

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 19 日現在

機関番号：13601
研究種目：基盤研究(B) (一般)
研究期間：2014～2016
課題番号：26289270
研究課題名(和文)カーボンナノチューブ複合めっき法を活用した新規リチウムイオン電池負極構造の構築

研究課題名(英文) Fabrication of new lithium ion battery anode structure using carbon nanotube composite plating techniques

研究代表者
新井 進 (ARAI, Susumu)
信州大学・学術研究院工学系・教授

研究者番号：20313835
交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,600,000円

研究成果の概要(和文)：高容量でサイクル特性に優れた新規リチウムイオン電池負極の創製を検討した。新規負極は、活物質であるスズ層と集電体(活物質を固定する電極)をカーボンナノチューブで繋ぎ止める構造を持つ。本研究ではこの構造をめっき法により作製した。作製した負極構造は、カーボンナノチューブを用いない負極構造と比較して、明らかに優れたサイクル特性を示し、50サイクル後でも約500 mA h g⁻¹(現行のグラファイトの約1.4倍)の容量を維持した。

研究成果の概要(英文)：Fabrication of a new high-capacity lithium ion battery anode with good cycle properties was studied. The anode has a unique structure in which a tin active material layer and a copper current collector (an electrode to fix active materials) are connected by carbon nanotubes. This anode was fabricated using electroplating techniques. The developed anode showed superior cycle properties compared to an anode without carbon nanotubes and maintained a capacity of ca. 500 mA h g⁻¹ (1.4-fold higher than currently used graphite active materials) even after 50 cycles.

研究分野：電気化学

キーワード：リチウムイオン電池 負極 スズ カーボンナノチューブ めっき

1. 研究開始当初の背景

モバイル電子機器や電気自動車用電源のみならず再生可能エネルギーの電力貯蔵用として、リチウムイオン電池の重要性は高まる一方であり、その高エネルギー密度化への要求が一層強くなってきている。負極活物質においては、リチウム(Li)を可逆的に吸蔵・放出することにより革新的な高容量が期待できるスズ(Sn)に大きな関心が寄せられている。市販の二次電池において、活物質はその電子伝導性を補う導電助剤および電極全体の機械的耐久性を上げるための結着剤と混ぜて集電体基板に固定化される。他方、Snは電気めっき法を駆使することにより、これらの補助的な物質を一切用いることなく集電体基板上に直接固定化できる。しかしながら、Snは充放電にともなうLiとの合金化の際にその体積が元の体積の約4倍にまで膨張し、これにより活物質層が集電体基板から剥離する。また、Snめっき膜電極ではこれが顕著に起こるため、そのサイクル寿命は極めて乏しいものである。これまでに我々は、複合めっき技術を駆使することで銅(Cu)めっき膜にカーボンナノチューブ(CNT)が共析した複合膜を得ることに成功している。これは一般的なCuめっき浴中に界面活性剤を用いてCNTを分散させた後、攪拌することで物理的な接触を活かしCNTをメタライゼーションにより基板上に固定化するものである。このCNT複合基板上にSnをめっきすることで、従来のSnめっき膜電極において課題となっていたサイクル寿命の改善ができるものと考え、本研究では、単層・多層などのCNTの種類に加え、それらの共析量・析出形態がSnめっき膜電極のリチウムイオン電池負極特性に与える効果について詳細に検討した。

2. 研究の目的

- (1) CNT共析量の増大を可能にする複合めっき浴の開発：分散剤としての界面活性剤がCNTの共析形態に与える影響の解明。
- (2) CNT複合基板上への選択的なSn析出：めっき浴中の各種成分がSnめっきの析出形状に与える効果の検討。
- (3) CNT共析量およびSnの析出形状がそのリチウムイオン電池負極特性におよぼす影響の調査。

3. 研究の方法

(1) めっき浴中におけるCNTの分散性評価
CNTの分散剤として、ポリアクリル酸(PAA/分子量5000)、トリメチルセチルアンモニウムクロリド(TMSAC)、ドデシル硫酸ナトリウム(SDS)、ヒドロキシプロピルセルロース(HPC)を単独または併用添加しためっき浴中のCNT分散性をレーザー回折式粒度分布装置および電気泳動法によるゼータ電位測定によりそれぞれ評価した。また、CNT複合めっき時に電解槽の攪拌も検討した。さらにめっき時の電流密度に加え、電流反転法などの

各種処理条件も詳細に検討した。

(2) Snめっき浴の最適化と析出形状の調査
Sn源として、ピロリン酸スズ、塩化スズ、硫酸スズを使用した。これらを含めめっき浴を用いて、CNT複合基板上へのSnめっきを実施した。また、Snの析出形状を任意に制御する手法の一つとして、平滑剤として機能する有機添加剤の探索とその効果についても検討した。基板上におけるSnの析出形状については、主に電界放出走査型電子顕微鏡を用いて観察・評価した。

(3) リチウムイオン電池負極特性の評価
CNT複合基板およびSnの析出形態が電気化学的Li挿入・脱離特性におよぼす効果については、定電流充放電試験装置により評価した。その他、サイクリックボルタムメトリーおよび交流インピーダンス測定も実施した。

4. 研究成果

(1) 多層CNTの分散剤として100ppmのPAAを添加した後、空気攪拌を行いながら複合めっき処理を施すことでより多くのCNTが共析した集電体基板を作製することに成功した。この基板に対して、直流電気めっきによりSnを析出させた負極構造体を図1に示す。Sn源としてピロリン酸スズを使用した場合、基板上での均質なSn析出は進行せず、バルク状のSnが点在する形となった。Snの平滑化を目的とし光沢剤を使用した場合には、複合基板上のCNT上に主にSnが析出し、目的とした構造体を得ることができた。他方、置換めっき法により、集電体基板であるCuを溶解させながらSnを析出させた系では、均質なSnめっき膜が形成されただけでなく、CNTが集電体基板-Sn層の両方に突き刺さったような構造体を得ることができた。CNTが鉄筋コンクリートのように構造安定性を高め、充放電中のSnのLi化反応の際においても、集電体基板からの剥離の抑制、すなわち、サイクル性能が向上することが期待される。

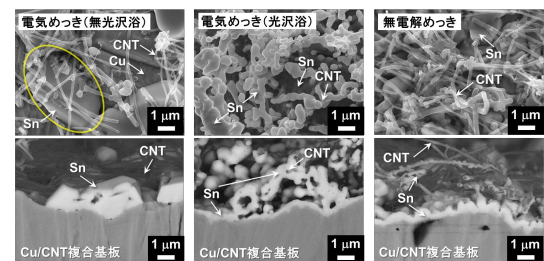


図1 Cu/CNT複合基板上にSnを析出させた負極構造体の表面・断面電子顕微鏡像。

Snめっきの形態が均質でないもの、CNT上に主にSnが析出した系では、初回サイクルにおいてさえも従来の黒鉛負極と同程度の容量しか示さなかった。これは、初回サイクルの充放電時のSnの大きな体積変化により、

集電体基板または CNT 上から Sn が剥離したためであると考えられる。一方、無電解めっきにより Sn を析出させたものでは、20 サイクルにわたって黒鉛負極の理論容量を上回る放電容量を維持した。しかしながら、20 サイクル以降ではその容量が徐々に衰退する結果となった。これらの性能改善を目的とし、Cu/CNT 複合基板上にさらに CNT を固定化させることを試みた。その方法として電気泳動法を採用した。純水中に分散剤としての TMSAC を添加し、CNT にカチオン性を付与した状態で電気泳動を行うことでその複合基板上に CNT がより多く析出した複合基板を作製した。さらにこれに Sn を無電解めっきし負極を構築した (図 2)。

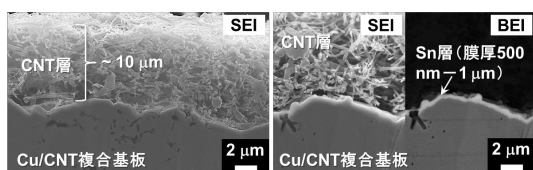


図2 複合基板上にCNTを電気泳動法により固定化した後に Sn めっき処理を施して作製した電極の断面電子顕微鏡像。(左) Sn めっき前、(右) めっき後(後方散乱電子像により Sn めっき膜の部位を特定した)

Sn めっき層の上部に CNT が覆い被さった電極構造体であることを確認した。これにより、集電体基板界面で活物質との密着性が確保されるだけでなく、充放電中においても Sn の剥離・電氣的孤立を抑制することが期待される。実際に充放電試験によりサイクル性能を評価した結果、50 サイクル後に至るまで黒鉛電極を超える放電容量を得ることに成功した (図 3)。また、充放電試験後の電極表面からは、Sn の剥離が起きていないことも確認でき、本研究で作製した CNT 複合基板が次世代リチウムイオン電池負極材料の潜在的な高容量を活かす集電体として有効に機能することを見出した。

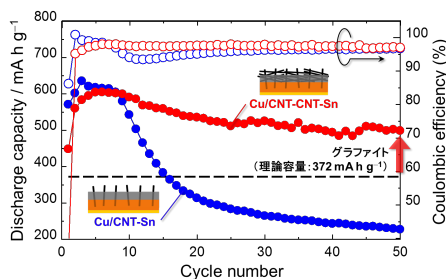


図3 電気泳動法を用いて作製した Cu/CNT-Sn 電極のサイクル性能。

(2) 三次元構造体を活かした Sn 負極
本研究の目的である CNT 複合化の効果が確認できたので、さらなる特性向上を目指し、Cu 集電体の粗面化の影響を検討した。CNT の分

散剤として PAA を使用する上で、PAA が Cu のめっき膜形状に特異的な影響をおよぼすことを見出した。CNT 非存在下において PAA を添加した場合、その濃度にともない Cu めっき膜形態が粗面化され、 3.0×10^{-4} M では厚さ数 10 nm の Cu シートが基板表面から成長した三次元構造体を得ることができた。光沢剤を用いて三次元構造体を構成する Cu シート上への Sn めっきを検討した結果、その構造を維持したまま表面に均質な Sn 層を形成させることができた (図 4)。

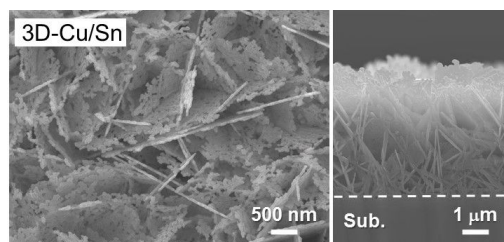


図4 PAA 添加 Cu めっき浴から作製した三次元 Cu に対して Sn めっき処理を施した電極構造体の電子顕微鏡像。

三次元多孔質集電体に対して Sn めっきしたものではありません。平滑な集電体と比較して 300 回の比較的長いサイクルにわたって 400 mA h g^{-1} の容量を維持する高い電極性能を達成した (図 5)。Cu ナノシートが構成する三次元空間が Sn の体積膨張による影響を緩和したことがサイクル性能向上の原因であると推察される。

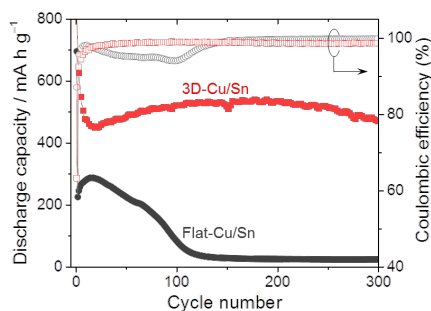


図5 三次元多孔質 Cu 上に Sn めっきした電極のサイクル性能。比較として平滑な集電体にめっきした場合のサイクル性能もあわせて示す。

本研究で作製した三次元基板は、従来のような一般的な合剤電極としての集電体としても活用することができる。この基板上に合剤層を塗布することで、アンカー効果により活物質層 - 基板間の密着性が高まることが予想される。さらにこの三次元基板に CNT を複合させた集電体構造の作製にも成功した。これらの検討・活用については今後の検討課題である。以上のように、めっき法を駆使することで Sn の潜在的な高容量を発揮させることに成功した。

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 12 件) 全て査読有

(1) M. Shimizu, M. Mendsaikhan, S. Arai, Li-insertion/extraction properties of three-dimensional Sn electrode prepared by facile electrodeposition method, Journal of Applied Electrochemistry, 47 (2017) 727-734.

DOI: 10.1007/s10800-017-1075-0

(2) S. Arai, M. Ozawa, M. Shimizu, Micro-Scale Columnar Architecture Composed of Copper Nano Sheets by Electrodeposition Technique, Journal of The Electrochemical Society, 164 (2) (2017) D72-D74.

DOI: 10.1149/2.1101702jes

(3) Y. Hattori, R. Kojima, K. Sagisaka, M. Umeda, T. Tanaka, A. Kondo, T. Iiyama, M. Kimura, H. Fujimoto, H. Touhara, Preparation and formation mechanism of porous carbon nanosheets by thermal decomposition of polyvinyl alcohol films impregnated with zinc () and titrate ions, Solid State Science, 65 (2017) 33-40.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2017.01.002>

(4) S. Arai, M. Ozawa, M. Shimizu, Fabrication of Three-Dimensional (3D) Copper/Carbon Nanotube Composite Film by One-Step Electrodeposition, Journal of The Electrochemical Society, 163 (14) (2016) D774-D779.

DOI: 10.1149/2.0601614jes

(5) Y. Hattori, A. Shuhara, A. Kondo, S. Utsumi, H. Tanaka, T. Ohba, H. Kanoh, K. Takahashi, F. V. Burgos, K. Kaneko, Fabrication of highly ultramicroporous carbon nanofoams by SF₆-catalyzed laser-induced chemical vapor deposition, Chemical Physics Letters, 652 (2016) 199-202.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2016.04.050>

(6) S. Arai, T. Osakia, M. Hirota, M. Uejima, Fabrication of copper/single-walled carbon nanotube composite film with homogeneously dispersed nanotubes by electroless deposition, Materials Today Communications, 7 (2016) 101-107.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.mtcomm.2016.04.009>

(7) S. Arai, R. Fukuoka, A carbon nanotube-reinforced noble tin anode structure for lithium-ion batteries, Journal of Applied Electrochemistry, 46

(2016) 331-338.

DOI: 10.1007/s10800-016-0933-5

(8) S. Arai, M. Mendsaikhan, K. Nishimura, Fabrication of a uniformly tin-coated three-dimensional copper nanostructured architecture by electrodeposition, Journal of The Electrochemical Society, 163 (2) (2016) D54-D56.

DOI: 10.1149/2.0831602jes

(9) S. Arai, T. Osaki, Fabrication of copper/multiwalled carbon nanotube composites containing different sized nanotubes by electroless deposition, Journal of The Electrochemical Society, 162 (1) (2015) D68-D73.

DOI: 10.1149/2.0971501jes

(10) S. Arai, T. Kanazawa, Electroless deposition and evaluation of Cu/multiwalled carbon nanotube composite films on acrylonitrile butadiene styrene resin, Surface & Coatings Technology, 254 (2014) 224-229.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.06.017>

(11) S. Arai, T. Kanazawa, Electroless deposition of Cu/multiwalled carbon nanotube composite films with improved frictional properties, ECS Journal of Solid State Science and Technology, 3 (6) (2014) P201-P206.

DOI: 10.1149/2.018406jes

(12) S. Arai, T. Kitamura, Simple method for fabrication of three-dimensional (3D) copper nanostructured architecture by electrodeposition, ECS Electrochemistry Letters, 3 (5) (2014) D7-D9.

DOI: 10.1149/2.004405eel

〔学会発表〕(計 100 件)

(1) Munkhbat Mendsaikhan, 清水雅裕, 新井進, 三次元銅集電体 - Sn 電極のリチウムイオン電池負極特性, 電気化学会第 84 回大会, 2017/3/25-27, 東京.

(2) 小笠原孝之, 清水雅裕, 新井進, 硫酸銅浴を用いた銅/単層カーボンナノチューブ複合めっき膜の創製, 表面技術協会第 135 回講演大会, 2017/3/9, 川崎市.

(3) 清水雅裕, 松永浩希, 伊藤達哉, 新井進, めっき法により作製したリチウムイオン電池用機能性集電体, 電気化学会東海・北海道支部合同シンポジウム, 2016/11/23, 札幌市.

(4) 松永浩希, 清水雅裕, 新井進, 電気泳動法を用いたカーボンナノチューブ補強型スズ系リチウムイオン電池負極の創製, 日本化学会秋季事業第 6 回 CSJ 化学フェスタ 2016, 2016/11/16, 東京.

(5) 伊藤達哉, 清水雅裕, 植田美代加, 新井進, 無電解めっき法によるリチウムイオン電池用 Cu-Sn 三次元構造体負極の創製,

日本化学会秋季事業第6回CSJ化学フェスタ2016, 2016/11/16, 東京.

(6) 小林政貴, 清水雅裕, 植田美代加, 新井進, Cu/CNT複合めっき膜を活用したSn系リチウムイオン電池負極の創製, 日本化学会秋季事業第6回CSJ化学フェスタ2016, 2016/11/16, 東京.

(7) 松永浩希, 清水雅裕, 新井進, リチウムイオン電池用カーボンナノチューブ補強型Snめっき膜負極の創製, 第47回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2016/11/6, 豊橋市.

(8) [invited] S. Arai, Fabrication of Functional Metal/Carbon Nanotube Composites Using Plating Technique, BIT's 6th Annual World Congress of Nano Science & Technology-2016, 2016/10/28, Holiday Inn Singapore Atrium, Singapore.

(9) M. Ozawa, S. Arai, Fabrication of Three-dimensional Cu/CNT Composite Film by Electrodeposition, PRiME2016, 2016/10/4, Hawaii Convention Center, Honolulu, Hawaii, USA.

(10) M. Kobayashi, M. Shimizu, S. Arai, Construction of Lithium-Ion Battery Tin Anode Utilizing Cu/CNT Composite Plating Method, PRiME2016, 2016/10/4, Hawaii Convention Center, Honolulu, Hawaii, USA.

(11) K. Matsunaga, M. Shimizu, S. Arai, Fabrication of an MWCNT-Reinforced Tin Anode for Use in Lithium Ion Batteries By Electrodeposition in Sulfuric Acid, PRiME2016, 2016/10/4, Hawaii Convention Center, Honolulu, Hawaii, USA.

(12) M. Munkhbat, M. Shimizu, S. Arai, Fabrication and Electrochemical Evaluation of Tin Plated Three-dimensional Copper Nanostructured Anode for Lithium Ion Battery, PRiME2016, 2016/10/4, Hawaii Convention Center, Honolulu, Hawaii, USA.

(13) T. Itoh, M. Shimizu, S. Arai, Fabrication of Tin-Plated Three-Dimensional Copper Nanostructure Using Electroless Plating and Its Anode Performance in Lithium-Ion Battery, PRiME2016, 2016/10/2, Hawaii Convention Center, Honolulu, Hawaii.

(14) Munkhbat Mendsaikhan, 清水雅裕, 植田美代加, 新井進, 三次元Cu/CNT複合構造体へのSnの析出形態に与える電析条件の影響, 表面技術協会第134回講演大会, 2016/9/2, 仙台市.

(15) 小澤雅也, 清水雅裕, 植田美代加, 新井進, 各種CNTが三次元Cu/CNT複合めっき膜の構造に与える影響, 表面技術協会第134回講演大会, 2016/9/2, 仙台市.

(16) 小林政貴, 清水雅裕, 植田美代加, 新井進, EDTA浴からのCNT/Cu複合めっき膜中のCNT含有量の増大に関する検討, 表面技術

協会第134回講演大会, 2016/9/2, 仙台市.
(17) 伊藤達哉, 清水雅裕, 植田美代加, 新井進, 置換めっき法を用いたCu-Sn三次元構造体の作製, 表面技術協会第134回講演大会, 2016/9/2, 仙台市.

(18) Munkhbat Mendsaikhan, 新井進, 銅三次元ナノ構造に電析スズ層を形成したリチウムイオン電池負極の作製とその電気化学的評価, 電気化学会第83回大会, 2016/3/29-31, 吹田市.

(19) 小澤雅也, 新井進, 電気めっき法による銅/カーボンナノチューブ複合三次元構造の創製, 表面技術協会第133回講演大会, 2016/3/22-23, 東京.

(20) 小林政貴, 新井進, EDTA浴からの銅/多層カーボンナノチューブ複合めっき, 表面技術協会第133回講演大会, 2016/3/22-23, 東京.

(21) 伊藤達哉, 新井進, 銅三次元ナノ構造への無電解スズめっきに与える下地ニッケル層の影響, 表面技術協会第133回講演大会, 2016/3/22-23, 東京.

(22) K. Matsunaga, S. Arai, Effect of electrodeposition conditions on morphology of tin film deposited on Cu/MWCNT composite film, 28th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2015), 2015/11/10-13, Toyama, Japan,.

(23) 松永浩希, 新井進, 銅/カーボンナノチューブ複合めっき膜を下地層とした電析スズ膜の作製とリチウムイオン電池負極への応用, 第46回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 2015/11/7-8, 津市.

(24) K. Kirihata, S. Arai, M. Uejima, M. Horita, Fabrication of copper/single-walled carbon nanotube composite plating films by electrodeposition, 228th ECS Meeting, 2015/10/11-16, Phoenix, USA.

(25) K. Matsunaga, S. Arai, Fabrication of new tin anode for lithium ion batteries reinforced by carbon nanotubes by electrodeposition, 228th ECS Meeting, 2015/10/11-16, Phoenix, USA.

(26) M. Munkhbat, S. Arai, Fabrication of a new tin anode for a lithium-ion battery using three-dimensional copper nanostructure, 228th ECS Meeting, 2015/10/11-16, Phoenix, USA.

(27) 森俊之, 下條伸之, 匂坂憲人, 服部義之, カーボンナノシートのフッ素化, 第38回フッ素化学討論会, 2015/9/17, 東京.

(28) 松永浩希, 新井進, 銅/カーボンナノチューブ複合めっき膜上への電析スズ膜形態に与える電析条件の影響, 表面技術協会第132回講演大会, 2015/9/9-10, 長野市.

(29) [招待講演] 新井進, 機能性複合めっき膜の創製と特性, 日本溶接協会平成27年度表面改質技術研究委員会, 2015/5/19, 東

京.

(30) [基調講演] 新井 進, めっき法を用いたリチウムイオン電池負極構造の構築, 日本金属学会 2015 年 (第 156 回) 春期講演大会, 2015/3/18-20, 東京.

(31) 松永浩希, 新井 進, めっき法を活用したカーボンナノチューブ強化型スズ系リチウムイオン電池負極の構築, 電気化学会第 82 回大会, 2015/3/15-17, 横浜市.

(32) 松永浩希, 新井 進, 銅/カーボンナノチューブ複合めっき膜への置換型無電解スズめっき, 表面技術協会第 131 回講演大会, 2015/3/4-6, 横浜市.

(33) 桐畑恭平, 真野知英, 新井 進, 上島貢, 廣田光仁, 電気めっき法による銅/単層カーボンナノチューブ複合めっき膜の作製, 表面技術協会第 131 回講演大会, 2015/3/4-6, 横浜市.

(34) [招待講演] 新井 進, めっき法による次世代リチウムイオン電池負極の構築, 日本金属学会北陸信越支部・日本鉄鋼協会北陸信越支部平成 26 年度長野地区第 2 回材料セミナー, 2014/12/16, 長野市.

(35) K. Nishimura, S. Arai, Fabrication of Sn-Ag alloy films on three-dimensional nanostructured copper substrates by electrodeposition for lithium ion battery anode, 10th International Symposium on Electrochemical Micro & Nanosystem Technologies (EMNT2014), 2014/11/5-8, Okinawa Convention Center, Naha, Japan.

(36) N. Noguchi, M. Uejima, M. Hirota, S. Arai, Improvements in the rate of electroless Cu/single-walled carbon nanotube composite plating, 10th International Symposium on Electrochemical Micro & Nanosystem Technologies (EMNT2014), 2014/11/5-8, Okinawa Convention Center, Naha, Japan.

(37) 荒 亮多, 新井 進, 電気めっき法による銅三次元ナノ構造創製に与える各種因子の影響, 日本化学会第 4 回 CSJ フェスタ 2014, 2014/10/14-16, 東京.

(38) 野口尚孝, 新井 進, 無電解 Cu/多層カーボンナノチューブ複合めっき速度に与える各種因子の影響, 日本化学会第 4 回 CSJ フェスタ 2014, 2014/10/14-16, 東京.

(39) K. Nishimura, S. Arai, Influence of heat treatment on charge/discharge characteristics of Sn-Ag alloy plating films for lithium ion battery anode, 2014 ECS and SMEQ Joint International Meeting (226th Meeting of The Electrochemical Society), 2014/10/5-9, Cancun, Mexico.

(40) 野口尚孝, 新井 進, 無電解 Cu/MWCNT 複合めっき速度の向上, 表面技術協会第 130 回講演大会, 2014/9/22-23, 京都市.

(41) 西村晃一, 新井 進, 銅 3 次元ナノ構造への置換型無電解スズ系めっき膜の創製, 表面技術協会第 130 回講演大会,

2014/9/22-23, 京都市.

(42) 荒 亮多, 新井 進, 電気めっき法による銅三次元ナノ構造の創製, 表面技術協会第 130 回講演大会, 2014/9/22-23, 京都市.

他 58 件

[産業財産権]

出願状況 (計 5 件)

名称: 銅-CNT 三次元ナノ構造体及びその製造方法

発明者: 新井 進

権利者: 信州大学

種類: 特許

番号: 2015-211630

出願年月日: 平成 27 年 10 月 28 日

国内外の別: 国内

名称: Sn 系金属を保持する銅三次元ナノ構造体の製造方法

発明者: 新井 進, 西村晃一

権利者: 信州大学

種類: 特許

番号: 2015-156859

取得年月日: 平成 27 年 8 月 7 日

国内外の別: 国内

他 3 件

[その他]

ホームページ等

<http://arai-shimizu-lab.org/>

(信州大学工学部 応用電気化学研究室)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

新井 進 (ARAI, Susumu)

信州大学・学術研究院工学系・教授

研究者番号: 20313835

(2) 研究分担者

服部 義之 (HATTORI, Yoshiyuki)

信州大学・学術研究院繊維学系・准教授

研究者番号: 20456495

清水 雅裕 (SHIMIZU, Masahiro)

信州大学・学術研究院工学系・助教

研究者番号: 90780601