

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5月15日現在

機関番号：13701

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21550180

研究課題名（和文）フレキシブル酸化亜鉛色素増感太陽電池用インドリン色素の精密設計と評価

研究課題名（英文）Synthesis and evaluation of indoline dyes for zinc oxide dye-sensitized solar cell

研究代表者

松居 正樹（MATSUI MASAKI）

岐阜大学・工学部・教授

研究者番号：60108058

研究成果の概要（和文）：ダブルロダニンインドリン色素の分子設計、合成、性能評価について、(1)から(4)の知見を得た。

(1) 色素の酸化電位が約 0.3 V vs Fc/Fc⁺よりも正（DFT 計算で HOMO が約 -5.05 eV よりも安定）であることが重要である。

(2) D149 エチルエステルのシクロペンタン、*p*-フェニレン、片方のフェニル基がπ/πスタッキングを弱めている。

(3) *N*-(2-アルコキシフェニル)インドリン色素のアルキル基が長くなると、 J_{sc} と V_{oc} の両方が改善される。

(4) *p*-フェニレンスペーサーを含む新規インドリン色素は、リトコール酸が会合抑制剤の時に最も高い変換効率を示した。

研究成果の概要（英文）：Molecular design, synthesis and evaluation of double indoline dyes were examined and obtained the information (1) to (4):

(1) The oxidation potential of dyes should be more positive than *ca.* 0.3 V vs Fc/Fc⁺ (more stable than -5.05 eV by DFT calculations).

(2) The Cyclopentane, *p*-phenylene, and one of the phenyl moieties could weaken π-π stacking of D149 ethyl ester.

(3) When long alkyl group is introduced in *N*-(2-alkoxyphenyl) indoline dyes, both J_{sc} and V_{oc} were improved.

(4) A novel indoline dye, in which a double rhodanine acceptor is attached by way of *p*-phenylene spacer, showed the best performance when lithocholic acid was used as a co-adsorbate.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
平成21年度	2,500,000	750,000	3,250,000
平成22年度	800,000	240,000	1,040,000
平成23年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,900,000	1,170,000	5,070,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・有機工業材料

キーワード：色素増感太陽電池、増感剤、酸化亜鉛、インドリン色素、H 会合体

1. 研究開始当初の背景

ダブルロダニンインドリン色素は高い変換効率を示すことが知られている。しかし、その動作原理を理解するための色素、半導体、電解質間のエネルギーレベルの関係や色素の構造を基にした変換効率の改善の工夫は詳細に検討されていなかった。本研究では、これらの点を明らかにした。

2. 研究の目的

(1) ダブルロダニンインドリン色素、酸化亜鉛、電解質間のエネルギーレベルの関係を明らかにし、更に、DFT 計算による高効率インドリン色素の分子設計指針を得る。

(2) D149 と呼ばれているダブルロダニンインドリン色素の構造を単結晶 X 線結晶構造解析によって明らかにする。

(3) ダブルロダニンインドリン色素のエネルギーレベルを適正に維持し、会合体形成の抑制を意図した誘導体により変換効率を改善する。

(4) インドリン色素のエネルギーレベルの維持のために、インドリン窒素上に *p*-フェニレン基を介してダブルロダニンアクセプターが結合した新規色素による変換効率の向上を目指す。

3. 研究の方法

(1) スキーム 1 に示す色素 **1-6** を合成した。

合成された色素 **1-6** の酸化電位(E_{ox})をアセトニトリル中で測定した。また、これらの色素の還元電位は観察されなかったため、紫外・可視吸収スペクトルと蛍光スペクトルから $E_{ox}-E_{0.0}$ 値を算出した。結果を表 1 に示す。

次に所定の方法で酸化亜鉛セルを作成し、色素の増感性能を評価した。結果を表 2 に示す。

電解質に用いたヨウ素の I/I_3^- のレドックスレベルは -0.05 V vs Fc/Fc^+ であることから、酸

Table 1. Physical properties of indoline dyes

Compd	λ_{max} (ε) ^a / nm	F_{max} ^a / nm	RFI ^b	E_{ox} ^c / V	$E_{ox}-E_{0.0}$ ^c / V
1	396 (24300), 555 (56200)	712	5	-0.11	-2.13
2	386 (26500), 549 (66500)	700	20	+0.15	-1.88
3	387 (27500), 546 (78300)	633	217	+0.30	-1.80
4	385 (21800), 538 (65600)	608	100	+0.40	-1.75
5	381 (24000), 521 (68800)	584	48	+0.51	-1.73
6	383 (27700), 516 (68200)	578	40	+0.53	-1.73

^aMeasured on 1.0×10^{-5} mol dm^{-3} of substrate in chloroform at 25°C. ^bRelative fluorescence intensity. ^cvs Fc/Fc^+ in acetonitrile.

化亜鉛の導電帯は -0.95 V vs Fc/Fc^+ と算出された。これは、インドリン色素の $E_{ox}-E_{0.0}$ レベルよりも約 0.8 V も正側に位置していることがわかった。一方、色素の E_{ox} と I/I_3^- のレ

Table 2. Photoelectrochemical properties of indoline dyes^a

Compd	λ_{max} (ε) / nm	Absorbance	IPCE / %	J_{sc} / mA cm^{-2}	V_{oc} / V	ff	η / %
1	529	2.50	9.3	0.96	0.42	0.55	0.22
2	517	2.41	50.8	5.83	0.56	0.65	2.12
3	516	2.33	79.1	10.29	0.61	0.65	4.08
4	519	2.43	80.8	9.80	0.61	0.68	4.07
5	479	2.38	78.8	8.36	0.63	0.69	3.58
6	486	2.46	79.3	8.31	0.61	0.66	3.34

^aIn all cases, two molar amounts of cholic acid for dye was used during adsorption process. Photoelectrochemical measurements were performed under AM 1.5 irradiation (100 mW cm^{-2}).

ドックスレベルとのエネルギーギャップはこのギャップよりも小さい。したがって、高変換効率を目指すには、色素の E_{ox} のチューニングのほう重要であると結論される。色素の E_{ox} と IPCE の関係を図 1 に示す。色素の E_{ox} が約 0.3 V vs Fc/Fc^+ よりも正であると、最大 IPCE は高い値(>79%)を示し、 J_{sc} が大きくなり、高い変換効率を得られることがわかった。また、 E_{ox} は DFT 計算の HOMO に対応することから、インドリン色素の HOMO のエネルギーレベルが約 -5.05 eV よりも安定であることが、高変換効率色素の分子設計の一指針であることが明らかとなった。

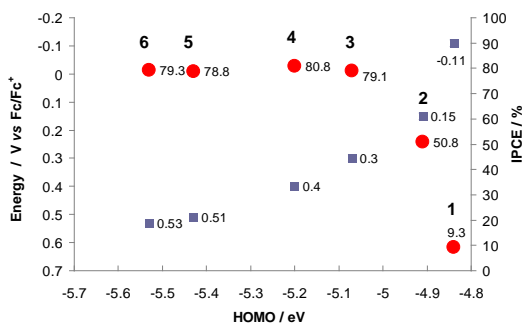


Figure 1. Energy diagram.

(2) D149 のエチルエステル of X線結晶構造解析を行った。図2に示すように、ダブルロダニン部位の二重結合は *E* 体、メチン部位は *Z* 体であった。インドリン窒素からダブルロダニン部位にかけてのクロモファーは平面である。この色素の発色部位に対して、シクロペンタン部位は 120° 、*p*-フェニレン部位は 35° 、フェニル環の片方が 68° の二面体角を有し、立体障害となり、H 会合体の形成を抑制しやすい形をしていることがわかった。

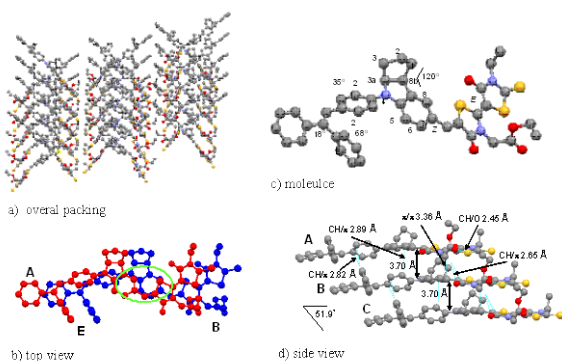
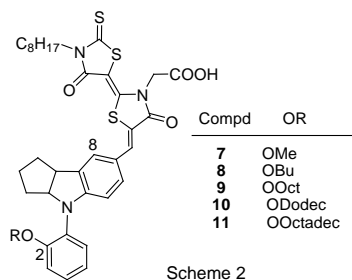


Figure 2. X-ray crystallography of D149 ethyl ester. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

(3) インドリン色素が増感剤として機能するには、特に酸化電位を正側にシフトさせることが重要であること、5員環部位が立体障害として作用していること、D205に見られるように、長鎖アルキル基が V_{oc} を向上することがわかってきた。より大きな立体障害を期待して、インドリン窒素上に2-アルコキシフェニル基を導入したインドリン色素を酸化亜鉛色素増感太陽電池用色素として検討した。

合成したインドリン色素**7-11**をスキーム2に示す。



Scheme 2

インドリン色素**7-11**の紫外・可視吸収スペクトルを図3に、結果を表3に示す。これらの色素は、第一、第二吸収帯をそれぞれ545、384 nmに示した。モル吸光係数は、69,700 から78,800 $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-2}$ の範囲であった。最大蛍光波長(F_{max})は606 nm付近であった。

インドリン色素**7-11**の E_{ox} の測定結果を表3に示す。 E_{ox} は0.38-0.40 V vs Fc/Fc⁺で、D149 (0.39 V)と同程度であった。I/I₃⁺ レドックスレベルは -0.05 V vs Fc/Fc⁺である。インドリン色素**7-11**の $E_{\text{ox}}-E_{0.0}$ レベルは、-1.74 V vs Fc/Fc⁺ 酸化亜鉛のコンダクションレベル (-0.95 V)よりも負側であったことから、これらの色素は熱力学的に酸化亜鉛を増感することができる。

Table 3. Properties of indoline dyes

Compd	λ_{max} (e) ^a / nm	F_{max} ^a / nm	RFI ^b	E_{ox} ^c / V	$E_{\text{ox}}-E_{0.0}$ ^d / V	θ°	HOMO ^e / eV	LUMO ^f / eV
7	384 (24,100), 543 (70,100)	606	78	0.40	-1.73	54.8	-5.06	-2.24
8	383 (23,900), 545 (74,600)	607	96	0.39	-1.74	54.7	-5.04	-2.23
9	383 (22,700), 545 (69,700)	605	101	0.39	-1.75	55.0	-5.04	-2.22
10	384 (27,600), 547 (78,800)	606	100	0.38	-1.75	55.5	-5.04	-2.22
11	384 (26,000), 547 (78,100)	608	100	0.39	-1.73	55.0	-5.04	-2.22

^aMeasured on 1.0×10^{-5} mol dm^{-3} of substrate in chloroform at 25°C. ^bRelative fluorescence intensity. ^cvs Fc/Fc⁺ in acetonitrile. ^dObtained on the basis of E_{ox} , UV-vis absorption band, and fluorescence spectrum. ^eCalculated dihedral angle. ^fCalculated by the B3LYP/6-31G(d,p)/B3LYP/3-21G level.

色素**11**のDFT計算結果を図4に示す。7位の二重結合は、8位の水素と真ん中のインドリン環のカルボニル酸素間の立体反発によって*Z*-形である。2-アルコキシフェニル基と平面クロモファーとの二面体角は約55°で、D149よりも大きい (DFT計算:37.3°、X線:35°)。これは、アルコキシ基とインドリン部位との立体障害に起因するものである。側面図から、長鎖アルコキシ基が立体障害となり、平面色素間の π - π 相互作用を抑制すると考えられる。第一吸収帯は主にHOMO-LUMO遷移であった。**7-11**の間で、HOMO-LUMOレベルに顕著な差はみられなかった。**11**のHOMOは -5.04 eVと計算され、D149 (-5.07 eV)と同程度であった。

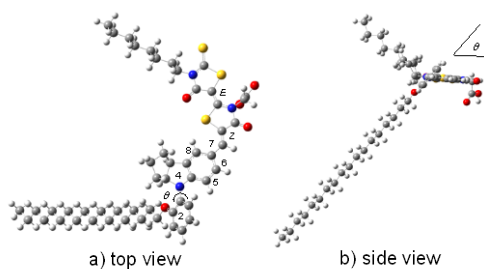


Figure 4. Optimized structure of 11.

インドリン色素7-11の光電気化学特性結果を表4に示す。

Table 4. Properties of indoline dyes

Compd	λ_{\max} (nm) / nm	F_{\max}^a	RfI ^b	E_{ox}^c	$E_{\text{ox}} - E_{0-0}^d$	θ^e	HOMO ^f	LUMO ^f
		nm		V	V	°	eV	eV
7	384 (24,100), 543 (70,100)	606	78	0.40	-1.73	54.8	-5.06	-2.24
8	383 (23,900), 545 (74,600)	607	96	0.39	-1.74	54.7	-5.04	-2.23
9	383 (22,700), 545 (69,700)	605	101	0.39	-1.75	55.0	-5.04	-2.22
10	384 (27,600), 547 (78,800)	606	100	0.38	-1.75	55.5	-5.04	-2.22
11	384 (26,000), 547 (78,100)	608	100	0.39	-1.73	55.0	-5.04	-2.22

^aMeasured on 1.0×10^{-5} mol dm⁻³ of substrate in chloroform at 25°C. ^bRelative fluorescence intensity. ^cvs Fc/Fc⁺ in acetonitrile. ^dObtained on the basis of E_{ox} , UV-vis absorption band, and fluorescence spectrum. ^eCalculated dihedral angle. ^fCalculated by the B3LYP/6-31G(d,p)/B3LYP/3-21G level.

7-11の酸化亜鉛上での紫外・可視吸収スペクトルを図5aに示す。

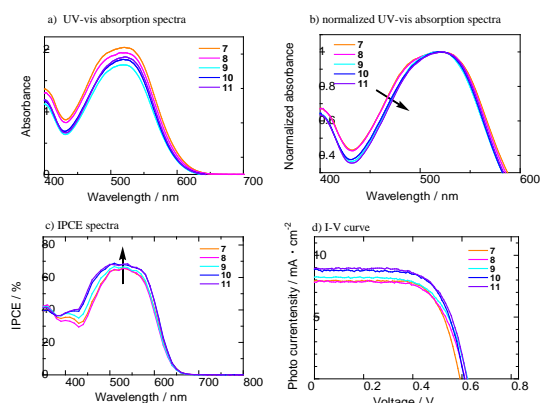


Fig. 5. Photoelectrochemical properties of 7-11. a) normalized UV-vis absorption spectra on zinc oxide, b) IPCE spectra, c) normalized IPCE spectra, and d) I-V curve.

最大吸収波長 (λ_{\max}) は520 nm付近に観察され、吸光度は1.76から2.02で、ほぼ同量の色素が吸着している。図5bは、520 nmで規格化した吸収スペクトルで、480 nm付近での肩ピークは、アルコキシ基が短くなると大きくなった。図5cのIPCEスペクトルは、アルコキシ基が長くなると最大IPCEが大きくなり、増感特性が改善されることを示した。長鎖アルコキシ基によって、H会合体の形成が抑制されることで J_{sc} が改善されることがわかった。

アルコキシ基が長くなると V_{oc} も増加する傾向にあったことから、電子寿命を測定した。結果を図6に示す。図から明らかなように、アルコキシ基が長くなると、電子寿命も長く

なり、酸化亜鉛表面から電解質への逆電子移動も抑制されていることがわかった。

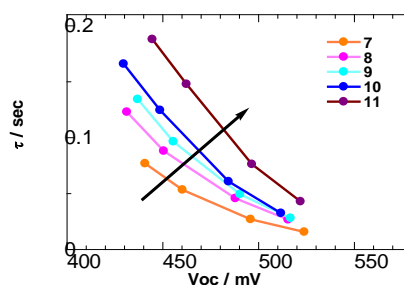


Fig. 6. Electron life-time of 7-11.

(4) これまでのインドリン色素は、インドリン環の7位上にメチン基を介してアクセプター部位が結合した push-pull 型の分子構造を有していた。この種のインドリン色素の E_{ox} は、ヨウ素のレッドクス系レベルとのエネルギーギャップが小さいため、分子構造が限られている。この点を改善するために、インドリン環の窒素上に *p*-フェニレン環を介してアクセプターのダブルロダニン環が配置された新しいインドリン色素を合成し、その性能を評価した。

色素の合成をスキーム3に示す。インドリン12を *p*-プロモベンズアルデヒド13と反応させ14を得、ダブルロダニン15と反応させることでGU104を得た。

図7に示すように、この色素は541 nmに λ_{\max} を有し、D149の λ_{\max} とほぼ同じであった。GU104のモル吸光係数は34,600で、D149の約半分であった。

DFT 計算結果を図8と表5に示す。*p*-フェニレン環上の4位の二重結合はZ体、ダブルロダニン部位の二重結合はE体である。二面体角 θ と θ' はそれぞれ 16.2° と 1.1° であった。 θ がやや大きいのは、3a位の水素と *p*-フェニレ

ン環の6位の水素との反発による。このため、GU104はD149よりもモル吸光係数が小さいと考えられる。GU104のHOMOとLUMOはそれぞれ-5.35 eVと-2.60 eVと計算された。D149のHOMOとLUMOはそれぞれ-5.07 eVと-2.37 eVであり、GU104のHOMOはD149のHOMOよりも安定である。GU104の電子密度変化は、この分子がインドリン部位からダブルロダニン部位への電荷移動型発色であることを示した。

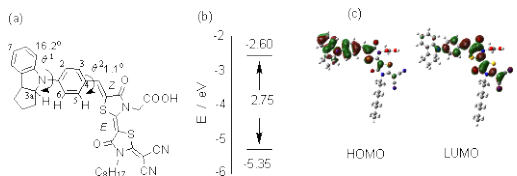


Figure 8. DFT calculations (B3LYP/6-31G(d,p)/B3LYP/6-31G) of GU104. (a) optimized structure, (b) HOMO and LUMO levels, and (c) isodensity surface plots.

GU104の E_{ox} は0.44 V vs Fc/Fc⁺であった。D149の E_{ox} は0.40 V vs Fc/Fc⁺であった。これは、DFT計算で、GU104のHOMOがD149のHOMOよりも安定であるとの結果と一致している。GU104の $E_{ox} - E_{0,0}$ は-1.67 V vs. Fc/Fc⁺であり、これはD149(-1.70)よりも正側シフトしている。GU104は熱力学的に酸化亜鉛を増感し、Iから電子を受け取ることができる。

Table 5. Properties of GU104

Compd	λ_{max} (d) ^a / nm	f_{max}^a / nm	E_{ox}^b / V	$E_{ox} - E_{0,0}^c$ / V	HOMO ^d / eV	LUMO ^d / eV	f^0
GU104	392 (15,100), 541 (34,600)	642	+0.44	-1.67	-5.35	-2.60	1.02

^aMeasured on 1.0×10^{-5} mol dm⁻³ of substrate in chloroform at 25°C. ^bvs Fc/Fc⁺ in DMF. ^cCalculated on the basis of E_{ox} and λ_{max} . ^dCalculated by the B3LYP/6-31G(d,p)/B3LYP/3-21G level. ^eOscillator strength calculated by the INDO/S method.

GU104の増感性能を図9と表6に示す。変換効率(η)は共存するコール酸類の種類に依存し、リソコール酸(LCA, 3.93%) > ケノデオキシコール酸(CDCA, 3.67%) > コール酸(CA, 3.35%)の順であった。開放電圧(V_{oc})やフィルファクター(ff)に大きな差はなく、 η 値は短絡電流(J_{sc})に依存した。図9aでの色素の吸光度は、1.95から2.11であり、酸化亜鉛上の色素量はほぼ同じと考えられる。実際、吸着色素量は、2.81から 3.22×10^{-6} mol cm⁻²であった。それ故、GU104の酸化亜鉛上での会合の程度が J_{sc} 値に影響すると考えられる。520 nmで規格化した紫外・可視吸収スペクトルを図9bに示す。470 nm付近のピークはH会合体由来で、これは、CA > CDCA > LCAの順で大きい。図9cのIPCEスペクトルは、明らかにLCA > CDCA > CAである。このことから、H会合体の形成は共存するコールの種類に依存し、GU104の場合は、LCAが最適の会合抑制剤であることがわかった。

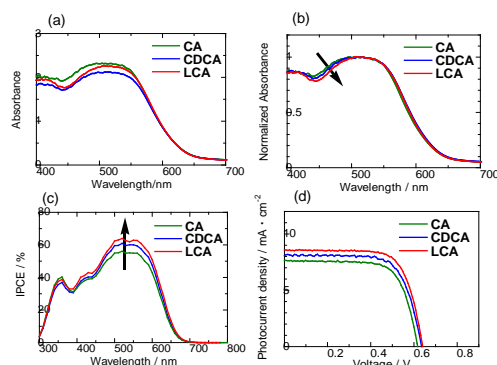


Figure 9. Photoelectrochemical properties of GU104. a) UV-vis absorption spectra on zinc oxide, b) normalized UV-vis absorption spectra, c) IPCE spectra, and d) I-V curve.

Table 6. Photovoltaic properties of Gu104 on zinc oxide

Run	Additives ^a	Adsorbed GU104 / mol cm ⁻²	J_{sc}^b / mA cm ⁻²	V_{oc}^b / V	ff^b	η^b / %
1	CA	3.22×10^{-6}	7.67	0.62	0.71	3.35
2	CDCA	2.81×10^{-6}	8.09	0.64	0.71	3.67
3	LCA	3.21×10^{-6}	8.53	0.64	0.72	3.93

^aTwo molar amounts of cholic acids for GU104. ^bAM 1.5 irradiation (100 mW cm⁻²).

4. 研究成果

(1) ダブルロダニンインドリン色素の酸化・還元電位、酸化亜鉛の導電帯、電解質のI/I₃⁻レドックス系のエネルギーレベルの関係を明らかにした。高効率色素を得るためには、色素の酸化電位がフェロセン基準で約0.3 Vよりも正であることが重要である。また、色素のHOMOを計算することで高効率色素の分子設計が可能であることがわかった。

(2) D149が良好な増感性能を示すのは、シクロペンタン、*p*-フェニレン、および一方のフェニル部位が π - π スタッキングを弱めているためであることがわかった。

(3) *N*-(2-アルコキシフェニル)ダブルロダニンインドリン色素のアルコキシ部位が長くなると、H会合体の形成が抑制されると同時に、酸化亜鉛表面からの逆電子移動が抑制され、 J_{sc} と V_{oc} の両方が改善されることがわかった。

(4) ダブルロダニンアクセプターがインドリン窒素上の*p*-フェニレンスペーサーを介して結合した新規インドリン色素のGU104は、D149よりも正側に酸化電位を示した。この色素の変換効率は共存する会合抑制剤の種類に依存し、リトコール酸共存下でH会合体の形成が最も抑制され、最も高い変換効率を示すことがわかった。

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 3 件)

- ① M. Matsui, T. Shiota, Y. Kubota, K. Funabiki, J. Jin, T. Yoshida, S. Higashijima, and H. Miura, *N*-(2-Alkoxyphenyl)-substituted double rhodanine indoline dyes for zinc oxide dye-sensitized solar cell, *Tetrahedron*, 査読有, **68**, 4286-4291 (2012).
- ② M. Matsui, T. Fujita, Y. Kubota, K. Funabiki, J. Jin, T. Yoshida, and H. Miura, Substituent effect in double rhodanine indoline dye on performance of zinc oxide dye-sensitized solar cell, *Dyes and Pigm.*, 査読有, **86**, 143-148 (2010).
- ③ M. Matsui, T. Fujita, Y. Kubota, K. Funabiki, H. Miura, and M. Shiro, X-ray crystallography of D149 ethyl ester, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 査読有, **83**, 709-711 (2010).

[学会発表] (計 12 件)

- ① 小野将臣, 窪田裕大, 船曳一正, 松居正樹, 新規インドリン色素の増感特性, 日本化学会第 92 春季年会, 2G3-18 (2012). (平成 24 年 3 月 26 日, 横浜)
- ② 東嶋伸治, 三浦偉俊, 窪田裕大, 船曳一正, 松居正樹, フルオレン置換インドリン骨格を有する色素の開発, 第 42 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, p79, 1K09 (2011). (平成 23 年 11 月 5 日, 長野)
- ③ 塩田貴大, 窪田裕大, 船曳一正, 松居正樹, 置換インドリン色素の酸化亜鉛色素増感太陽電池への応用, 第 42 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, p78, 1K08 (2011). (平成 23 年 11 月 5 日, 長野)
- ④ Shinji Higashijima, Hidetoshi Miura, Tomoki Fujita, Yasuhiro Kubota, Kazumasa Funabiki, Tsukasa Yoshida, Masaki Matsui, Highly Efficient New Indoline Dye Having Strong Electron-Withdrawing Group for Zinc Oxide Dye-Sensitized Solar Cell, The Fifth East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials, P-A-8 (2011). (平成 23 年 9 月 27 日, 中国杭州市)
- ⑤ 塩田貴大, 窪田裕大, 船曳一正, 松居正樹, インドリン色素の色素増感太陽電池への応用, 日本化学会第 91 春季年会, p79, 1K09 (2011). (平成 23 年 3 月 26 日, 横浜)
- ⑥ 塩田貴大, 窪田裕大, 船曳一正, 松居正樹, *N*-(2-置換フェニル)インドリン色素の酸化亜鉛色素増感太陽電池への応用, 第 41 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, p58, 1107 (2010). (平成 22 年 11 月 16 日, 愛知)
- ⑦ 窪田裕大, 草場潤, 吉田司, 船曳一正, 松居

正樹, インドリンをドナー部位に有するスチリル色素の酸化亜鉛色素増感太陽電池への応用, 第 41 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, p57, 1106 (2010). (平成 22 年 11 月 16 日, 愛知)

- ⑧ 東嶋伸治, 三浦偉俊, 窪田裕大, 船曳一正, 松居正樹, 1,2,3,3a,4,8b-Hexahydrocyclopenta[*b*]indole を母骨格に持つ光学活性色素の開発, 第 40 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, p31, 1E09 (2009). (平成 21 年 11 月 7 日, 岐阜)
- ⑨ 浅村好範, 窪田裕大, 船曳一正, 吉田司, 三浦偉俊, 金継業, 松居正樹, 酸化亜鉛色素増感太陽電池用ダブル, トリプルロダニンインドリン色素, 第 40 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, p23, 1E01 (2009). (平成 21 年 11 月 7 日, 岐阜)
- ⑩ Masaki Matsui, Yasuhiro Kubota, Kazumasa Funabiki, Hidetoshi Miura, Sensitizers for Zinc Oxide Dye-sensitized Solar Cell, International Symposium on Dyeing and Finishing 2009 in Nagano (2009). (平成 21 年 9 月 8 日, 長野上田)
- ⑪ Masaki Matsui, Survey of Sensitizers for Zinc Oxide Dye-sensitized Solar Cell, Fourth East Asia Symposium on Functional Dyes and Advanced Materials, Osaka, Japan, IL-28 (2009). (平成 21 年 6 月 4 日, 大阪)
- ⑫ 浅村好範, 窪田裕大, 船曳一正, 松居正樹, 金継業, 吉田司, 三浦偉俊, アンカー部位の異なるインドリン色素の酸化亜鉛色素増感太陽電池への応用, 日本化学会第 89 春季年会, 3L2-48 (2009). (平成 21 年 3 月 28 日, 大阪)

6. 研究組織

- (1) 研究代表者 松居 正樹 (MATSUI MASAKI)
岐阜大学・工学部・教授
研究者番号：60108058
- (2) 研究分担者 吉田 司 (YOSHIDA TSUKASA)
岐阜大学・工学(系)・研究科(研究院)
研究者番号：90273127