

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 1 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420705

研究課題名(和文) ナノファイバーコンポジット化による自己修復性耐候コーティングの開発

研究課題名(英文) Development of self-healing weather-resistant coatings by composite nanofibers

研究代表者

矢吹 彰広 (Yabuki, Akihiro)

広島大学・工学研究院・教授

研究者番号：70284164

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：自己修復性防食コーティングは金属表面に欠陥が生じてもその部分の腐食を防止できる機能を有している。本研究では修復剤の放出パスとしてナノファイバー短繊維を用いた開発を行った。ナノファイバーへの修復剤の担持については、修復剤が中性で吸着、アルカリ性で脱着することを明らかにした。ポリマー溶液にシリカ粒子を混合し、ナノファイバーの多量合成に成功した。ナノファイバーに2種類の修復剤を担持させる方法、ゼオライトを添加する方法を検討した。エポキシ樹脂に修復剤を担持したナノファイバーを混合して金属表面に塗布し、基材に達する欠陥を付与した後に腐食液中で電気化学測定を行った結果、自己修復性の向上が確認された。

研究成果の概要(英文)：Self-healing corrosion protective coatings have the ability to prevent corrosion when a defect was generated on a metal surface. In this research, the coatings using short nanofibers as a pathway to release healing agents were developed. Methods to adsorb of healing agents on nanofibers was investigated, resulting in that healing agents was adsorbed in neutral condition and desorbed in alkali condition. Large-scale synthesis of nanofibers was successfully conducted by mixing silica particle in polymer solution. The methods to adsorb two types of healing agents on nanofibers and to mix zeolite were investigated. Epoxy polymer mixed with nanofibers and healing agents was coated on metal surface, and then a scratch, which was intended to expose the substrate, was generated. Electrochemical measurement of scratched specimen was conducted in a corrosive solution, resulting in improvement of self-healing ability of developed coatings.

研究分野：複合材料・表界面工学

キーワード：自己修復 コーティング ポリマー ナノファイバー 静電紡糸 短繊維

1. 研究開始当初の背景

(1) 現在、人々の生活において欠くことのできない自動車、建物、家電製品の金属材料表面には防錆処理としてクロメート化成処理が行われてきた。この処理の特徴は、欠陥が生じてもその部分の腐食を防ぐ自己修復性を有していることである。ところが、環境規制のため使用が制限された。従来からクロメート処理の代替技術では、セリウム、ジルコニウムなどの効果が調べられているが、従来の性能までには至っていない。

(2) 一方、申請者はフッ素系樹脂の有効性、フッ素化合物による処理法、修復剤コンポジットコーティング、有機修復剤等の開発を行った。これらの研究をさらに発展させ、生物の自然治癒を模倣したバイオミメティックな手法として、生物の血管構造に示される導管構造を自己修復性耐候コーティングの設計に取り入れることとした。すなわち、コーティング内における修復剤は傷部周辺のみしか使用できないという課題に対して、ナノファイバーチャンネルによる修復剤の多量放出を適用しようとするものである。

2. 研究の目的

(1) 実用化を念頭にコスト競争力があり、環境に配慮したセルローズナノファイバー短繊維を利用し、修復剤をその表面に担持させた修復剤表面担持型ナノファイバーを用いる。修復制御においては修復剤の吸脱着制御が重要であり、コーティング内の pH を変更することで最適化を行う。

(2) ポリマー溶液を静電紡糸装置で紡糸することによりナノファイバー短繊維を合成する。修復剤とポリマーを混合した修復剤混合型ナノファイバー短繊維、2重ノズルを用いたチューブ型ナノファイバー短繊維、無機粒子による多孔型ナノファイバー短繊維を合成する。

(3) 自己修復のメカニズムについて、コーティング内ファイバーにおける修復剤の吸脱着、拡散プロセスをナノ空間における移動現象として解析する。

3. 研究の方法

(1) セルローズナノファイバーと修復剤の最適な組み合わせの探索について、ナノファイバーにはセルローズナノファイバー（セリッシュ各種グレード、ダイセル製）を用いる。修復剤については吸着型修復剤（アミン系等）、酸化皮膜型修復剤（硝酸塩、亜硝酸塩等）から選定する。ナノファイバーおよび修復剤の吸脱着挙動を把握するため、まずそれぞれ単独および混合させた場合のゼータ電位の測定を行う。

(2) 修復剤担持セルローズナノファイバー

のポリマーへの混合・コーティングについて、修復剤を担持させたセルローズナノファイバーのコーティング条件の検討を行う。修復剤を担持させたナノファイバーをポリマーに混合し、それを金属材料にパーコートあるいはスピンコートで塗布する。金属材料には鉄鋼材料として冷間圧延鋼板、アルミニウム合金を用いる。ポリマーには実用化を考慮し、エポキシ樹脂を用い、厚さを 20 μm とする。コーティングを行った試験片にスクラッチ試験機で基材に達する欠陥を付与して、それを腐食液中に浸漬する。この状態で交流インピーダンス法を用いた電気化学測定を行い、腐食抵抗の経時変化をモニタリングする。

(3) 静電紡糸法によるナノファイバー短繊維の合成について、ナノファイバー合成の有機材料としてはセルロースアセテートを用い、無機材料としてチタニアナノ粒子、シリカナノ粒子を用いる。シリンジ用ノズルとして2重ノズルにしてチューブ型ナノファイバーを合成する。また、ポリマーに無機ナノ粒子を混合したナノファイバーを合成し、焼成によって無機多孔性ナノファイバーにする。セルローズナノファイバーの場合と同様に修復剤を担持させたナノファイバーをポリマーに混合し、それを金属材料に塗布し、試験片にスクラッチ試験機で基材に達する欠陥を付与して、腐食液中で電気化学測定を行い、自己修復性について検討する。

(4) 自己修復性耐候コーティングにおける修復プロセスの解明について、将来の研究の基礎となるよう自己修復コーティングにおける修復プロセス、すなわちコーティング中のナノファイバーにおける修復剤の吸脱着・拡散プロセスおよび皮膜形成の解明を行う。これら自己修復プロセスの解析は、自己修復性耐候コーティングの性能試験と並行して進める。また、本研究に関する情報収集を行い、より効果的な解析手法が明らかになった場合には試験方法に反映させる。静電紡糸によるナノファイバーの合成が予定どおり進まなかった場合は、より実用的なセルローズナノファイバーをメインに研究を進める。

4. 研究成果

(1) ナノファイバーと修復剤を用いた自己修復性防食コーティングについて、以下の成果が得られた。炭素鋼表面に pH の異なるポリマーコーティングを行い、自己修復性について評価を行った。さらに、pH の違いが修復剤の吸脱着挙動にどのような影響を及ぼすかについて考察を行った。基材には、炭素鋼板に化成処理皮膜と電着塗装を施したものをを用いた。ポリマーにはエポキシ樹脂を使用し、ナノファイバーには環境負荷の小さいセルローズナノファイバー（CNF と呼ぶ）を用いた。添加剤として修復剤となるオレイン酸

(OA と呼ぶ)および水酸化ナトリウム(NaOH と呼ぶ)を用いた。ポリマーの pH 調整には NaOH を用いた。また、ポリマーの pH が NaOH によって変化するかチモールブルーを用いて確認を行った。まず、OA と NaOH を混合した後、CNF に添加混合し、これをエポキシ樹脂に添加分散させた。この混合ポリマーをバーコート法で基材表面にコートし、80 °C で 2 時間の焼付けを行った。さらに、その上にエポキシ樹脂のみをコーティングし、同条件で焼付けを行い試験片を作製した。比較のためポリマーのみの試験も行った。試験の結果、ポリマーの pH 調整については、ポリマーに添加する NaOH と OA のモル比を 0~2.0 まで変化させたところ、pH を 8.1~12.8 まで変化させることができた。図 1 に pH の異なるポリマーをコートしたスクラッチ試験片の分極抵抗と経時変化の関係を示す。比較のため、ポリマーのみの試験結果 (Plain) を示す。NaOH/OA モル比が 0 (pH 8.1) の場合、Plain よりも高い分極抵抗を示した。モル比が 0.5~2.0 (pH 10.4~12.8) の試験片の分極抵抗は浸漬初期に急激に上昇した。中でもモル比が 0.75 の試験片が最も高い分極抵抗値を示し、以前の分極抵抗 (モル比 1.0 の試験片) より大きい値を示した。

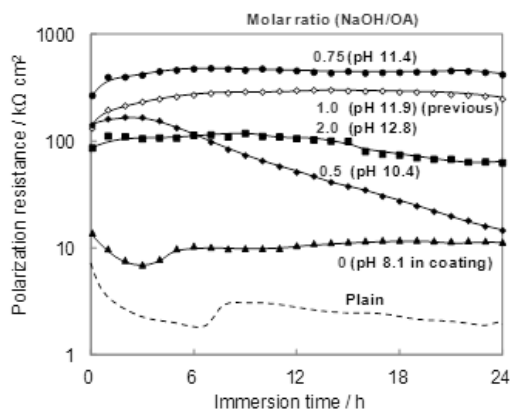


図 1 スクラッチ試験片の分極抵抗

図 2 に試験前後の試験片欠陥部の SEM 写真を示す。試験後の試験片の欠陥部の表面には腐食生成物が観察されず、試験前の表面状態を保っていた。さらに、欠陥部の EDS 分析を行った結果、試験後の試験片欠陥部には炭素成分が多く検出された。これよりコーティング中に添加した修復剤である OA が溶出し、欠陥部の皮膜成分となっていることが確認された。

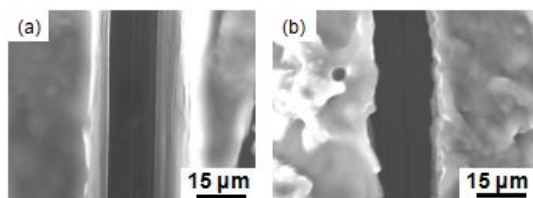


図 2 試験片欠陥部の試験前 (a)および試験後 (b) の SEM 写真

結論として、ポリマーの pH を変化させることで分極抵抗が変化し、NaOH/OA モル比が 0.75 の試験片が最も高い自己修復性を示した。また、コーティングの欠陥部に保護皮膜の形成が確認された。

(2) 静電紡糸法を用いたナノファイバー短繊維の合成について試験を行い、以下の成果が得られた。マイクロサイズの粒子であるシリカビーズをポリマー溶液に混合し、高流量におけるナノファイバー短繊維の合成を試みた。粒子濃度および溶液流量を変化させて静電紡糸を行い、ファイバー形状の観察を行った。マイクロサイズの粒子には平均粒子径 0.43 μm, 1.17 μm をもつ 2 種類のシリカビーズ (SiO₂) を用いた。ポリマーとして 30 kDa のセルロースアセテート (CA), 溶媒にはアセトン : ジメチルアセトアミド (DMAc) = 2:1 (v:v) の混合溶媒を用いた。CA の濃度を 13 wt% とし、SiO₂ 濃度は 0.5~20 wt% に変化させた。CA を溶媒に溶解させた後、30 分間超音波分散機で SiO₂ を分散させ溶液を調整した。作製した溶液を 1000 μL のシリンジに充填させ、静電紡糸を行った。雰囲気温度は 20 °C, 雰囲気湿度は 50% とした。ニードルは 26G (内径 : 0.25 mm) のものを、シリコンウェハの平板をコレクタとして使用し、ニードルから平板までの距離を 15 cm とした。液流量は 0.1~100 μL/min とし、印加電圧は 13 kV で操作した。粒子径の異なるシリカビーズを添加し紡糸を行った。シリカビーズを添加していない場合、および粒子径 0.43 μm のシリカビーズを混合した場合、連続ファイバーが合成された。粒子径 1.17 μm のシリカビーズを混合した場合、複数のビーズを含むものの短繊維ファイバーを合成できた。これより、粒子径 1.17 μm のシリカビーズを用いることとした。次にシリカビーズ濃度および液流量を変化させ、短繊維ファイバーが合成される最大の流量を測定した。液流量、およびシリカビーズ濃度により種々のファイバー形状が観察されたものの、シリカビーズ濃度が 4 wt% の場合、従来の 40 倍である 20 μL/min の高流量において短繊維ファイバーの合成に成功した。図 3 に短繊維ファイバーの SEM 写真および合成メカニズムを示す。ファイバーを観察すると、下端にシリカビーズがあり、ビーズの部分で切断されていることがわかった。



図 3 短繊維ファイバーと合成メカニズム

図 4 にシリカビーズ濃度が 0~8 wt% におけるファイバーの平均長さおよび理論値を示す。紡糸流量は 0.3 μL/min, 印加電圧は 13 kV

とした。理論値はシリカビーズがファイバーに残存することなく等間隔に切断されるとして算出した。実験の結果、シリカビーズ濃度が高くなるほどファイバー長さが直線的に減少することがわかった。また、理論値と比較すると実験値のファイバーは長くなった。この違いはファイバー径に違いがあると推測し、シリカビーズ濃度が 0, 4, 8 wt% におけるファイバー径を測定したところ、平均ファイバー径は濃度が増加するにつれて減少することがわかった。以上のことから、実験値の長さが理論値よりも長くなったのは、シリカビーズの部分でファイバーが切断され、さらに静電引力によってファイバーが引き延ばされたためと考えられる。

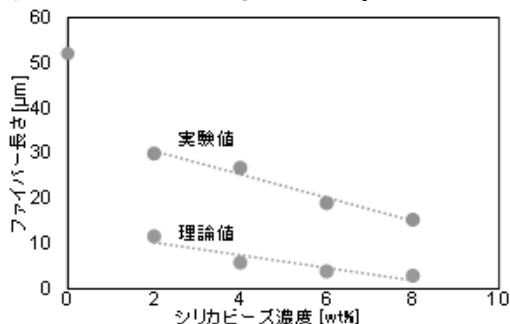


図 4 シリカビーズ濃度に対するファイバー長さ

(3) 自己修復性防食コーティングにおける複合修復剤について検討を行った。修復剤を溶解させた腐食液中に炭素鋼を浸漬させ、形成した皮膜の評価を行うことにより、亜鉛合金鋼板に添加する修復剤の炭素鋼への防食性能の評価を行った。基材には炭素鋼 (wt. %: C 0.5, Si 0.02, Mn 0.2, P 0.1, S 0.1 balance Fe, size: 12 x 12 mm) を使用した。添加する修復剤にはアミノトリメチレンホスホン酸(ATMP), リン酸二水素ナトリウム(NaH_2PO_4), 硫酸亜鉛(ZnSO_4)の三成分を用いた。試験液には 35 の 0.5%NaCl 溶液 500 mL に修復剤 1000 ppm を添加した溶液を用い、pH を 6.2 に調整し、空気飽和させた。自己修復性の評価には、分極曲線を用いた。試験片を試験液中に浸漬させ、24 時間経過後のカソード分極曲線の測定を行った。-0.8 V, -1.2 V における電流密度の値から腐食抑制率を算出し、評価を行った。また皮膜を薄膜 XRD 測定により分析した。-0.8 V, -1.2 V におけるカソード電流密度の値から腐食抑制率を算出し、評価を行った。-0.8 V で酸素, -1.2 V で水素に対する修復剤の効果, すなわち修復剤によって形成された皮膜を評価できる。図 5 に修復剤無添加での分極曲線, ATMP, リン酸二水素ナトリウム, 硫酸亜鉛のそれぞれを添加した場合, それらの三成分を 1:1:1 の割合で添加した場合の分極曲線を示す。三成分を添加した場合, 電流密度の値は修復剤無添加の場合と比べて下がり, 修復剤の効果を確認された。このとき腐食抑制率は-0.8 V で 59%, -1.2 V で 87%であり, 酸素, 水素の還元反

応を抑制する効果があった。

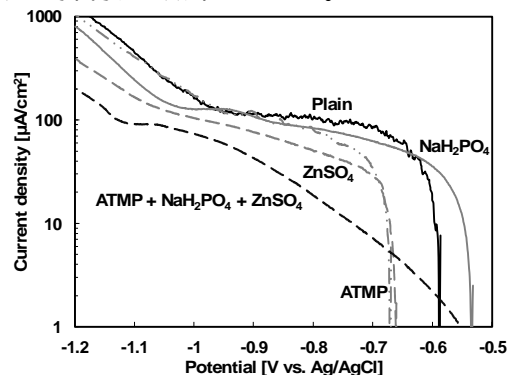


図 5 修復剤添加時の分極曲線

添加する三成分の割合を変化させ、分極曲線を測定した。図 6 に三成分の割合に対する腐食抑制率の関係を示す。これより ATMP, リン酸二水素ナトリウム, 硫酸亜鉛の割合が 15%, 30%, 55% で最も高い腐食抑制率を示した。

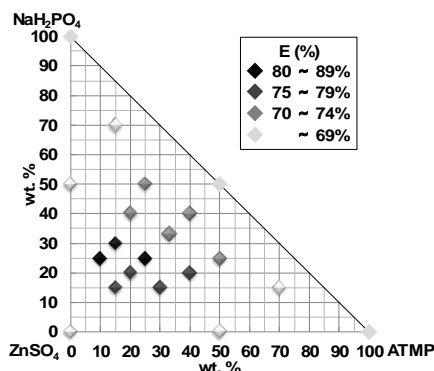


図 6 修復剤の割合に対する腐食抑制率(E)

以上の試験より, ATMP, リン酸二水素ナトリウム, 硫酸亜鉛の三成分の添加により, 炭素鋼のカソード反応を抑制することができ, その割合が 15%, 30%, 55% のとき最も高い腐食抑制率を示した。

(4) 本研究を実施中にナノファイバーに加えて, 修復剤担持材料としてゼオライトを用いることを着想し, 以下の試験を行った。炭素鋼表面にナノファイバー, ゼオライト, 腐食抑制剤, 樹脂とのブレンドコーティングを行い, 自己修復性コーティングへの適用性を検討した。さらに, 自己修復性のメカニズムの解析を行った。ナノファイバーには, セルロースナノファイバーを選定し, 吸着媒体には一般的に用いられるゼオライトを使用した。腐食抑制剤には炭素鋼の腐食を抑制する効果があるオレイン酸ナトリウムを使用した。セルロースナノファイバーをオレイン酸ナトリウムと混合することで, ファイバーが保持している水分にオレイン酸トリウムを溶解させた。その後, ゼオライトをオレイン酸ナトリウム水溶液中で 1 時間浸漬させ, オレイン酸ナトリウムをゼオライト中へ吸着させた。これをポリマーコーティングに用い

るエポキシ樹脂に添加し、分散処理を行った。試験片には、一般的に使用される炭素鋼上にポリマーコーティングを 10 μm 施したものをを用いた。これにエポキシ樹脂と腐食抑制剤を混入したものをバーコート法でコーティングし、乾燥機中で 12 時間乾燥させた。その上にエポキシ樹脂のみをコーティングし、80 で 4 時間の焼付けを行い、試験片を作製した。試験を行い、以下の結果が得られた。図 7 に、添加したゼオライトの濃度を变化させた場合の分極抵抗を示す。

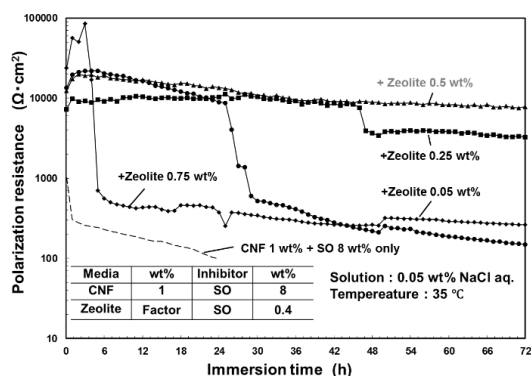


図 7 コーティング内に添加したゼオライト濃度を变化させた場合の分極抵抗

腐食抑制剤を吸着させたセルロースナノファイバーのみのコーティングは、浸漬後から緩やかに分極抵抗は減少した。これに、腐食抑制剤を吸着したゼオライト濃度が 0.05 wt%、0.25 wt% のコーティングは、浸漬後から分極抵抗は高い値を示したが、それぞれ 24 時間後、48 時間後に急激に分極抵抗が減少した。また、ゼオライト濃度が 0.75 wt% のコーティングは浸漬後から最も高い値を示したが、4 時間後に急激に減少した。一方、ゼオライト濃度が 0.5 wt% のコーティングでは浸漬後から高い値を示し、72 時間後も高い値を維持した。結論として、オレイン酸ナトリウムを吸着させたセルロースナノファイバーとゼオライトを混合したものを、エポキシ樹脂に添加し、炭素鋼を基材に製膜したコーティングは、高い分極抵抗を示した。これは、セルロースナノファイバーのネットワーク構造に吸着したゼオライトが、断続的にオレイン酸ナトリウムを供給することで、保護性の高い皮膜を欠陥部へ形成することができたためである。また、セルロースナノファイバーに比べ、ゼオライトは低いオレイン酸ナトリウム量で高い自己修復性を示すことが明らかとなった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 13 件)

1. Akihiro Yabuki, Eri Motonobu, Indra W. Fathona, Controlling the length of short electrospun polymer nanofibers via the addition of micro spherical silica

particles, Journal of Materials Science, 査読有, Vol.52, No.7, 2017, pp.4016-4024
DOI:10.1007/s10853-016-0663-4

2. 矢吹彰広, 永山裕起, 金柿雅仁, 海水模擬環境下におけるアルミニウムの自己修復性高耐食処理, 日本海水学会誌, 査読有, Vol.71, No.1, 2017, pp.16-21

3. 矢吹彰広, 自己修復性防食コーティングの開発 セルロースナノファイバーによる疑似血管化, 防錆管理, 査読無, Vol. 61, No. 1, 2017, pp.8-16

4. Indra W. Fathona, Akihiro Yabuki, Mapping the influence of electrospinning parameters on the morphology transition of short and continuous nanofibers, Fibers and Polymers, 査読有, Vol.17, No.8, 2016, pp.1238-1244
DOI:10.1007/s12221-016-6241-1

5. 矢吹彰広, 自己修復性防食コーティング, 色材協会誌, 査読無, Vol. 89, No. 1, 2016, pp.17-21

6. Akihiro Yabuki, Tatsunori Shiraiwa, Indra Wahyudhin Fathona, pH-controlled self-healing polymer coatings with cellulose nanofibers providing an effective release of corrosion inhibitor, Corrosion Science, 査読有, Vol.103, 2016, pp.117-123
DOI:10.1016/j.corsci.2015.11.015

7. A. Yabuki, Self-Healing Coatings for Corrosion Inhibition of Metals, Modern Applied Science, 査読有, Vol.9, No.7, 2015, pp.214-219
DOI:10.5539/mas.v9n7p214

8. 矢吹彰広, 自己修復性防食コーティング, 接着の技術, 査読無, Vol. 35, No. 1, 2015, pp.28-33

9. A. Yabuki, A. Kawashima, I.W. Fathona, Self-healing polymer coatings with cellulose nanofibers served as pathways for the release of a corrosion inhibitor, Corrosion Science, 査読有, Vol.85, 2014, pp.141-146
DOI:10.1016/j.corsci.2014.04.010

10. 矢吹彰広, コーティングによる金属表面の自己修復, 表面技術, 査読無, Vol. 65, No. 10, 2014, pp.470-474

11. I.W. Fathona, A. Yabuki, Short electrospun composite nanofibers: Effects of nanoparticle concentration and surface

charge on fiber length, Current Applied Physics, 査読有, Vol.14, No.5, 2014, pp.761-767
DOI:10.1016/j.cap.2014.03.015

12. I.W. Fathona, A. Yabuki, A simple one-step fabrication of short polymer nanofibers via electrospinning, Journal of Materials Science, 査読有, Vol.49, 2014, pp.3519-3528
DOI:10.1007/s10853-014-8065-y

13. I.W. Fathona, Khairurrijal, A. Yabuki, One-step fabrication of short nanofibers by electrospinning: effect of needle size on nanofiber length, Advanced Materials Research, 査読有, Vol.896, 2014, pp.33-36
DOI:10.4028/www.scientific.net/AMR.896.33

〔学会発表〕(計 11 件)

1. 矢吹彰広, 山口紗絵子, 山根貴和, 平井国典, 亜鉛合金鋼板の自己修復性評価法の開発, 日本機械学会 2016 年度年次大会, J0460201, 2016 年 9 月 11 日~14 日, 九州大学伊都キャンパス

2. 矢吹彰広, 綿引将人, 山根貴和, 平井国典, 亜鉛合金鋼板に添加する複合修復剤の炭素鋼への防食性能, 日本機械学会 2016 年度年次大会, J0460202, 2016 年 9 月 11 日~14 日, 九州大学伊都キャンパス

3. 矢吹彰広, 綿引将人, 山根貴和, 平井国典, 亜鉛合金鋼板に添加する複合修復剤の炭素鋼への防食性能, 化学工学会第 48 回秋季大会, R216, 2016 年 9 月 6 日~8 日, 徳島大学常三島キャンパス

4. 矢吹彰広, 山口紗絵子, 山根貴和, 平井国典, 亜鉛合金鋼板の自己修復性評価法の開発, 材料と環境 2016, A-206, 2016 年 5 月 25 日~27 日, つくば国際会議場

5. 矢吹彰広, 本延愛梨, Indra W.F., シリカビーズを用いたショートナノファイバーの合成, 化学工学会 第 81 年会, P313, 2016 年 3 月 13 日~15 日, 関西大学 千里山キャンパス

6. 矢吹彰広, 白岩達憲, ナノファイバーと修復剤を用いた自己修復性防食コーティング, 材料と環境 2015, C-312, 2015 年 5 月 18 日~20 日, 東京電機大学 千住キャンパス

7. 矢吹彰広, 金属材料の自己修復性防食コーティング, 日本材料学会関東支部講演会「各種材料の自己修復技術の最前線」, 2014 年 12 月 15 日, 東京理科大学 森戸記念館地下 1 階 第 1 フォーラム (東京)

8. Akihiro Yabuki(招待講演), Self-Healing Coatings for Corrosion Inhibition of Metals, 6th Tsukuba International Coating Symposium (TICS), December 4-5, 2014, Auditorium, 1F, WPI-MANA Building, NIMS Namiki-Site, Tsukuba, Japan

9. Akihiro Yabuki(招待講演), Self-Healing Coatings for Corrosion Inhibition of Metals, The 2nd International Seminar on Fundamental and Application of Chemical Engineering 2014 (ISFACHE 2014), November 12-13, 2014, Inna Kuta Hotel, Bali, Indonesia

10. 矢吹彰広, 奥野弘尚, 修復剤の拡散制御による自己修復性防食コーティングの性能向上, 材料と環境 2014, B-103, 2014 年 5 月 18 日~20 日, 一橋大学一橋講堂 (学術総合センター内)

11. 矢吹彰広, 河島聡洋, Indra W. Fathona, ナノファイバーを用いた自己修復性防食コーティング, 材料と環境 2014, B-104, 2014 年 5 月 18 日~20 日, 一橋大学一橋講堂 (学術総合センター内)

〔図書〕(計 2 件)

1. 矢吹彰広 他, 自動車・航空機用樹脂の最新技術(分担執筆) 第 8 章 自動車や航空機のデザイン性や衛生性・快適性に貢献する樹脂・プラスチック」第 10 節 ~傷がついても自然に治る~自己修復性防食コーティング, 技術情報協会, 2016, 399 (pp.281-287)

2. 矢吹彰広 他, 最新高機能コーティングの技術・材料・評価(分担執筆) 第 2 編 機能別 第 2 章 自己修復, 防食, シーエムシー出版, 2015, 233 (pp.77-84)

6. 研究組織

(1)研究代表者

矢吹 彰広 (YABUKI, Akihiro)

広島大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号: 7 0 2 8 4 1 6 4

(2)研究分担者

荻 崇 (OGI, Takashi)

広島大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号: 3 0 5 0 8 8 0 9