

イオンコンプレックス型プロトン伝導性複合体の合成と燃料電池への応用

Synthesis and Application of Ion-Complex Type Proton Conductive Composites in Fuel Cells

Key-words : Proton conduction, Fuel cell, Intermediate temperature

前川 啓一郎・文野 永遠・松田 厚範

Keiichiro MAEGAWA, Towa BUNNO and Atsunori MATSUDA (Toyohashi University of Technology)

1. はじめに

炭素循環型社会の実現に向け、固体高分子形燃料電池 PEFC を搭載した燃料電池自動車 FCV が注目されているが、水素ステーションの整備や燃料電池の低価格化など、普及に向けた課題が残されている。その課題解決のための鍵となるのが、PEFC の中温動作化である。一般的な PEFC の動作温度以上で、固体酸化物形燃料電池 SOFC の動作温度を大きく下回る、120~200 °C で動作可能な PEFC は、中温動作型と呼ばれ、現行のプロトン交換膜であるパーフルオロスルホン酸系電解質膜では必須となる加湿が必要となる。中温条件下では、電極で酸化・還元反応を起こすために必要な白金触媒の利用率が向上するため、高価な触媒の使用量低減や低純度水素の利用が可能となり、FCV 普及に向けた課題を解決できる。このような中温動作型 PEFC の実用化に向けて、より高温かつ無加湿で高いプロトン伝導性を有する材料が必要であり、これまでもさまざまな材料が検討されてきた。当研究室では中温・無加湿条件で高いプロトン伝導性を示す固体材料として、無機固体酸塩系のプロトン伝導体の開発と、中温 PEFC への応用を行ってきた。本稿では、中温領域において高いプロトン伝導性を示す材料の合成とその物性、さらに実際に中温・無加湿動作型 PEFC に応用した際の電池の発電特性について紹介する。

2. 中温・無加湿領域で高いプロトン伝導性を示すオキソ酸水素塩

CsHSO₄-CsH₂PO₄ 系オキソ酸水素塩は、100 °C を

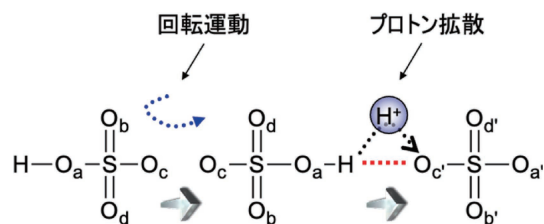


図1 高温相のCHSにおけるプロトン伝導機構

超える中温領域で高いプロトン伝導度 ($\sim 1 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$) を示すため、中温動作型 PEFC への応用に向けて有望なプロトン伝導材料として数々の研究が行われてきた。この系は、硫酸水素アニオン HSO₄⁻ とリン酸二水素アニオン H₂PO₄⁻ が水素結合したイオンコンプレックス型プロトン伝導体と見なすことができる。当研究室でも、MeHSO₄ (Me=K, Rb, Cs, Na, NH₄) や CsH₂PO₄ などをベースとするプロトン伝導体の開発に取り組んできた^{1)~3)}。MeHSO₄ 硫酸水素塩の中では、これまで硫酸水素セシウム (CsHSO₄; CHS) が最も広く研究されている。CHS は相転移によって全く異なるプロトン伝導特性を示すユニークな材料であり、室温付近の低温相 (単斜晶, P2₁/c) では高いプロトン伝導性を示さないが、144 °C より高い温度で高温相 (正方晶, I4₁/amd) に転移し、10⁻² S cm⁻¹ 程度の高いプロトン伝導性を示すことが分かっている^{4)~9)}。図1に示すように、高温相のCHSはSO₄四面体の回転運動と、水素結合によって形成されるネットワーク上のプロトン拡散の二つの機構によってプロトン伝導が行われるため、プロトン伝導性が高くなるが、低温相では導電率が著しく低下する。プロトン伝導体の燃料電池への応用を見据えると、セルの起動時の応答性を早めるという観点から、高温領域だけではなく低温領域でも高プロトン伝導性を示す材料が求められる。当研究室では、CHS に対して無機材料や有機材料を複合化することで新たなプロトン伝導機構の発現を促し、中温領域下でのプロトン伝導性向上はもちろん、広い温度領域でも高いプロトン伝導性を示す材料の開発に取り組んできた。以下の節では、無機系材料および有機系材料を、遊星型ボールミルを用いたメカノケミカル法によってCHSと複合化し、プロトン伝導体としての特性を調査した結果について詳細に述べる。

3. CsHSO₄ をベースとする無機-無機イオン複合型プロトン伝導体

CHS が有する高プロトン伝導相が発現する温度範囲を広げるための検討を行う中で、我々はケギン型構造を有するケイタングステン酸 (H₄SiW₁₂O₄₀ · nH₂O : WSiA) やリントングステン酸 (H₃PW₁₂O₄₀ · nH₂O :

WPA) などのヘテロポリ酸と CHS をメカノケミカル処理することで、プロトン伝導特性に大きな違いが現れることを見出した^{2), 10), 11)}。ヘテロポリ酸は室温において水を吸着することで、 $10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ 以上の極めて高い導電率を示すことが報告されている¹²⁾。しかし、無加湿条件下においては結晶水の脱離により導電率は急激に低下する ($10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$)。ここでは、WSiA や WPA を CHS と共にメカノケミカル処理することで、ヘテロポリ酸のプロトンの一部を Cs イオンで置換した、CHS-WSiA および CHS-WPA 複合体について述べる。

図 2(a) に $x\text{CHS}-(100-x)\text{WSiA}$ ($x=50, 60, 70, 80, 90 \text{ mol}\%$) および CHS 単体について無加湿雰囲気下 (N_2 ガス) における導電率温度依存性を測定した結果を示す。CHS 単体は、 140°C 付近において相転移により約 3.5 桁の急激な導電率の向上を示している。一方で CHS-WSiA 複合体は、相転移による導電率の急激な変化はなく、非常に高い導電率の値を広い温度範囲で示した。なお、 $x=80 \text{ mol}\%$ (29 wt%) の条件において、 150°C では一番高いプロトン伝導度の値

を示している。CHS に WSiA を加えることで、CHS の相転移が起こらなくなり、広い温度範囲で、高い導電率を示すということが分かる。 $^1\text{H MAS-NMR}$, Raman などの分光学的な測定結果から、複合化を行うことでヘテロポリ酸クラスター表面に硫酸水素アニオンのアモルファス相が形成され、これらがパーコレーションすることで高いプロトン伝導性が実現していることがわかった^{13), 14)}。図 2(b) は $^1\text{H MAS-NMR}$ で得られたピークのケミカルシフトおよび無加湿 (100°C) の導電率をプロットしたものである。 $^1\text{H NMR}$ スペクトルのケミカルシフト ($\delta_{\text{iso}}/\text{ppm}$) と水素結合距離 ($d/\text{\AA}$) の関係について、Eckert らは式 (1) を提案している^{15), 16)}。

$$d = \frac{(79.05 - \delta_{\text{iso}})}{25.5} \quad (1)$$

これを基に計算した水素結合距離を図 2(b) 上軸に示した。それぞれの複合体は水素結合距離が短くなると無加湿における導電率が向上するという相関が確認され、 0.1 \AA オーダーの水素結合距離の変化が導電率の一桁以上の変化に対応していることがわかった。また、複合体の水素結合距離は、WPA 系より WSiA 系の方が短く、それと相関して WSiA 系の方が導電率も高いことも確認している。これらのことから、ある範囲においては、水素結合距離が短くなるほど、複合体の導電率が高くなると考えることができる。また、同様にヘテロポリ酸アニオンとの複合化による導電率の向上は、CHS 以外の常圧で高伝導相を持たない硫酸水素カリウム (KHSO_4)、硫酸水素アンモニウム (NH_4HSO_4)、さらにはリン酸二水素セシウム (CsH_2PO_4) やリン酸二水素カリウム (KH_2PO_4) を用いた場合にも確認している^{2), 17), 18)}。

4. CsHSO_4 をベースとする無機-有機イオン複合型プロトン伝導体

前節では、メカニカルミリングによる硫酸水素塩とヘテロポリ酸の複合化がプロトン伝導性の向上に有効であることを示した。それを踏まえ、我々は CHS をベースとし、有機材料と複合化させた、無機-有機イオン複合型プロトン伝導材料の開発にも取り組んだ。イミダゾール (Iz) や 1,2,4-トリアゾール (Tz) などの N-ヘテロ環化合物 (Azole: Az) は、分子間水素結合の形成、自己解離の特性により、プロトン性溶媒として作用することができる^{19)~22)}。これらの材料は一般に、融点付近で高いプロトン伝導性を得ることができるが、一方で、揮発性であるためそのままではデバイスへの応用は困難である。そこで、我々は前述と同様にメカノケミカル処理によって Az 系の化合物と CHS を複合化させ、広い温度範囲と無加湿条件下で安定かつ、

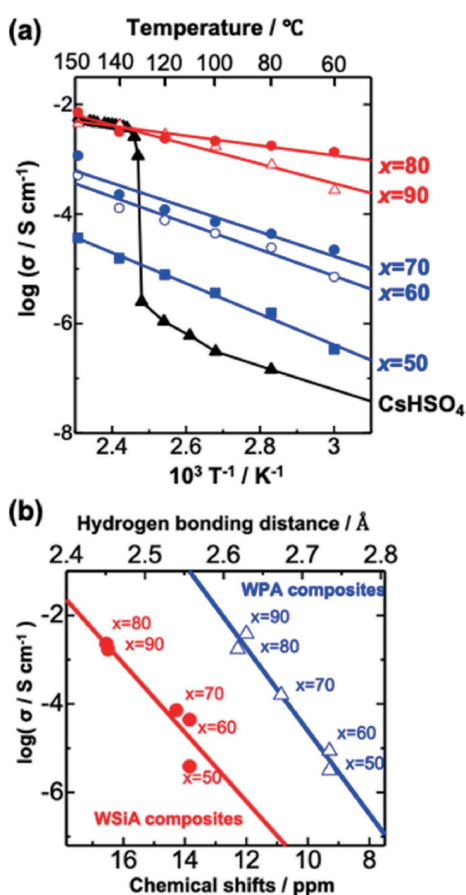


図 2 (a) $x\text{CHS}-(100-x)\text{WSiA}$ (mol%) 複合体の導電率温度依存性、(b) CHS とヘテロポリ酸 (WSiA, WPA) を異なるモル比で複合化したサンプルの導電率と H-NMR から求めた水素結合距離の関係

高プロトン伝導を示す材料の合成を目指した。

図3(a)に組成比を80CHS-20Azとし、CHSに対して三種類のAz系化合物(Az=Iz, Tz, ベンゾイミダゾール; Bz)をそれぞれ複合化させた無機-有機イオン複合材料の導電率温度依存性を示す。CHS単体が相転移して高温領域で導電率が高くなるのと同様に、IzとTzのプロトン伝導度も 10^{-8} から 10^{-3} S cm $^{-1}$ まで4桁以上上昇し、固相から液相へ融解することでプロトンの解離が活性化されることが示唆された²³⁾。

CHS-IzおよびCHS-Tz複合体(Iz, Tzは20 mol%, 約7 wt%)が広い温度範囲で非常に高いプロトン伝導性を示し、特に低温域で出発物質よりも4-5桁高いプロトン伝導性を示した。また、CHS-TzおよびCHS-Izでは、無加湿条件下で60から160℃まで非常に低い活性化エネルギー(両者とも約15 kJ mol $^{-1}$)が得られた。これらの結果は、CHS-Az複合体のプロトン伝導挙動が、純粋なCHSやAzと大きく異なることを示している。一方で、CHS-Bz複合体においては、低温側で伝導性の顕著な増大は見られなかった。この要因の一つとして、Bzは分子量が大きく、融点が高いため、IzやTzよりもCHSとの反応性が低いことが考えられる。

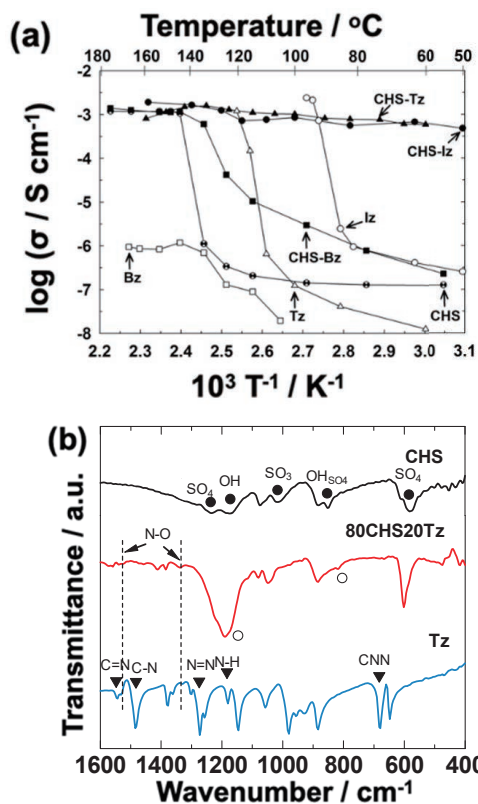


図3 (a)CHSに対してN-ヘテロ環化合物(Tz, Iz, Bz)を20 mol%複合化したサンプルのプロトン導電率温度依存性, (b)CHS-Tzおよびその出発材料のFT-IR解析結果

CHSとAz系化合物のイオン相互作用を理解するため、CHS-TzのFT-IR解析結果を行った(図3(b))。848 cm^{-1} と1180 cm^{-1} で確認されたSO $_4$ 由来のOHに帰属される吸収スペクトルが低周波数側へシフトしていることが確認できた¹⁰⁾。このことから、複合化によってCHSとTzとの間で酸-塩基相互作用が生じ、CHSのOH結合距離が伸びていると考えられ、Tzにプロトンが静電的に吸引された状態にあると推測される。また、複合体においてCHS, TzにはなかったN-O結合に帰属されると考えられる吸収バンドが1340 cm^{-1} 付近に確認された²³⁾。このことから、CHSとTzとの間でN-Oの新しい結合が形成されていると考えられる。これらの現象はIzやBzでも見られており、CHSとN-ヘテロ環化合物の間に酸-塩基相互作用によるイオン結合形成がなされていることが示唆された。以上より、CHS-Az複合体におけるプロトン伝導の主要プロセスは無機-有機イオン間のイオン結合部位でのプロトンホッピングと同一分子内でのプロトン自己解離であり²⁴⁾、特に結合部位での効率的なプロトン伝導が、広い温度領域下での高いプロトン伝導性に寄与しているのではないかと考えられる。

最近では、Az系化合物をベースとし、前節でも言及したヘテロポリ酸や、表面に-OH基を有する遷移金属および半金属酸化物(TiO $_2$, SiO $_2$ など)を複合化させることで同様の酸-塩基反応が起こり、結合部位でプロトン伝導が行われるという報告がなされている²⁵⁾。これを受け、我々の研究グループでは最近、CHS-Tzに対してTiO $_2$ ナノ粒子(P25, 平均粒径21 nm)を添加した三元系複合体の作製と評価も行っている²⁶⁾。この系ではTzが多い20CHS-80Tz(mol%)組成に対して、TiO $_2$ を50 wt%程度混合することで、プロトンの解離が促進され、さらに高い導電率(約 10^{-2} S cm $^{-1}$ 110℃・無加湿)が達成されている(図4)。

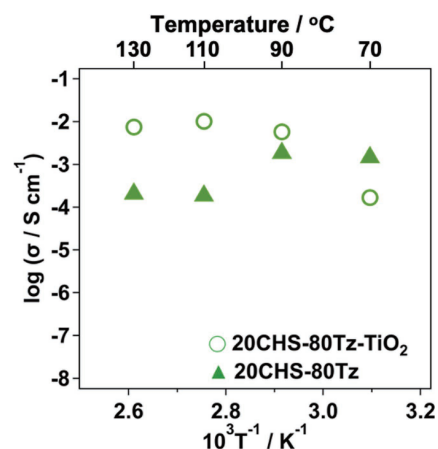


図4 20CHS-80Tzおよび20CHS-80Tz-TiO $_2$ (50 wt%)の導電率温度依存性試験結果

5. CsHSO₄ をベースとする複合型プロトン伝導体の中温動作型燃料電池への応用

我々はこれまでに、前述したCHSをベースとするプロトン伝導体の中温・無加湿燃料電池への応用を試みてきた。得られた粉末のプロトン伝導体をペレット化し、そのまま電解質膜として応用する手法も試みてきたが¹⁾、この場合、固体電解質中の粒界抵抗や、電極-電解質間などに生じる界面抵抗が大きくなり、ガスのクロスリークも起きる。したがって多くの研究グループでは、開発したプロトン伝導体をポリマー膜へ添加するアプローチを採用している^{27),28)}。PEFCの一般的なポリマー電解質としては、Nafion[®]に代表されるパーフルオロスルホン酸系電解質膜が用いられるが、スルホン酸系電解質膜はPEFCの中温・無加湿条件ではプロトン伝導性が非常に乏しい。したがって、中温型PEFCで広く用いられる、リン酸(PA)をドーブしたポリベンゾイミダゾール(PBI)系電解質をベースとし、そこに作製したプロトン伝導材料を粉末として添加する手法を採用してきた¹¹⁾。PBI膜のプロトン伝導性は、膜へドーブするPAの量を、PBIとPAのモル比で表したPhosphoric Acid Doping Level (PADL)の値(式(2))が、作製したプロトン伝導膜の導電率を決める上で重要である²⁹⁾。ここで、98, 308はPAおよびPBIのモル質量、0.85はPAの濃度である。

$$PADL = \frac{(PA\text{ドーブ後膜重量} - PA\text{ドーブ前膜重量}) \times 0.85}{\frac{98}{PA\text{ドーブ前膜重量}}} \quad (2)$$

図5(a), (b)に示すグラフは、PBIに対して無機-無機イオン複合体である50CHS-50WSiA(モル比でCHS:WSiA=1:1)を、PBIに対してCHS-WSiAが重量比5:1の条件で添加したPBI膜の発電試験結果を示しており、PADLの値は8、膜厚は約50 μm 、作動条件は160 $^{\circ}\text{C}$ ・無加湿H₂/O₂である。CHSとWSiAのモル比とPBIへの添加量は、発電特性と化学的耐久性から最適化されている。固体プロトン伝導体をポリマー膜に添加したコンポジット系の電解質膜では、膜中に存在する固体材料粉末の分散性が非常に重要で、一般的に分散性が高いほどプロトン伝導チャンネルを形成してプロトン伝導性が高くなり、膜の機械強度も上がる。したがって今回は、CHS-WSiAのメカニカルミリング合成の際に溶媒(N,N-dimethyl acetamide: DMAc)を用いた湿式メカニカルミリング法によって、粒子の微細化と分散性向上を目指した結果も示している(図中wet mill)。図5(a)に示す電流-電圧特性において、燃料電池中の電解質膜のバルク抵抗と強い相関があるとされる高電流密度側(およそ>500 mA

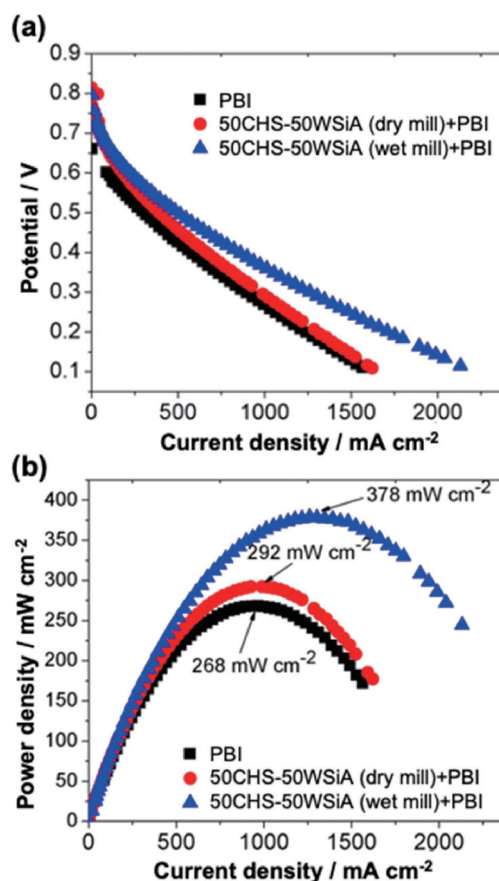


図5 50CHS-50WSiA (mol%) を添加したPAドーブPBI膜の燃料電池発電試験特性@160 $^{\circ}\text{C}$ 、無加湿 (a)電流密度-電圧特性、(b)電流密度-電力密度特性

cm⁻²)で見られる直線部分に着目すると、CHS-WSiAの添加によって傾きが緩やかになっている。また、湿式メカニカルミリングを用いたCHS-WSiA(平均粒径0.7 μm)は分散性の向上によって膜の導電率が向上し、さらなる膜抵抗の低減が示唆された。図5(b)に示す電流-電力試験の結果を見ると、膜抵抗が低いサンプルほど高い最大電力密度を示した。湿式ミリング処理したCHS-WSiAを添加している電解質膜で、非常に高い最大電力密度(378 mW cm⁻²)を示す結果となっている。

当研究室ではこれ以外にも、フッ素原子を導入したPBIをベースとして使い、CHS-WSiA粒子を添加することによって膜のプロトン伝導度が向上し、中温無加湿条件で運転した燃料電池において高い出力が得られることを最近報告している³⁰⁾。また、CHSとAz系化合物を複合化したサンプルでも、同様にPBIなどのポリマー膜へ添加し、高出力が得られている²⁶⁾。特に、前述した20CHS-80Tzに対してTiO₂を50 wt%添加した3元系のイオンコンプレックス型プロトン伝導体をPBI膜(PADL=8)に2 wt%程度添加することで、膜の柔軟性や耐久性を維持しながら150 $^{\circ}\text{C}$ でおよそ

335 mW cm⁻² の高出力が達成されている。

6. おわりに

ここでは、中温・無加湿 PEFC への応用に向けた高プロトン伝導性材料として、CHS をベースとする無機-無機イオンおよび無機-有機イオン複合型プロトン伝導体の特性とその燃料電池応用について、当研究グループのこれまでの研究を中心に紹介してきた。中温型 PEFC の普及に向けては多くの課題が存在しているが、中温・無加湿条件で、安定で高いプロトン伝導性を示す電解質の開発は非常に重要であるとともに、我々セラミックス材料を専門とする研究者たちがその知見を生かしてアプローチできる点が数多くある。実際に、無機材料をベースとしたプロトン伝導体は世界的に精力的に研究されており、ごく最近では金属有機構造体 (Metal-Organic Framework) など、特徴的な構造を有する材料のプロトン伝導体としての応用も進んでいる³¹⁾。SDGs17 達成に向けて炭素循環型社会の実現に向けた動きが加速されている中で、この分野の研究進展を今後も期待したい。

謝辞 本研究の一部は、日本学術振興会 科学研究費補助金基盤研究 A (18H03841)、新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) (JPNP20003) などの支援を受けて実施された。

文 献

- 1) S. Oh, T. Kikuchi, G. Kawamura, H. Muto and A. Matsuda, *Appl. Energy*, **112**, 1108-1114 (2013).
- 2) K. Z. Ya, P. Nbelayim, T. Kikuchi, K. Maegawa, G. Kawamura, H. Muto and A. Matsuda, *Solid State Ionics*, **340**, 115022 (2019).
- 3) Z. Y. Kyaw, G. Kawamura, H. Muto and A. Matsuda, *Mater. Today: Proc.*, **16**, 220-225 (2019).
- 4) C. R. I. Chisholm, Y. H. Jang, S. M. Haile and W. A. Goddard, *Phys. Rev. B*, **72**, 134103 (2005).
- 5) A. V. Belushkin, M. A. Adams, S. Hull and L. A. Shuvalov, *Solid State Ionics*, **77**, 91-96 (1995).
- 6) C. R. I. Chisholm and S. M. Haile, *Solid State Ionics*, **136-137**, 229-241 (2000).
- 7) Y. Matsuo, J. Hatori, Y. Yoshida, Y. Ikedo, J. Sugiyama and S. Ikehata, *Phys. Lett.*, **373**, 3470-3472 (2009).
- 8) M. Mizuno and S. Hayashi, *Solid State Ionics*, **167**, 317-323 (2004).
- 9) C. R. I. Chisholm and S. M. Haile, *Mater. Res. Bull.*, **35**, 999-1005 (2000).
- 10) S. Y. Oh, T. Yoshida, G. Kawamura, H. Muto, M. Sakai and A. Matsuda, *J. Power Sources*, **195**, 5822-5828 (2010).
- 11) S.-Y. Oh, T. Yoshida, G. Kawamura, H. Muto, M. Sakai and A. Matsuda, *J. Mater. Chem.*, **20**, 6359-6366 (2010).
- 12) R. C. T. Slade, H. A. Pressman and E. Skou, *Solid State Ionics*, **38**, 207-211 (1990).
- 13) Y. Daiko, S. Hayashi and A. Matsuda, *Chem. Mater.*, **22**[11], 3418-3425 (2010).
- 14) A. Matsuda, T. Kikuchi, K. Katagiri and Y. Daiko, *Solid State Ionics*, **178**, 723-727 (2007).
- 15) Y. Daiko and A. Matsuda, *J. Jpn. Pet. Inst.*, **53**, 24-32 (2010).
- 16) H. Eckert, J. P. Yesinowski, L. A. Silver and E. M. Stolper, *J. Phys. Chem.*, **92**, 2055-2064 (1988).
- 17) S. Y. Oh, E. K. Insani, V. H. Nguyen, G. Kawamura, H.

Muto, M. Sakai and A. Matsuda, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **12**, 034402 (2011).

- 18) H. Muroyama, K. Kudo, T. Matsui, R. Kikuchi and K. Eguchi, *Solid State Ionics*, **178**, 1512-1516 (2007).
- 19) K. D. Kreuer, *Chem. Mater.*, **8**, 610-641 (1996).
- 20) K. D. Kreuer, A. Fuchs, M. Ise, M. Spaeth and J. Maier, *Electrochim. Acta*, **43**, 1281-1288 (1998).
- 21) S. Li, Z. Zhou, Y. Zhang, M. Liu and W. Li, *Chem. Mater.*, **17**, 5884-5886 (2005).
- 22) Z. Zhou, S. Li, Y. Zhang, M. Liu and W. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 10824-10825 (2005).
- 23) S. Y. Oh, G. Kawamura, H. Muto and A. Matsuda, *Electrochim. Acta*, **75**, 11-19 (2012).
- 24) S. Y. Oh, T. Yoshida, G. Kawamura, H. Muto and A. Matsuda, *Electrochim. Acta*, **56**, 2364-2371 (2011).
- 25) A. Martinelli, J. M. Otero-Mato, M. N. K. Garaga, K. Elamin, S. H. M. Rahman, J. W. Zwanziger, U. Werner-Zwanziger and L. M. Varela, *J. Am. Chem. Soc.*, **143**, 13895-13907 (2021).
- 26) 文野永遠, 前川啓一郎, 西田 仁, 引間和浩, 河村 剛, 松田厚範, 日本セラミックス協会第 35 回秋季シンポジウム 予稿集 2022.
- 27) E. Qu, X. Hao, M. Xiao, D. Han, S. Huang, Z. Huang, S. Wang and Y. Meng, *J. Power Sources*, **533**, 231386 (2022).
- 28) J. Escorihuela, J. Olvera-Mancilla, L. Alexandrova, L. F. del Castillo and V. Compañ, *Polymers*, **12**, 1861 (2020).
- 29) Y. Oono, A. Sounai and M. Hori, *J. Power Sources*, **189**, 943-949 (2009).
- 30) Y. X. Ooi, K. Z. Ya, K. Maegawa, W. K. Tan, G. Kawamura, H. Muto and A. Matsuda, *Int. J. Hydrogen Energy*, **44**, 32201-32209 (2019).
- 31) D. W. Lim and H. Kitagawa, *Chem. Rev.*, **120**, 8416-8467 (2020).

筆者紹介

前川 啓一郎 (まえがわ けいいちろう)

2017年3月 豊橋技術科学大学 工学部 電気・電子情報工学課程 修了。2018年4月ニューヨーク市立大学リーマン校 研究生。2020年4月 豊橋技術科学大学大学院 工学研究科 電気・電子情報工学専攻 博士前期課程修了, 同 豊橋技術科学大学大学院 工学研究科 電気・電子情報工学専攻 博士後期課程進学。2022年4月 日本学術振興会特別研究員 DC2。

[連絡先] 〒441-8580 愛知県豊橋市天伯町雲雀丘1-1 豊橋技術科学大学
E-mail: maegawa.keichiro.rs@tut.jp



文野 永遠 (ぶんの とわ)

2022年3月 豊橋技術科学大学 工学部 電気・電子情報工学課程 修了, 同 豊橋技術科学大学大学院 工学研究科 電気・電子情報工学専攻 博士前期課程進学。

[連絡先] 〒441-8580 愛知県豊橋市天伯町雲雀丘1-1 豊橋技術科学大学
E-mail: bunno.towa.rg@tut.jp



松田 厚範 (まつだ あつのり)

1987年3月大阪府立大学大学院工学研究科博士前期課程応用化学専攻修了, 日本板硝子株式会社主任研究員, 大阪府立大学大学院工学研究科物質系専攻機能物質科学分野講師を経て, 現在, 豊橋技術科学大学 電気・電子情報工学系 教授。

[連絡先] 〒441-8580 愛知県豊橋市天伯町雲雀丘1-1 豊橋技術科学大学
E-mail: matsuda.atsunori.hh@tut.jp

