30日、京都大学

③ M. Nakamura, S. Saiki, N. Hoshi, "Infrared spectroscopy of formic acid oxidation on low-index Pt surfaces" *PRiME2008 Joint International Meeting*, 15th, Oct. 2008, Hawaii.

## 6. 研究組織

(1) 研究代表者

中村 将志 (NAKAMURA MASASHI)

千葉大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：70348811