

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 17 日現在

機関番号：32689

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2011～2013

課題番号：23245044

研究課題名(和文) シロキサン系ビルディングユニットからのコロイドの精密合成

研究課題名(英文) Designed Synthesis of Colloids from Siloxane-based Building Units

研究代表者

黒田 一幸 (Kuroda, Kazuyuki)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：90130872

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 38,000,000円、(間接経費) 11,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究課題では、精密なシロキサン形成反応を利用し、シロキサン系ビルディングユニットからコロイド状ナノ構造体を合成することで、シリカ系ナノ構造体の階層構造制御を検討した。段階的シリル化反応による巨大シロキサンオリゴマーの合成、シロキサン含有ブロックコポリマーの自己組織化によるコロイド状ナノ構造体の合成、メソポーラスシリカナノ粒子の構造及び分散性の制御、層状ケイ酸塩を用いた逆合成的なゼオライト骨格構築についての基礎的検討を行い、シリカ系ナノ構造体の各スケールの構造を精密制御する手法を開発した。

研究成果の概要(英文)：Novel methodologies for precise control of hierarchical structures of siloxane-based materials were developed. Gigantic siloxane oligomers whose structures are defined in a molecular level were synthesized by stepwise silylation of a cage-type siloxane oligomer. Colloidal siloxane nanospheres and nanorods were synthesized by self-assembly of siloxane-based block copolymers. Highly dispersible mesoporous silica nanoparticles which are useful as building blocks of hierarchical structures were prepared. The sheet-like zeolite was synthesized from the corresponding layered silicate by a retro-synthetic method. These methodologies will contribute to stepwise construction of siloxane-based materials with hierarchical structures.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：ビルディングユニット シロキサン化合物 シリカナノ粒子

1. 研究開始当初の背景

シリカ系ナノ構造体は、ナノスケールの空間とシロキサン骨格からなる物質であり、その空間を利用し、吸着剤、分離媒体、触媒担体等へ、様々な応用がなされている。また、シリカ系物質は、熱的・機械的に安定、無機物の中では比較的反応制御が容易、多くの分析手法が確立されているという特徴から、基礎化学的にも重要な物質系である。シリカ系ナノ構造体の機能設計には、結晶構造、表面官能基、ナノ構造、形態等の要素を、各スケールで適切に制御する必要がある。これまで、我々を含め、多くの研究者によりシリカ系ナノ構造体の構造制御がなされており、単一のスケールの構造については、比較的自由に構造制御を行うことができるようになりつつある。しかし、スケールの異なる構造を、統一的に制御しつつ、シリカ系ナノ構造体を合成することは未だ困難であり、有機化学における逆合成の様に、各スケール間の相関関係が明確に制御された新たな合成概念が望まれる。

2. 研究の目的

そこで、我々はシリカ系ナノ構造体をビルディングブロックの高次構造体として捉え、(i) ビルディングブロックの分子レベル設計、(ii) ビルディングブロックの高次集積の2つの手法を組み合わせることで、逆合成的にシリカ系ナノ構造体を構築する手法の確立を目指した。

3. 研究の方法

3.1. ビルディングブロックの分子レベル設計

我々はシリル化反応を活用することで、種々のシリカ系ナノ構造体を1分子レベルで構造制御する手法を開発してきた。本研究課題において、シリル化反応をさらにビルディングブロックの分子レベル設計の手段として扱い、(i) 構造が明確に規定された巨大シロキサン分子の合成に着手した。さらに、これら分子スケールのビルディングブロックと、ナノメートルスケールの規則構造をつなぐ手段として、(ii) 自己組織化可能なシロキサン含有ブロックコポリマーの合成、(iii) メソポーラスシリカナノ粒子の合成を検討した。

3.2. ビルディングブロックの高次集積

所望の機能を有する無機材料の合成には、ビルディングブロック自体の設計のみならず、その集積に関する基礎的な知見の獲得が必須である。そこで、(i)、(ii)の実験では、巨大シロキサンオリゴマーの集積、シロキサン含有ブロックコポリマーの自己組織化も検討した。分子性ビルディングブロックは、それぞれ良溶媒を用いて容易に集積操作が行えるが、メソポーラスシリカナノ粒子は、特別な工夫無しでは凝集してしまい、ビルディングブロックとしての利用が困難である

ことがわかった。そこで、(iii)の実験では、さらにメソポーラスシリカナノ粒子の合成条件を詳細に検討し、良好な分散を実現した。一方、逆合成的アプローチの有効性を検証するために、(iv) 層状ケイ酸塩を用いたゼオライトの逆合成的構築も検討した。

4. 研究成果

(i) ビルディングブロックとしての巨大シロキサン dendrimer の設計

シロキサンビルディングブロックを分子レベルで構造設計するために、我々はシロキサン dendrimer を構想した。かご型ケイ酸八量体 ($\text{Si}_8\text{O}_{20}^{8-}$) は、反応活性な Si-O 基が立方体の八頂点の方向に張り出した、三次元的に対称性の高い構造を有するシロキサンオリゴマーである。かご型ケイ酸八量体をコアとし、その Si-O 基を基点とし、dendrimer の様に段階的にシロキサン結合を伸長させることで、サイズや官能基が厳密に制御されたシロキサンビルディングブロックを構築することが可能となる。本研究では、表面に反応活性な Si-H 基を有する巨大シロキサン dendrimer を合成し、その官能基制御を達成した。

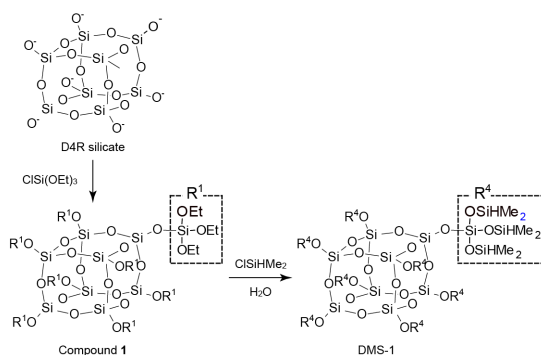


図 1. DMS-1 の合成方法

巨大シロキサン dendrimer の合成は以下の様に行った。まず、かご型ケイ酸八量体 (図 1, D4R silicate) をトリエトキシクロロシラン (ClSi(OEt)_3) によりシリル化し、計 16 個の Si 原子を含むシロキサン dendrimer (図 1, 化合物 1) を合成した。化合物 1 は末端部に 24 個の Si-OEt 基を有する。続いて、これを加水分解して Si-OH 基とした後、ジメチルクロロシラン (ClSiHMe_2) によりシリル化することで、全ての Si-OH 基がシリル化された DMS-1 (図 1, DMS-1) を得た。DMS-1 は分子表面に計 40 個の Si 原子から成る巨大シロキサン dendrimer であり、その表面には Si-H 基が計 24 個露出しており、反応点として利用することができる。DMS-1 の THF 溶液をシリコン基板にキャストし、 180°C で加熱したところ、XRD より、DMS-1 の集積に由来するシャープな回折線を観測した。さらに、一部の SiH 基同士が酸化、縮合して Si-O-Si 結合を形成したことから、DMS-1 は

シリカ系ナノ構造体のビルディングブロックとして利用可能であることが明らかとなった。

次に、表面の Si-H 基をヒドロシリル化することにより、DMS-1 の官能基制御を検討した。DMS-1 を種々の官能基（アルキル基、トリエトキシシリル基、エチレングリコキシ基）を有するオレフィンでヒドロシリル化した（図 2）。いずれのオレフィンを用いた場合でも、20 個以上の Si-H 基を修飾することができ、高密度な表面修飾を実現したと言える。有機基の違いにより、溶媒への溶解性が変化するなど、本手法はシロキサンビルディングブロックの機能設計に極めて有効であることを確認した。

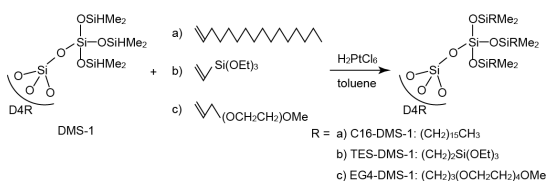


図 2. DMS-1 の表面修飾法

(ii) シロキサン含有ブロックコポリマーの自己組織化によるコロイド状ナノ構造体の合成

シロキサンビルディングブロックを用いて多様なナノ構造を制御するためには、各ビルディングブロックの自己組織化挙動を制御する必要がある。我々は界面活性剤の構造を模倣したオルガノシロキサン分子の自己組織化を利用し、多様なメソ構造の制御を報告してきた。しかし、これらのオルガノシロキサン分子はサイズが小さく、生成物の構造周期は数 nm 程度に限られていた。一方、ブロックコポリマーは自己組織的に構造周期 10 nm 以上のナノ構造を形成出来るのみならず、各ユニットへの機能集積の可能性も有している。そこで、本研究では、シロキサン部位を含むブロックコポリマーを合成し、シリカ系ナノ構造体のビルディングブロックとしての可能性を検討した。

自己組織可能を有するブロックコポリマーとして、ポリジメチルシロキサン (PDMS) -ポリエチレングリコール (PEG) を設計した。この分子は、分子運動性の高い PDMS 部位と分子運動性の低い PEG 部位からなり、高い自己組織可能を有すると期待される。さらに、PDMS 部位はシロキサン鎖から構成されており、自己組織化後にシリカナノ構造体の骨格形成に利用することができる。

シクロメチルシクロトリシロキサンから PDMS を、エチレングリコールから PEG をそれぞれ合成した。これらのホモポリマーを結合させることにより単分散な分子量分布を有するブロックコポリマー PDMS-PEG を合成した。この PDMS-PEG を THF/水混合溶媒系で自己組織化させることにより、シリカナノ粒子やシリカナノロッドなどのコロイド

状ナノ構造体を 1 段階で作製することに成功した。これによりブロックコポリマーをビルディングユニットとして用いることで、自己組織的にコロイド状ナノ構造体を合成できることが示された。本手法を発展させることで、分子レベルでの機能集積が可能な新規ビルディングユニットの実現が期待される。

(iii) メソポーラスシリカナノ粒子の合成および分散性・粒径・構造の制御

メソポーラスシリカナノ粒子 (MSN) は、内部に規則的なナノ空間を有しつつ、それ自体はナノ粒子状形態を有しており、高次構造構築のためのビルディングブロックとして利用できる有用な物質である。我々は、本研究課題に先立ち、粒径が極めて小さい MSN の合成に成功している。この物質を、分子スケールの構造、ナノスケールの構造、さらにこれらの集積により得られる高次構造をつなぐ物質と位置付け、その合成条件を詳細に検討した。

これまで、MSN は界面活性剤ミセルを鋳型としてゾルゲル反応により合成されてきた。しかし、その様な MSN の分散性は低く、高次集積への利用には不十分であった。我々は、界面活性剤を鋳型としてのみならず、分散剤としても利用することを考え、通常用いられることの無い、高濃度の界面活性剤溶液を用いた MSN の合成条件を探索した。その結果、MSN の構造形成と高い分散性を両立する合成条件を確立することができた（図 3）。さらに、MSN の合成溶液にアルコールを添加することで、MSN の粒径を自在に制御する手法も開発した。アルコール添加はシリカ源の加水分解速度を低下させ、MSN の核発生を抑制しつつ、核成長を促進したと考えられる。

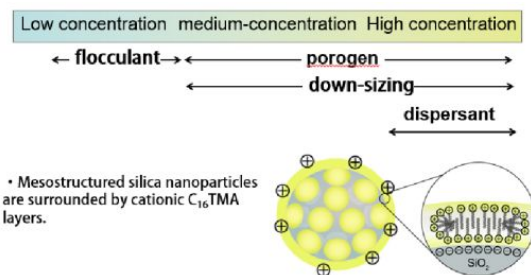


図 3. 界面活性剤の効果

(iv) 層状ケイ酸塩を用いたゼオライトの逆合成的構築

層状ケイ酸塩の一部は、既存のゼオライトとよく似た構造を取っており、層間縮合により、それらのゼオライトに構造変換できることが知られている。この様な方法は、ゼオライトの様な有用なシリカ系三次元構造体を逆合成的に得るための方法論として極めて重要である。しかし、その様なゼオライトの合成例は未だ限定的であり、ケースバイケースで合成方法を最適化する必要があることから、その基礎的知見の収集が重要である。

層状ケイ酸塩 β -Helix Layered Silicate (HLS) は、AST 型ゼオライト単位胞の半分の構造に対応するケイ酸塩シートからなる層状ケイ酸塩 $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]_2\text{Na}_2[\text{Si}_{10}\text{O}_{20}(\text{OH})_4] \cdot 5.53\text{H}_2\text{O}$ (図 4) である。しかし、HLS を単に熱処理したり、層間に存在する Na イオンとテトラメチルアンモニウムイオンを DMSO と交換した後熱処理しても、AST 型ゼオライトを得ることができなかった。以上の結果は、ケイ酸塩シート表面に存在する Si-O/Si-OH 基同士が、イオン交換過程でずれ、縮合可能な位置に向き合っていないことを示唆している。さらに検討を進めた結果、層間にジメチルプロピオンアミドを導入した後熱処理することで、ケイ酸塩シート同士が結晶構造を保ったまま縮合し、AST 型ゼオライトを形成することがわかった。種々のゲスト分子を検討した結果、嵩高く、層との相互作用が強いゲスト分子を用いることが規則的な層間縮合に重要な要素であることを見出した。

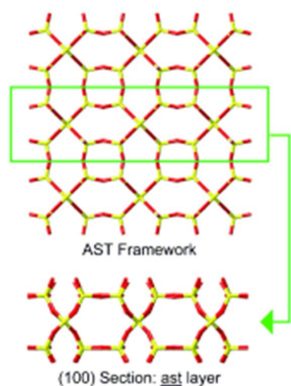


図 4. (上段) AST 型ゼオライトの構造及び (下段) HLS の層構造

(v) 結論

本研究課題では、(i) 巨大シロキサン分子の分子レベルでの構造制御、(ii) シロキサン含有ブロックコポリマーの合成とナノスケールの規則構造形成、(iii) メソポーラスシリカナノ粒子(ナノスケール構造体)の高次集積、(iv) マクロスケールでの逆合成的三次元構造構築についての基礎的知見を得た。これらの知見は、それぞれのスケールを超えて相互利用可能であると考えられる。今後は、これらの知見を集約することで、シリカ系ナノ構造体の統一的な構造設計手法を深化させていく。

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 11 件)

H. Yamada, C. Urata, S. Higashitamori, Y. Aoyama, Y. Yamauchi, K. Kuroda, "Critical Roles of Cationic Surfactants in the Preparation of Colloidal Mesostructured

Silica Nanoparticles: Control of Mesostucture, Particle Size, and Dispersion", *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 査読有, 6, 2014, 3491-3500.

S. Kitamura, Y. Kanno, M. Watanabe, M. Takahashi, K. Kuroda, H. Miyata, "Films with Tunable Graded Refractive Index Consisting of Spontaneously Formed Mesoporous Silica Nanopinnacles", *ACS Photonics*, 査読有, 1, 2014, 47-52.

朝倉裕介, 黒田一幸, "層間化学修飾による層状ケイ酸塩の応用可能性", *J. Soc. Inorg. Mater., Jpn.*, 査読有, 21, 2014, 6-14.

Y. Asakura, R. Takayama, T. Shibue, K. Kuroda, "Topotactic Conversion of β -Helix-Layered Silicate into AST-Type Zeolite through Successive Interlayer Modifications", *Chem. Eur. J.*, 査読有, 20, 2014, 1893-1900.

K. Kuroda, A. Shimojima, K. Kawahara, R. Wakabayashi, Y. Tamura, Y. Asakura, M. Kitahara, "Utilization of alkoxysilyl groups for the creation of structurally controlled siloxane-based nanomaterials", *Chem. Mater.*, 査読有, 26, 2014, 211-220.

R. Wakabayashi, K. Kuroda, "Siloxane-Bond Formation Promoted by Lewis Acids: A Nonhydrolytic Sol-Gel Process and the Piers-Rubinsztajn Reaction", *ChemPlusChem*, 査読有, 78, 2013, 764-774.

A. Takai, Y. Sakamoto, O. Terasaki, Y. Yamauchi, K. Kuroda, "Platinum Nanopeapods: Spatial Control of Mesopore Arrangements by Utilizing a Physically Confined Space", *Chem. Eur. J.*, 査読有, 19, 2013, 11564-11567.

S. Hayase, Y. Kanno, M. Watanabe, M. Takahashi, K. Kuroda, H. Miyata, "Heteroepitaxial Formation of Aligned Mesostructured Silica Films with Large Structural Periodicities from Mixed Surfactant Systems", *Langmuir*, 査読有, 29, 2013, 7096-7101.

Y. Kanno, K. Kuroda, "Formation of Au Nanostructure by Electrodeposition in a Mesoporous Silica Film with Interconnected Cage-Type Mesopores", *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 査読有, 86, 2013, 583-585.

H. Yamada, C. Urata, H. Ujiie, Y. Yamauchi, K. Kuroda, "Preparation of Aqueous Colloidal Mesostructured and Mesoporous Silica Nanoparticles with Controlled Particle Size in a Very Wide Range from 20 nm to 700 nm", *Nanoscale*, 査読有, 5, 2013, 6145-6153.

K. Kawahara, Y. Hagiwara, K. Kuroda, "Dendritic, Nanosized Building Block for Siloxane-Based Materials: A Spherosilicate

Dendrimer" *Chem. Eur. J.*, 査読有, **18**, 2011, 13188-13196.

〔学会発表〕(計 51 件)

(1)口頭発表

氏家裕人、大西健太、下嶋敦、黒田一幸、
“水系コロイド状メソポーラスヤヌスナ
ノ粒子の作製”、日本化学会第 94 春季年
会、2014/3/29、名古屋大学東山キャン
パス。

朝倉裕介、高山良介、下嶋敦、黒田一幸、
“N, N-ジメチルプロピオンアミド含有
β-helix layered silicate へのアゾベンゼン
誘導体の導入”、日本化学会第 94 春季年
会、2014/3/27、名古屋大学東山キャン
パス。

吉川昌、田村泰大、若林隆太郎、玉井美
沙、下嶋敦、黒田一幸、“トリメチルシ
リル基の脱離によるシロキサン結合の
組み換え”、日本化学会第 94 春季年会、
2014/3/27、名古屋大学東山キャンパス。
東田盛さゆり、廣岡奈緒子、浦田千尋、
下嶋敦、黒田一幸、“スルホ基を有する
水系コロイド状メソポーラスシリカナ
ノ粒子の作製”、日本化学会第 94 春季年
会、2014/3/27、名古屋大学東山キャン
パス。

氏家裕人、大庭悠輝、下嶋敦、黒田一幸、
“メソポーラスシリカナノ粒子からのナ
ノシート集積体の作製”、日本化学会第
94 春季年会、2014/3/27、名古屋大学東山
キャンパス。

黒田一幸、“低次元物質の 3 次元化によ
るナノ空間創製”、第 1 回東北大学リー
ディング大学院研究会、2014/2/22、東北
大学青葉山キャンパス。

安部拓矢、戸田亜水香、河原一文、福島
悠太、菅野陽将、下嶋敦、黒田一幸、“ポ
リジメチルシロキサン含有ジブロック
コポリマーを用いた酸化物メソ構造体
薄膜のメソ構造変化”、第 52 回セラミッ
クス基礎科学討論会、2014/1/9、名古屋
市ウイングあいち。

M. Kobayashi, Y. Kanno, K. Kuroda,
“Effect of Mesoscale Anchoring on the
Adhesion of Copper Thin Films Prepared on
Mesoporous Silica Thin Films”, 23rd Annual
Meeting of MRS-J, 2013/12/10, Yokohama
Port Opening Plaza.

Y. Asakura, S. Osada, N. Hosaka, T.
Terasawa, K. Kuroda, “Topotactic
conversion of layered octosilicate to
RWR-type zeolite by separating the
formation stages of interlayer condensation
under refluxing and elimination of organic
guest molecules”, 23rd Annual Meeting of
MRS-J, 2013/12/9, Yokohama Port Opening
Plaza.

朝倉裕介、黒田一幸、“層状ケイ酸塩の
層間環境制御による層間縮合”、第 29 回

ゼオライト研究発表会、2013/11/28、東
北大学片平キャンパス。

高山良介、朝倉裕介、渋江俊道、黒田一
幸、“β-Helix Layered Silicate の層間縮合
と アミド分子が縮合に与える影響”、第
29 回ゼオライト研究発表会、2013/11/28、
東北大学片平キャンパス。

安部拓矢、戸田亜水香、河原一文、福島
悠太、菅野陽将、黒田一幸、“ポリジメ
チルシロキサン含有ジブロックコポリ
マーを用いたメソポーラスチタニア -
シリカ薄膜の作製”、第 32 回無機高分
子研究討論会、2013/11/7、東京理科大学
神楽坂キャンパス。

黒田一幸、“ナノ空間を有する無機固体
化学に関する研究”、錯体化学会第 63
回討論会、2013/11/4、琉球大学千原キ
ャンパス

K. Kuroda, “Silicate-based building blocks
for nanomaterials and nanocomposites”, 1st
International Conference on Nanomaterials
& Applications, 2013/9/23, Postoroz,
Slovenia.

K. Kuroda, “Utilization of Alkoxysilyl
Groups for the Creation of Structurally
Controlled Siloxane-Based Nanomaterials”,
First international seminar on nanoporous
and nanostructured materials for energy,
environment and health, 2013/9/18,
University of Montpellier, France.

K. Kuroda, “Possibilities of Layered
Silicates by Chemical Modification of
Interlayer Surfaces”, Workshop on Layered
Materials, 2013/9/13, Prague, Czech
Republic.

北原真樹、下嶋敦、黒田一幸、“メソポ
ーラスシリカ細孔内での金属(Au, Pt)析
出挙動”、日本セラミックス協会第 26 回
秋季シンポジウム、2013/9/5、信州大学
長野キャンパス。

松本拓隼、朝倉裕介、下嶋敦、黒田一幸、
“層間にシリル基由来の Si-OH 基と塩
基性官能基を有する層状オクトシリケ
ート誘導体の合成とその触媒能”、第 57
回粘土科学討論会、2013/8/5、高知文化
プラザぼーと。

K. Kuroda, “Silica- and Silicate-Based
Nanomaterials”, Advanced Complex
Inorganic Nanomaterials 2013, 2013/7/17,
Namur, Belgium.

K. Kuroda, “Role of Hybrid Materials in the
Preparation of Functional Porous Materials”,
245th ACS National Meeting, 2013/4/9,
New Orleans, Louisiana, US.

21 K. Kuroda, “Silicate-Based Nanomaterials
as Building Blocks”, 245th ACS National
Meeting, 2013/4/8, New Orleans, Louisiana.

22 松野敬成、関根可織、CHOI Kwang-Min、
黒田一幸、“粒径を制御したシリカコロイ
ド結晶を鋳型に用いた多孔質β-MnO₂ の

合成”、日本化学会第 93 春季年会、2013/3/23、立命館大学びわこ・くさつキャンパス。

- 23 寺澤太一、福本浩大、長田師門、CHOI Kwang-Min、黒田義之、黒田一幸、“薄層化した Mg-Al 系層状複水酸化物コロイドとシリカナノ粒子コロイドの複合化”、日本化学会第 93 春季年会、2013/3/23、立命館大学びわこ・くさつキャンパス。
- 24 氏家裕人、山田紘理、浦田千尋、黒田一幸、“トリアルキルベンゼンを用いたコロイド状メソポーラスシリカナノ粒子の構造制御”、日本セラミックス協会 2013 年年会、2013/3/18、東京工業大学大岡山キャンパス。
- 25 安部拓矢、戸田亜水香、河原一文、福島悠太、菅野陽将、黒田一幸、“ポリメチルシロキサン含有ジブロックコポリマーを用いたメソポーラス酸化物薄膜の作製”、第 28 回ゼオライト研究発表会、2012/11/30、タワーホール船堀。
- 26 戸田亜水香、安部拓矢、河原一文、福島悠太、菅野陽将、黒田一幸、“ポリジメチルシロキサン-ポリエチレングリコールジブロックコポリマーを鋳型としたシリカ系メソ構造体の作製”、日本化学会第 92 春季年会、2012/3/25、慶應義塾大学日吉キャンパス。
- 27 長田師門、入部葵、黒田一幸、“ジデシルジメチルアンモニウムイオンを用いた層状オクトシリケートの薄層化”、日本化学会第 92 春季年会、2012/3/25、慶應義塾大学日吉キャンパス。
- 28 安部拓矢、戸田亜水香、福島悠太、河原一文、菅野陽将、黒田一幸、“ポリジメチルシロキサン-ポリエチレングリコールジブロックコポリマーを鋳型としたメソポーラスチタニア-シリカ複合体薄膜の作製”、日本化学会第 92 春季年会、2012/3/25、慶應義塾大学日吉キャンパス。
- 29 河原一文、長田師門、新井貴子、山田紘理、黒田一幸、“カゴ型ケイ酸 8 量体-アルキルトリメチルアンモニウム複合体の構造と形成条件”、日本セラミックス協会 2012 年年会、2012/3/20、京都大学吉田キャンパス。

他ポスター発表 22 件

〔産業財産権〕

出願状況(計 1 件)

名称：構造体、光学部材、反射防止膜、撥水性膜、質量分析用基板、位相板、構造体の製造方法、及び反射防止膜の製造方法

発明者：宮田 浩克、北村 伸、高橋 祐彦、黒田 一幸、菅野 陽将

種類：特許

番号：特願 2013 - 105491

出願年月日：平成 25 年 5 月 17 日

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

http://www.waseda.jp/sem-kuroda_lab/

6. 研究組織

(1) 研究代表者

黒田 一幸 (KURODA, Kazuyuki)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：90130872

(2) 連携研究者

若林 隆太郎 (WAKABAYASHI, Ryutarō)

早稲田大学・理工学術院・助手

研究者番号：30546172

長田 師門 (OSADA, Shimon)

早稲田大学・理工学術院・助手

研究者番号：70581487