#### 研究成果報告書 科学研究費助成事業





研究者番号:90743641

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文):キラルな分子集合体を形成する両親媒性化合物をテンプレートとして作製したキラル ナノシリカに希土類金属をドープすることにより、希土類金属に円二色性および円偏光発光特性を誘起できるこ とを見いだした。希土類金属はナノシリカ中においてイオンとして均一に分散した状態で存在しており、この希 土類金属イオンを取り囲むシリカがキラル配位子のように振る舞うことにより希土類金属イオンにキラル光学特 性が誘起されたものと推測される。

研究成果の学術的意義や社会的意義 キラル配位子を導入することにより、非キラルな無機金属イオンにキラル特性を誘起することができるが、ほぼ すべての系においてその配位子は有機化合物であった。本研究は、キラリティを有する無機固体をキラル源とす ことにより無機金属イオンにキラル光学特性を誘起した新しい例である。本研究の成果および知見は、キラル 分離剤や不斉触媒、円偏光発光材料などに関する新たなキラル無機材料の設計・開発に寄与するものと期待され る。

研究成果の概要(英文):Circular dichroism and circularly polarized luminescence properties were induced in rare earth metals by doping them in chiral nanosilicas prepared through a sol-gel method using chiral molecular assemblies as templates. We conclude that in this system, the rare earth metals exist as ions in the nanosilicas and the silica surrounding rare earth metal ions acts like chiral ligands for them.

研究分野: 超分子化学

キーワード: 円二色性 円偏光ルミネッセンス キラリティ 希土類 シリカ ゾル-ゲル

1版

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等に ついては、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

様 式 C-19、F-19-1、Z-19(共通)1.研究開始当初の背景

キラルな無機材料の代表的な調製法の1つは、非キラルな無機物前駆体とキラルな有機テン プレートを用いたゾルーゲル法によるものである。我々のグループでは、この手法により作製さ れたツイストリボン状またはヘリカルリボン状ナノシリカが、赤外領域において、大きな円二色 性(CD)シグナルを示すことを見いだしている<sup>0</sup>。これは、単に全体的な形状(ねじれ)がキラルな 方向性をもっているだけでなく、Si-O-Si 結合レベルでキラルに配向していることを意味してい る。このようにキラリティを誘起された無機物は、非キラル有機分子のキラル配向の誘起・安定 化<sup>2</sup>やキラル分離<sup>3</sup>、不斉触媒<sup>4</sup>などへ応用展開できるが、ゾルーゲル法により作製できるキラル 無機材料はシリカ、チタニア、ジルコニアにほぼ限られている。

希土類は蛍光体として非常に有用であり、たとえば、ガラスのような無機マトリックスへのド ーピング材や、有機配位子が結合した錯体などの形で利用されている。なかでも、キラルな有機 分子を配位子とした希土類錯体は、異方性の高い円偏光発光特性を有する<sup>⑤</sup>。このような円偏光 を発する材料は、3Dディスプレイやセキュリティインク、光暗号通信など、高度な光情報技術 への応用が期待されており、特に近年、活発に研究されている。円偏光発光材料を開発するため のアプローチとして、希土類にキラルな有機分子を配位させる以外にも、たとえば、色素分子骨 格自体に不斉を導入する方法<sup>⑥</sup>や、非キラルな色素分子をキラルに配向する方法<sup>⑦</sup>など、いくつ か挙げられるが、その研究対象のほとんどは有機系色素に限られている。そのため、大部分の円 偏光発光材料について、光や熱に対する耐久性が課題となり得る。

研究の目的

本研究では、円偏光発光特性を有する無機ナノ材料の開発を目的とした。戦略として、上述の ようなキラルナノシリカをマトリックス、希土類を発光性ドーピング材として用い、無機ナノシ リカをキラル源として希土類の不斉を誘起し、それに伴い円偏光発光特性を誘起することを目 指した。より異方性の高い円偏光発光特性を誘起するには、キラル有機テンプレートからナノシ リカへのキラリティの伝達、そしてキラルナノシリカから希土類へのキラリティの伝達が効率 的であることが重要である。そこで、本研究では、効率的に希土類へキラリティを誘起するシス テムの構築について検討し、またその発光特性についても評価した。

### 3.研究の方法

本研究では、ゾルーゲル法によ るキラルナノシリカ調製のため のテンプレートとして、酒石酸を 対イオンとするジェミニ型界面 活性剤(図1a、L-酒石酸を対イオ ンとするものをL-GS、D-酒石酸を 対イオンとするものを D-GS と略 記する)およびグルタミン酸誘導 両親媒性化合物(図1b、L-グルタ ミン酸から誘導したものを L-G-NH2 および L-G-COOH、D-グルタ



**図1**(a)ジェミニ型界面活性剤および(b)グルタミン酸誘導体の 構造式

ミン酸から誘導したものを D-G-NH2 および D-G-COOH と略記する)の形成した集合体を用いた。 希土類ドープシリカ作製プロセスの一例を以下に示す。テンプレートの水分散液にオルトケイ 酸テトラエチル(TEOS)を加えてゾルーゲル重合を行い、生じた沈殿物を洗浄して過剰な TEOS お よびテンプレートを除去することによりキラルナノシリカを得た。これを酢酸テルビウムまた は酢酸ユウロピウム水溶液に浸漬し、洗浄および凍結乾燥後、空気中にて焼成(600–1200 °C)す ることにより、テルビウムおよびユウロピウムをドープしたシリカを得た(L-GS、L-G-NH2 また は L-G-COOH を基に作製したものをそれぞれ L-SiO<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup>および L-SiO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup>、D-GS、D-G-NH2 ま たは D-G-COOH を基に作製したものをそれぞれ D-SiO<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup>および D-SiO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup>と略記する)。

4. 研究成果

(1)ジェミニ型界面活性剤(GS)をテンプレートとして作製した希土類ドープシリカ

水中において、L-GS は右巻きの、D-GS の場合は左巻きのヘリカルリボン状集合体を形成して いること(図2a)、そしてこれをテンプレートとして作製されたシリカもまたヘリカルリボン状 であること(図2b)を走査型透過電子顕微鏡(STEM)観察により確認した。このヘリカルナノシリ カを酢酸テルビウム水溶液に浸漬後に焼成する際、600-1000 ℃ の温度域においては、SiO<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup> はヘリカルリボン状を保っていたが(図2cおよびd)、1100 ℃ においてはヘリカルな形状は壊れ始 め(図2e)、1200 ℃ にて焼成したときはその形状は完全に崩壊していた(図2f)。ヘリカルリボン 状を保っていた SiO<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup>(焼成温度:600-1000 ℃)についてエネルギー分散型X線分析を行った ところ、テルビウムイオンの存在が検出できなかったことから、焼成過程において酸化テルビウ ムのようなナノ粒子は生成しておらず、テルビウムは非常に薄い濃度でシリカ中に均一に分散 していることが示唆される。

254 nm の紫外線照射下において、SiO<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup>は緑色蛍光を発した(図3b、挿入図)。図3aおよび bには異なる温度で焼成した SiO<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup>の励起スペクトルおよび蛍光スペクトルを示す。230 nm に



図2 (a)水中における L-GS のヘリカルリボン状集合体、(b)その L-GS 集合体から調製した未焼成のヘリカ ルシリカおよび (c-f) 異なる温度にて焼成した L-SiO<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup>の STEM 写真

て励起したとき、SiO<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup>は489 nm、544 nm、586 nm および 621 nm にシャープな発光ピークを示 した。これらのピークは、Tb<sup>3+</sup>の <sup>5</sup>D4から<sup>7</sup>F6、<sup>7</sup>F5、<sup>7</sup>F4および<sup>7</sup>F3準 位へのエネルギー遷移にそれぞ れ帰属できる<sup>®</sup>。発光強度は、焼 成温度が高くなるほど増大し、 900 °C で焼成したときがもっと も強い結果となった。これは、焼 成温度が高くなるにつれて Tb<sup>3+</sup> と O-H との相互作用が減少し、 Tb<sup>3+</sup>と Si-O との相互作用が増大 したためと推測される<sup>9</sup>。これら 4本の発光ピークのうち、もっと も強い 586 nm をモニター波長と して励起スペクトルを測定した 結果、Tb<sup>3+</sup>の 4f<sup>8</sup> → 4f<sup>7</sup>5d 遷移に 帰属できるピークが 230 nm 付近 に現れた(図3a)<sup>9</sup>。一方、Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の 場合、SiO<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup>よりも大きく長波 長側(324 nm)に弱くブロードな ピークを示した。これらの結果 は、SiO2:Tb<sup>3+</sup>の発光が Tb2O3 由来 ではないことを支持しており、 シリカと配位したテルビウムイ オンによるものであることを示 している。

SiO<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup>のキラル光学特性に



図3 異なる温度にて焼成した L-および D-SiO<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup>の(a)励起スペクトル(蛍光波長:544 nm)、(b)蛍光スペクトル(励起波長:230 nm)、(c)CD スペクトルおよび(d)CPL スペクトル(励起波長:230 nm);(b)中の挿入図:254 nm の紫外線照射下における 900 ℃ にて焼成した SiO<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup>の写真

ついて、CD スペクトルおよび円偏光ルミネッセンス(CPL)スペクトルにより評価した。それぞ れのスペクトルを図3cおよびdに示す。拡散反射法により測定した CD スペクトルにおいて、L-および D-SiO<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup>間にて鏡像関係にある CD シグナルが 230 nm 付近に現れた。なお、これらの CD スペクトル中に含まれる直線偏光(LD)成分は無視できるレベルであることを、LD スペクト ル測定により確認した。CD シグナルのピークは、励起スペクトルのピークとほぼ同じ波長域で あった。一方、何もドープしていないヘリカルシリカの場合、230 nm 付近には CD シグナルは見 られなかった。以上の結果は、SiO<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup>の CD シグナルが Tb<sup>3+</sup>由来であり、Tb<sup>3+</sup>がキラル特性を 有していることを示している。焼成温度が高くなるほど、CD シグナルの強度は徐々に小さくな る傾向にあり、とくに 1000-1200 ℃ の焼成温度域にて著しい減少を示し、1200 ℃ にて焼成した SiO<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup>についてはもはや CD シグナルを検出できなかった。前述のように、1100 ℃ にて焼成し た SiO<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup>はヘリカルな形状を維持できておらず、1200 ℃ にて焼成した SiO<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup>はヘリカルな形状を維持できておらず、1200 ℃ にて焼成した SiO<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup>はリガン状で すらなかった。これらの結果は、Tb<sup>3+</sup>に誘起されたキラリティがキラルなシルセスキオキサンネ ットワークを有するシリカに起因するものであることを示している。図3d に示すように、 SiO<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup>は CPL 特性も有してお り、900°C にて焼成した SiO<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup>に ついて、その円偏光非対称因子 (glum)は |1×10<sup>-3</sup>| と見積もられた。

テルビウムの代わりにユウロピ ウムをドープした SiO2:Eu<sup>3+</sup>(焼成 温度:900°C)の蛍光スペクトルお よびCDスペクトルを図4aおよびb に示す。254 nm の紫外線照射下に おいて、SiO2:Eu<sup>3+</sup>は赤色発光を示し (図4b、挿入図)、260 nm にて励起 したとき、SiO2:Eu<sup>3+</sup>は Eu<sup>3+</sup>の<sup>5</sup>Doか ら<sup>7</sup>F<sub>0</sub>、<sup>7</sup>F<sub>1</sub>、<sup>7</sup>F<sub>2</sub>、<sup>7</sup>F<sub>3</sub>および<sup>7</sup>F<sub>4</sub>準位 へのエネルギー遷移に帰属できる 発光ピークを、それぞれ 578 nm、 591 nm、614 nm、651 nm および 703 nm に示した<sup>®</sup>。また、L-SiO2:Eu<sup>3+</sup>と



図4 900 ℃ にて焼成した L-および D-SiO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup>の(a) 蛍光スペク トル(励起波長:260 nm)と(b) CD スペクトル; (a) 中の挿入図: 254 nm の紫外線照射下における 900 ℃ にて焼成した SiO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup> の写真

D-SiO<sub>2</sub>:Eu<sup>3+</sup>間にて鏡像関係にある CD シグナルが 200–300 nm に現れた。この結果は、ヘリカル シリカをキラル源として Eu<sup>3+</sup>にキラル特性が誘起されたことを示していることに加え、キラル シリカによる希土類のキラル光学特性誘起が、本手法によればテルビウムに限らず、他の希土類 にも可能であることを示唆している。

(2)アミノ基を頭部基とするグルタミン酸誘導両親媒性化合物(G-NH2)をテンプレートとして作 製した希土類ドープシリカ

pH3の水中において、G-NH2は テープ状の集合体を形成している ことを STEM 観察により確認した (図5a)。これをテンプレートとし て作製した SiO<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup>は、テンプレ ートと同様のテープ状の形状とな り(図5b)、Tb<sup>3+</sup>由来のCDシグナル は観測されなかった。そこで、G-NH2の集合体分散液にスルホロー ダミンB(SRB と略記する、図6)を 加えたところ(G-NH<sub>2</sub>:SRB = 5:1 mol/mol), G-NH<sub>2</sub> はツイストリボン 状に変化した(図5c)。紫外-可視吸 収スペクトルおよび CD スペクトル 測定の結果より、このとき SRB は G-NH2集合体の表面上にて、キラルに 配向した J-会合体を形成している と考えられた。この G-NH2-SRB 複 合体をテンプレートとして作製し たシリカ、および1000℃以下の温 度にて焼成された SiO<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup>は、ツ イストリボン状の形態を維持して いることが確認された(図5d)。この G-NH<sub>2</sub>-SRB 複合体を基に 作製された SiO2:Tb<sup>3+</sup>もま た、蛍光スペクトルにおいて Tb<sup>3+</sup>由来の4本の発光ピーク を示し、230nm付近にピーク をもつ CD シグナルを示し た(図7)。これらの結果よ り、キラルシリカによる希 土類イオンのキラリティ誘 起は、前述のジェミニ型界 面活性剤をテンプレートと した場合に限らず、他のカ チオン性キラル分子集合体 を用いた場合でも可能であ ることが明らかとなった。



図5 (a) pH3 の水中における L-G-NH2 単独集合体、(b)その L-G-NH2 集合体から調製した L-SiO<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup>(焼成温度:900 °C)、(c) pH3 の水中における L-G-NH<sub>2</sub>–SRB 複合体および(d)その L-G-NH<sub>2</sub>–SRB 複合体から調製した L-SiO<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup>(焼成温度:900 °C)の STEM 写真



図6 スルホロータミンB(SRB)の 構造式



**図7** L-および D-G-NH2-SRB と L-G-NH2から調製した SiO2:Eu<sup>3+</sup>(焼 成温度:900°C)の CD スペクトル

(3) カルボン酸を頭部基とするグルタミン酸誘導両親媒性化合物(G-COOH)をテンプレートとして作製した希土類ドープシリカ





(b) L-SiO<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup>

図8 (a) pH11の水中における L-G-COOH 集合体および(b) その L-G-COOH 集合体から調製した L-SiO<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup>(焼成温度: 900 °C)の STEM 写真



図9 L-G-COOH から調製した L-SiO<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup>(焼成温度:900°C)の CD スペクトル

pH 11 の水中において、*G*-COOH は棒状の集合体を形成 していることを STEM 観察により確認した(図8a)。これを テンプレートとしたゾルーゲル重合は、TEOS を加える前に

3-アミノプロピルトリエトキシシランを加える方法にて実施した。1000 ℃ 以下の焼成温度にて 得られた SiO<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup>は、テンプレートと同様の棒状であった(図8b)。このアニオン性テンプレート *G*-COOH を基に作製された SiO<sub>2</sub>:Tb<sup>3+</sup>もまた、230 nm 付近にピークをもつ CD シグナルを示した (図9)。以上の結果より、キラルシリカによる希土類イオンのキラリティ誘起は、前述のカチオ ン性キラルテンプレートを用いた場合に限らず、アニオン性テンプレートを用いた場合でも可 能であることがわかった。

本研究により、キラルな分子集合体をテンプレートとして作製したキラルシリカに希土類イ オンをドープすることにより、希土類イオンにキラル光学特性、とくに円偏光発光特性を誘起で きることが明らかとなった。これまでに、キラル無機材料により元来非キラルな無機固体にキラ ル光学特性を誘起した例が報告されているが<sup>®</sup>、本研究はキラル無機材料により有機物を介さず 直接的に無機イオンにキラル光学特性を誘起した新しい例と言える。本研究の成果が、無機物の キラリティに関する研究の発展、そしてキラル無機材料の実用的応用に寄与するものと期待す るとともに、より gum 値の大きな無機円偏光発光材料の開発に努めたい。

〈引用文献〉

- Y. Okazaki, T. Buffeteau, E. Siurdyban, D. Talaga, N. Ryu, R. Yagi, E. Pouget, M. Takafuji, H. Ihara, R. Oda, *Nano Lett.*, 2016, *16*, 6411–6415.
- ② N. Ryu, Y. Okazaki, K. Hirai, M. Takafuji, S. Nagaoka, E. Pouget, H. Ihara, R. Oda, Chem. Commun., 2016, 52, 5800–5803.
- ③ P. Paik, A. Gedanken, Y. Mastai, ACS App. Mat. Interf., 2009, 1, 1834–1842.
- ④ T. Kawasaki, Y. Araki, K. Hatase, K. Suzuki, A. Matsumoto, T. Yokoi, Y. Kubota, T. Tatsumi, K. Soai, Chem. Commun., 2015, 51, 8742–8744.
- 5 J. Kumar, B. Marydasan, T. Nakashima, T. Kawaia, J. Yuasa, Chem. Commun., 2016, 52, 9885–9888.
- 6 K. Nakamura, S. Furumi, M. Takeuchi, T. Shibuya, K. Tanaka, J. Am. Chem. Soc., 2014, 136, 5555– 5558.
- ⑦ J. Kumar, H. Tsumatori, J. Yuasa, T. Kawai, T. Nakashima, Angew. Chem. Int. Ed., 2015, 54, 5943– 5947.
- 8 R. Reisfeld, J. Res. Natl. Bur. Stand., A Phys. Chem., 1972, 76A, 613–635.
- Q. Guodong, W. Minquan, W. Mang, F. Xianping, H. Zhanglian, J. Lumin., 1997, 75, 63–69.
- 10 M.Sugimoto, X.-L. Liu, S. Tsunega, E. Nakajima, S. Abe, T. Nakashima, T. Kawai, R.-H. Jin, *Chem. Eur. J.*, 2018, 24, 6519–6524.

#### 5.主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

### 〔学会発表〕 計11件(うち招待講演 3件/うち国際学会 6件)

 1.発表者名 原田朋幸、龍直哉、永岡昭二、高藤誠、伊原博隆

2.発表標題

キラル光学特性を有する希土類ドープナノシリカの作製

3 . 学会等名

第56回化学関連支部合同九州大会・外国人研究者交流国際シンポジウム

4.発表年 2019年

#### 1.発表者名

Naoya Ryu, Tomoyuki Harada, Shoji Nagaoka, Yutaka Okazaki, Reiko Oda, Makoto Takafuji, Hirotaka Ihara

## 2.発表標題

Chirality Induction in Rare Earth-Silica Nanohybrids Prepared by Templating Amphiphile-Dye Supramolecular Assemblies

### 3.学会等名

31th International Symposium on Chirality (Chirality 2019)(国際学会)

4.発表年 2019年

 1.発表者名 原田朋幸、龍直哉、永岡昭二、高藤誠、伊原博隆

2.発表標題

キラル分子集合体をテンプレートとしたテルビウムドープナノシリカ蛍光体の作製とキラル光学特性の誘起

3 . 学会等名

日本ゾル-ゲル学会第17回討論会

4. 発表年

2019年

1.発表者名

Tomoyuki Harada, Naoya Ryu, Shoji Nagaoka, Makoto Takafuji, Hirotaka Ihara

### 2.発表標題

Fabrication of Chiroptically Functional Silica Nanofibers Based on Dye-complexed Supramolecular Assembly and Doping Lanthanide lons

3 . 学会等名

The 16th Pacific Polymer Conference (PPC2019)(国際学会)

4.発表年 2019年

# . 発表者名

1

Naoya Ryu

# 2.発表標題

Chirality transfer from supramolecular assemblies to organic and inorganic fluorophores

3 . 学会等名

The 4th Annual Meeting of LIA-CNPA, Bordeaux, France(招待講演)(国際学会)

4.発表年 2018年

1.発表者名 龍 直哉

2.発表標題 ゾル・ゲル法を介したキラル発光材料の創製

3 . 学会等名

第11回 ガラス材料技術分科会総会・研修会、東京(招待講演)

4.発表年 2018年

1. 発表者名 Naoya Ryu

2.発表標題

Chirality transfer from supramolecular assemblies to organic and inorganic fluorophores

3 . 学会等名

The 4th IROAST International Symposium. The joint symposium with the 8th PHOENICS International Symposium, Kumamoto, Japan (招待講演) (国際学会)

4 . 発表年 2019年

1.発表者名

H. Yanagita, N. Ryu, T. Shirosaki, M. Horikawa, S. Nagaoka, Y. Kuwahara, M. Takafuji, Y. Okazaki, R. Oda, H. Ihara

2.発表標題

Fabrication of Fluorescent Helical Nano-silica by Doping Rare Earth Metal

3 . 学会等名

2017 九州・西部-釜山・慶南高分子(第18回)繊維(第16回)合同シンポジウム (2017 Kyushu-Seibu/Pusan-Gyeongnam Joint Symposium on HIgh Polymers(18th) and Fibers(16th))、北九州(国際学会) 4.発表年

2017年

1 . 発表者名

H. Yanagita, N. Ryu, S. Nagaoka, M. Takafuji, R. Oda, H. Ihara

2.発表標題

Rare earth metal doped chiral silica

3 . 学会等名

2017 Engineering Workshop, Shandong University, China (国際学会)

4.発表年 2017年

1.発表者名

柳田弘、龍直哉、岡崎豊、永岡昭二、城崎智洋、堀川真希、高藤誠、桑原穣、小田玲子、 伊原博隆

2.発表標題

テルビウム酸化物複合体へのヘリカル分子集合体を用いたキラリティの伝達

3 . 学会等名

日本ゾル - ゲル学会第15回討論会、大阪

4.発表年 2017年

1.発表者名

柳田弘、龍直哉、岡崎豊、永岡昭二、城崎智洋、堀川真希、高藤誠、桑原穣、Reiko Oda、伊原博隆

2.発表標題

希土類ドープキラルシリカ蛍光体の開発

3 . 学会等名

第54回化学関連支部合同九州大会、北九州

4 . 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

熊本大学 伊原研究室 ホームページ http://www.chem.kumamoto-u.ac.jp/~ihara/lab3/index-j.html

6	. 研究組織		
	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
	伊原 博隆	熊本大学・大学院先端科学研究部(工)・特任教授	
研究分担者	(Ihara Hirotaka)		
	(10151648)	(17401)	
	柳田 弘		
研究協力者	(Yanagita Hiroshi)		
	原田 朋幸		
研究協力者	(Harada Tomoyuki)		
	永岡昭二	熊本県産業技術センター(ものづくり室、材料・地域資源 京、金品加工家)、その他部居等、研究主幹	
連携研究者	(Nagaoka Shoji)	ᆂ、ᆾᇚᇭᆂᆂᆺᅣᅚᢗᄱᆙᄖᆒᇯᇴᆞᄳᇌᆂ <del>ᆉ</del>	
	(10227994)	(87402)	