

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：17201

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2008～2011

課題番号：20310054

研究課題名（和文）非対称トリブロック共重合体ミセルを鋳型とする中空無機ナノ粒子の合成と構造制御

研究課題名（英文）Synthesis and structure control of hollow inorganic nanoparticles by templating micelles of asymmetric triblock copolymers

研究代表者

中島 謙一（NAKASHIMA KENICHI）

佐賀大学・工学系研究科・教授

研究者番号：10104720

研究成果の概要（和文）：本研究では、シリカ、チタニア、炭酸カルシウムなどさまざまな無機材料の中空ナノ粒子を数種の鋳型高分子を用いて合成し、われわれの方法(*J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 1534 (2007)) が汎用的であることを立証した。さらに、得られた中空無機ナノ粒子を薬物送達や応用やリチウムイオン電池などへ応用した。

研究成果の概要（英文）：We have synthesized various hollow inorganic nanoparticles by using micelles of several asymmetric block copolymers as a template. The hollow inorganic nanoparticles obtained include silica, titanium dioxide and calcium carbonate. We confirmed that our technique (*J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 1534 (2007)) is versatile and applicable to wide range of materials. Furthermore, the hollow inorganic nanoparticles were applied to drug delivery systems and lithium-ion batteries.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	11,900,000	3,570,000	15,470,000
2009年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2010年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2011年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
総計	15,100,000	4,530,000	19,630,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：(分科) ナノ・マイクロ科学 (細目) ナノ構造科学

キーワード：ナノ構造化学

1. 研究開始当初の背景

中空無機微粒子の鋳型合成にはこれまで、アルミナ、ポリスチレンラテックスなどの「硬い鋳型」を用いたものやベシクル、エマルジョンなどの「軟らかい鋳型」を用いたものなど幾多の研究がある。合成された中空無機微粒子は、シリカ、半導体（チタニア、硫化カドミウムなど）、金属（金、銀、白金、パラジウムなど）、塩類（炭酸カルシウムなど）などである。

これまでの研究の中で、空洞サイズ及び無

機層の厚さの制御が最も確実に行われた例は、ラテックスを鋳型とする中空シリカ微粒子の合成である (Caruso et al., *Science*, **282**, 1111 (1998))。しかし、Caruso らの方法では、鋳型となるラテックス粒子のサイズ (600 nm 程度) が大きく、かつ、シリカの一次粒子の直径が 25nm 程度であるので、空洞サイズとシリカ層の厚さが大きくなるという欠点がある。さらに、layer-by-layer 法によって無機層の厚さを調節するので、操作が煩雑である。その他の方法としては、ベシクルを鋳型

とする中空シリカ微粒子の合成 (Kaler et al., *Langmuir*, **19**, 1069 (2003)), エマルジョンを鋳型とする中空シリカ微粒子の合成 (Oh et al., *J. Colloid Interface Sci.*, **266**, 107 (2003)) などがあるが、いずれも粒径が極めて不均一である。

さらに、以上の方法に共通した欠点として、鋳型が大きいため、ミクロンあるいはサブミクロンサイズの中空粒子しか得られないという点がある。一方、高分子ミセルのサイズは数十 nm あるいはそれ以下であるので、これを鋳型として用いれば、数十 nm 以下の中空粒子が得られることが期待される。それにも拘わらず、高分子ミセルを鋳型として用いる研究は例が少なく、ジブロック共重合体あるいはABA型(対称型)トリブロック共重合体から形成されるコア-シェル型の高分子ミセルを鋳型として用いた研究が数例あるのみである。これに対して、われわれは、ABC型(非対称型)トリブロック共重合体から形成されるコア-シェル-コロナ型高分子ミセルを鋳型として用いる研究を行い、中空シリカナノ粒子の合成に成功している (Nakashima et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 1534 (2007))。

われわれの方法では、高分子ミセルのコア部分が中空粒子の空洞の鋳型となり、シェル部分が無機物質形成の反応場として働き、コロナの部分が中間体ナノ粒子の凝集を防ぐ安定化層として働く。従って、この方法には、(i) 鋳型となる高分子ミセルのコアを構成する高分子の鎖長を調整することによって空洞サイズを調節できる、(ii) シェルを構成する高分子の鎖長を調整することによって無機層の厚さを調節できる、(iii) シェルに結合する無機イオンの量を減らすことによって多孔性の無機層を得ることができる、(iv) 凝集の少ない分散性の良い粒子が得られるという特徴がある。このように、空洞サイズ、無機層の厚さ、無機層の多孔性という三つの構造因子を同時に制御でき、かつ、分散性の良い粒子が得られるという点にわれわれの方法の特色がある。

2. 研究の目的

本研究では、シリカ、チタニア、炭酸カルシウムなどさまざまな無機材料の中空ナノ粒子を数種の鋳型高分子を用いて合成し、われわれの方法が汎用的であることを立証することを目的とした。また、鋳型となるコア-シェル-コロナ型高分子ミセルの各ブロック鎖長を調整して、中空無機ナノ粒子の空洞サイズやシェル層厚を制御することを試みた。さらに、得られた中空無機ナノ粒子を薬

物送達や応用やリチウムイオン電池などへ応用した。

3. 研究の方法

(1) **トリブロック共重合体の合成** RAFT重合法によりポリ(スチレン-*b*-2-ビニルピリジン-*b*-エチレンオキシド) (略称: PS-*b*-PVP-*b*-PEO) やポリ(スチレン-*b*-アクリル酸-*b*-エチレンオキシド) (略称: PS-*b*-PAA-*b*-PEO) などの数種の非対称トリブロック共重合体を合成した。この際、各ブロック鎖長を変化させて合成した。これは中空無機ナノ粒子の空洞サイズが鋳型ミセルのコアを形成するブロックの鎖長で決まり、無機層の厚さが鋳型ミセルのシェルの形成するブロックの鎖長で決まるからである。合成した高分子はGPCで各ブロックの分子量を測定し、FTIR及びNMRで構造決定を行った。

(2) **高分子ミセルの調製** 上記のトリブロック共重合体をジメチルフォルムアミド (DMF) に溶かした後、透析法によって溶媒を段階的に水に置き換えてコア-シェル-コロナ型高分子ミセルを得た。得られた高分子ミセルは動的光散乱、走査型および透過型電子顕微鏡測定で粒径測定を行った。

(3) **中空金ナノ粒子の合成とキャラクタリゼーション** 前記の高分子ミセルに無機材料の前駆体を加え、ミセルのシェル層でゾル-ゲル反応や沈殿生成反応などにより、無機層を形成させた。その後、焼結によって鋳型高分子を取り除き、中空無機ナノ粒子を得た。得られた中空無機ナノ粒子は透過型電子顕微鏡で空洞サイズと層の厚さを測定する。

4. 研究成果

(1) 2008年度

ポリ(スチレン-*b*-2-ビニルピリジン-*b*-エチレンオキシド) (PS-*b*-PVP-*b*-PEO) をジメチルフォルムアミド (DMF) に溶かした後、透析法によってPSをコア、PVPをシェル、PEOをコロナとする高分子ミセルを得た。さらに、溶液をpH5以下に調整してPVPブロックを陽イオン化し、静電反発で伸張したコンフォメーションもつミセルを得た。得られた高分子ミセルは動的光散乱及び走査型電子顕微鏡測定で粒径測定を行った。

PSブロックの分子量が異なる三種類のPS-*b*-PVP-*b*-PEO (PS分子量: 14,000、20,000、45,000) を用いて中空シリカナノ粒子を合成し、それぞれ、空洞直径が10 nm、14 nm、19 nmの中空シリカ粒子を得て、中空シリカナノ粒子の空洞サイズが鋳型高分子のPSブロック鎖長によって制御できることを実証した。この成果は日本化学会速報誌 (*Chem.*

Lett.2009, 38, 130) に報告した。

PS-*b*-PVP-*b*-PEOのPVPブロックのピリジン窒素を四級化した高分子を鋳型として、酸化ニオブ、酸化セリウム、酸化バナジウムの中空ナノ粒子を合成した。この成果はアメリカ化学会の無機化学雑誌 (*Inorg.Chem.*2009,48, 3898) に報告した。この研究は酸化ニオブと酸化セリウムの中空ナノ粒子の合成では世界で最初のものである。

(2) 2009年度

RAFT 重合法により Poly(styrene-*b*-[3-(methacryloylamino) propyl]trimethylammonium chloride-*b*-ethylene oxide) (PS-*b*-PMAPTAC-*b*-PEO) を合成した。得られたトリブロック共重合体はGPC及びNMRで構造解析を行った。

PS-*b*-PMAPTAC-*b*-PEOを水に溶解して、PSをコア、PMAPTACをシェル、PEOをコロナとする高分子ミセルを得た。高分子ミセルは動的光散乱及び走査型電子顕微鏡測定で粒径測定を行った。

PS-*b*-PMAPTAC-*b*-PEOのミセルを鋳型として、酸化タングステン及び酸化モリブデンの中空ナノ粒子を合成した。この研究は、酸化タングステンと酸化モリブデンの中空ナノ粒子の合成では、世界で最初の例である。

PS-*b*-PMAPTAC-*b*-PEOのミセルを鋳型として多孔性中空シリカナノ粒子の合成を試みた。前駆体として、アミノトリメトキシシラン及びフェニルトリメトキシシランを用いて、既報 (*J. Am. Chem. Soc.*, 129, 1534 (2007)) に準じて多孔性中空シリカナノ粒子の合成を試みた。得られた粒子は透過型電子顕微鏡測定で構造解析を行い、窒素吸着などにより多孔性に関する知見を得た。

(3) 2010年度

RAFT重合法によりPS-*b*-PMAPTAC-*b*-PEO及びPS-*b*-PAA-*b*-PEOを合成した。得られた高分子をGPCとNMRで各ブロックの分子量を測定し、FTIR及びNMRで構造決定を行った。

上記のトリブロック共重合体を水に溶かし、PSをコア、PAAあるいはPMAPTACをシェル、PEOをコロナとする高分子ミセルを得た。得られた高分子ミセルは動的光散乱及び走査型電子顕微鏡測定で粒径測定を行った。

PS-*b*-PAA-*b*-PEOを鋳型として中空炭酸カルシウムナノ粒子を合成した。得られた中空炭酸カルシウムナノ粒子は透過型電子顕微鏡で特性解析を行った。これを薬物送達システムへ応用して有用性に関する知見を得た。

PS-*b*-PMAPTAC-*b*-PEOを鋳型として中空

二酸化チタンナノ粒子の合成した。得られた中空ナノ粒子は透過型電子顕微鏡で特性解析を行った。さらに、中空二酸化チタンをリチウムイオン電池へ応用した。その結果、著しい電池性能の向上がみられた。

(4) 2011年度

RAFT重合法によりPS-*b*-PAA-*b*-PEOを合成した。得られた高分子はGPCとNMRで各ブロックの分子量を測定し、FTIR及びNMRで構造決定を行った。

上記のトリブロック共重合体を水に溶かし、PSをコア、PAAをシェル、PEOをコロナとする高分子ミセルを得た。得られた高分子ミセルは動的光散乱及び走査型電子顕微鏡測定で粒径測定を行った。

無機材料として、炭酸カルシウム及び硫酸バリウムを取りあげ、それらの中空ナノ粒子の合成を試みた。前記の高分子ミセルにそれぞれの前駆体としてカルシウムイオン、バリウムイオンを加えて、各イオンと高分子との複合ナノ粒子を合成した。そこに対イオンとして、炭酸イオン、硫酸イオンを加え、目的とする無機物質を生成させた。その後、焼結によって鋳型高分子を取り除き、中空無機ナノ粒子を得た。得られた中空無機ナノ粒子について、透過型電子顕微鏡で空洞サイズと無機層の厚さを測定した。

炭酸カルシウム及び硫酸バリウムナノ粒子は生体適合無機材料として知られている。これらの中空ナノ粒子に抗がん剤や抗うつ剤などの薬物を内包させ、その徐放挙動を検討した。

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 28 件)

[1] Sasidharan Manickam, Nanda Gunawardhana, Masaki Yoshio, and Kenichi Nakashima, V₂O₅ hollow nanospheres: A lithium intercalation host with good rate capability and capacity retention, *J. Electrochem. Soc.*, 査読有, in press

[2] Manickam Sasidharan, Nanda Gunawardhana, Masamichi Inoue, Shin-ichi Yusa, Masaki Yoshio, and Kenichi Nakashima, La₂O₃ hollow nanospheres for high performance lithium-ion rechargeable batteries, *Chem. Commun.*, 査読有, in press.

[3] Manickam Sasidharan, Nanda Gunawardhana, Masaki Yoshio, and Kenichi Nakashima, α-Fe₂O₃ and Fe₃O₄ hollow nanospheres as high-capacity anode materials for

rechargeable Li-ion batteries, *Ionics*, 査読有, in press.

[4] Sasidharan Manickam, Nanda Gunawardhana, Hom Luitel, Toshiyuki Yokoi, Masamichi Inoue, Shin-ichi Yusa, Takanori Watari, Masaki Yoshio, Takashi Tatsumi, and Kenichi Nakashima, Novel LaBO₃ Hollow Nanospheres of Size 34±2 nm Templated by Polymeric Micelles, *J. Colloid Interface Sci.*, 査読有, in press.

[5] Manickam Sasidharan, Nanda Gunawardhana, Hiroaki Noma, Masaki Yoshio, and Kenichi Nakashima, α-MoO₃ hollow nanospheres as an anode material for Li-ion battery, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 査読有, in press.

[6] Bishnu Bastakoti, Sudhina Guragain, Yuuichi Yokoyama, Shin-ichi Yusa, Kenichi Nakashima, Synthesis of Hollow BaSO₄ Nanospheres Templated by Core-Shell-Corona Type, Polymeric Micelles, *New J. Chem.*, 査読有, in press.

[7] Manickam Sasidharan, Hom Nath Luitel, Nanda Gunawardhana, Masamichi Inoue, Shin-ichi Yusa, Takanori Watari, Kenichi Nakashima, Synthesis of magnetic α-Fe₂O₃ and Fe₃O₄ hollow nanospheres for sustained release of ibuprofen, *Mater. Lett.*, 査読有, Vol. 73, pp. 4-7, 2012.

[8] Sasidharan Manickam, Nanda Gunawardhana, Masaki Yoshio, and Kenichi Nakashima, CeO₂ hollow nanospheres as anode material for lithium ion batteries, *Chem. Lett.*, 査読有, Vol. 41, pp.386-388, 2012.

[9] Manickam Sasidharan, Nanda Gunawardhana, Masaki Yoshio and Kenichi Nakashima, WO₃ hollow nanospheres for high-lithium storage capacity and good cyclability, *Nano Energy* 査読有, Vol. 1, pp. 503–508, 2012.

[10] Jing Jing Liu, Manickam Sasidharan, Dian Liu, Yuuichi Yokoyama, Shin-ichi Yusa, and Kenichi Nakashima, Novel MoO₃ and WO₃ Hollow Nanospheres Assembled with Polymeric Micelles, *Mater. Lett.*, 査読有, Vol. 66, pp. 25–28, 2012.

[11] Bishnu Prasad Bastakoti, Sudhina Guragain, Yuuichi Yokoyama, Shin-ichi Yusa, Kenichi Nakashima, Incorporation and release behavior of amitriptylene in core-shell-corona type triblock copolymer micelles, *Colloids Surf. B: Biointerfaces*, 査読有, Vol. 88, pp. 734–740,

2011.

[12] Manickam Sasidharan, Kenichi Nakashima, Nanda Gunawardhana, Toshiyuki Yokoi, Masanori Ito, Masamichi Inoue, Shin-ichi Yusa, Masaki Yoshio, and Takashi Tatsumi, Periodic Organosilica Hollow Nanospheres as Anode Materials for Lithium Ion Rechargeable Batteries, *Nanoscale*, 査読有, Vol. 3, pp. 4768 – 4773, 2011.

[13] Manickam Sasidharan, Satoru Fujita, Masataka Ohashi, Yasutomo Goto, Kenichi Nakashima, and Shinji Inagaki, Novel synthesis of bifunctional catalysts with different microenvironments, *Chem. Commun.*, 査読有, Vol.47, 10422-10424, 2011.

[14] Manickam Sasidharan, Dian Liu, Nanda Gunawardhana, Masaki Yoshio, and Kenichi Nakashima, Synthesis, characterization and application for lithium-ion rechargeable batteries of hollow silica nanospheres, *J. Mater. Chem.*, 査読有, Vol. 21, pp. 13881–13888, 2011.

[15] Dian Liu, Manickam Sasidharan and Kenichi Nakashima, Micelles of poly(styrene-*b*-2-vinylpyridine-*b*-ethylene oxide) with blended Polystyrene core and their application to the synthesis of hollow silica nanospheres, *J. Colloid Interface Sci.*, 査読有, Vol. 358, pp.354-359, 2011.

[16] Manickam Sasidharan, Kenichi Nakashima, Nanda Gunawardhana, Toshiyuki Yokoi, Masamichi Inoue, Shin-ichi Yusa, Masaki Yoshio, and Takashi Tatsumi, Novel titania hollow nanospheres of size 28 ± 1 nm using soft-template and their application for lithium-ion rechargeable batteries, *Chem. Commun.*, 査読有, Vol. 47, pp. 6921-6923, 2011

[17] Bishnu Prasad Bastakoti, Sudhina Guragain, Yuuichi Yokoyama, Shin-ichi Yusa, and Kenichi Nakashima, Synthesis of Hollow CaCO₃ Nanospheres Templated by Micelles of Poly(styrene-*b*-acrylic acid-*b*-ethylene glycol) in Aqueous Solutions, *Langmuir*, 査読有, Vol. 27, 379-384, 2011.

[18] B. P. Bastakoti, S. Guragain, Y. Yokoyama, S. Yusa, and K. Nakashima, Hybrid micelle Formation from Poly(ethylene oxide-*b*-sodium 2-acrylamido-1-propane sulfonate-*b*-styrene) and

- Fe³⁺ Ion in Aqueous Solution, *Colloid Polym. Sci.*, 査読有, Vol.288, 991-996, 2010.
- [19] S. Guragain, B. P. Bastakoti, S. Yusa, and K. Nakashima, Stimuli-Induced Core-Corona Inversion of Micelles of Water Soluble Poly(sodium 2-(acrylamido)-2-methylpropanesulfonate-*b*-*N*-isopropyl acrylamide), *Polymer*, 査読有, Vol. 51, pp. 3181-3186, 2010.
- [20] S. Guragain, B. P. Bastakoti, and K. Nakashima, Schizophrenic Micellization of Poly(ethylene oxide-*b*-methacrylic acid) Induced by Phosphate and Calcium ions, *J. Colloid Interface. Sci.*, 査読有, Vol. 350, 63-68, 2010.
- [21] J. Liu, D. Liu, S. Manickam, Y. Yokoyama, S. Yusa, and K. Nakashima, Synthesis of Hollow Silica Nanospheres Templated by Micelle of Poly(styrene-*b*-[3-(methacryloylamino)propyl]trimethylammonium chloride-*b*-ethylene oxide), *Chem. Lett.*, 査読有, Vol. 39, pp.584-585, 2010.
- [22] S. Guragain, B. Bastakoti, M. Hasegawa, K. Nakashima, Complex Micelle Formation between Poly(ethylene oxide-*b*-*N*-methyl-2-vinylpyridinium iodide) and Poly(methacrylic acid), *Colloid Surf. A*, 査読有, Vol. 363, pp. 86-91, 2010.
- [23] J. Liu, A. Yoneda, D. Liu, Y. Yokoyama, S. Yusa, and K. Nakashima, Mixed Micelles of Poly(styrene-*b*-3-(methacryloylamino)propyltrimethylammonium chloride-*b*-ethylene oxide) and Anionic Amphiphiles in Aqueous Solutions, *Can. J. Chem.*, 査読有, Vol. 88, pp. 208-216, 2010.
- [24] B. P. Bastakoti, S. Guragain, A. Yoneda, Y. Yokoyama, S. Yusa, K. Nakashima, Micelle Formation of Poly(ethylene oxide-*b*-sodium 2-(acrylamido)-2-methyl-1-propane sulfonate-*b*-styrene) and Its Interaction with Dodecyl Trimethyl Ammonium Chloride and Dibucaine, *Polym. Chem.*, 査読有, Vol. 1, pp. 347-353, 2010.
- [25] J. Liu, D. Liu, Y. Yokoyama, S. Yusa, and K. Nakashima, Physicochemical Properties of Micelles of Poly(styrene-*b*-[3-(methacryloyl amino)propyl]trimethylammonium chloride-*b*-ethylene oxide) in Aqueous Solutions, *Langmuir*, 査読有, Vol. 25, pp.739-743, 2009.
- [26] D. Liu, A. Khanal, K. Nakashima, Y. Inoue, and M. Yada, Fine-Tuning of Cavity Size and Wall Thickness of Silica Hollow Nanoparticles by Templating Polymeric Micelles with Core-Shell-Corona Structure, *Chem. Lett.*, 査読有, Vol. 38, pp.130-131, 2009.
- [27] D. Liu, K. Nakashima, Z. Tuzar, and P. Stepanek, Hybrid Polymeric Micelles Based on Poly(styrene-*b*-2-vinyl-1-methylpyridinium iodide-*b*-ethylene oxide) and Tungstate, *Polym. J.*, 査読有, Vol. 41, pp. 492-497, 2009.
- [28] D. Liu and K. Nakashima, Synthesis of Hollow Metal Oxide Nanospheres by Templating Polymeric Micelles with Core-Shell-Corona Architecture, *Inorg. Chem.*, 査読有, Vol. 48, 3898-3900, 2009.
- [学会発表] (計 16 件) 以下は代表的な 5 件
- [1] Kenichi Nakashima, Jingjing Liu, Dian Liu, Sasidharan Manickam, Yuuichi Yokoyama, Yusa, Shin-ichi, Synthesis of WO₃ and MoO₃ hollow nanospheres templated by polymeric micelle with core-shell-corona structure, 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Honolulu, Hawaii, USA, 2010 年.
- [2] Bishnu Prasad Bastakoti, Sudhina Guragain, Airi Yoneda, Yuuichi Yokoyama, Shin-ichi Yusa, Kenichi Nakashima, Synthesis of Hollow Calcite Nanosphere by Templating Polymeric Micelle with Core-Shell-Corona Structure, 第 47 回化学関連支部合同九州大会, 北九州, 2010 年.
- [3] Bishnu Prasad Bastakoti, Sudhina Guragain, Yuuichi Yokoyama, Shin-ichi Yusa, Kenichi Nakashima, SYNTHESIS OF CaCO₃ AND BaCO₃ HOLLOW NANOSPHERES TEMPLATED BY POLYMERIC MICELLES WITH CORE-SHELL-CORONA STRUCTURE, 240th ACS National Meeting & Exposition, Boston, USA, 2010 年.
- [4] Bishnu Prasad Bastakoti, Sudhina Guragain, Airi Yoneda, Yuuichi Yokoyama, Shin-ichi, Yusa, Kenichi Nakashima, Micelles Formation of Poly(ethyleneoxide-*b*-sodium-2-(acrylamido)-2-methyl-1-propane sulphonate-*b*-styrene) and Its Interaction with Dibucaine, The 3rd International Kyushu Colloid Colloquium, Fukuoka, 2010 年.
- [5] Kenichi Nakashima, Stimuli-induced

micelle formation of block copolymers, International Symposium on Stimuli-Responsive Materials, The University of Southern Mississippi, USA, 2008 年.

〔図書〕 (計 1 件)

[1] K. Nakashima and A. Khanal (分担執筆), "Micelles of Ionic Block Copolymers as Carriers and Nano-reactors for Ionic Molecules" in "Bottom-up Nanofabrication: Supramolecules, Self-Assemblies, and Organized Films," Ed. by K. Ariga and H. S. Nalwa, American Scientific Publishers, Valencia, California (2009), Volume 5, Chap. 15, pp.385-406.

ホームページ等

<http://extwww.cc.saga-u.ac.jp/~nakashik/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中島 謙一 (NAKASHIMA KENICHI)
佐賀大学・工学系研究科・教授
研究者番号：10104720

(2) 研究分担者

矢田 光徳 (YADA MITUNORI)
佐賀大学・工学系研究科・准教授
研究者番号：20274772