

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 17 日現在

機関番号：22604

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2012～2015

課題番号：24350109

研究課題名(和文) 無共溶媒液相合成法によるモノリス状シリカ系光学材料の開発

研究課題名(英文) Development of monolithic silica-based optical materials by cosolvent-free liquid-phase synthesis

研究代表者

梶原 浩一 (Kajihara, Koichi)

首都大学東京・都市環境科学研究科・准教授

研究者番号：90293927

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,600,000円

研究成果の概要(和文)：シラン化合物をケイ素源とし、新規なモノリス状(塊状)シリカ系光学材料の合成とその基礎科学の探求を行った。共溶媒をはじめとする必須でない試薬の削減や合成経路の単純化、液相合成法の特徴を生かした構造の精密制御や準安定相の形成などに取り組みつつ、Rayleigh散乱のほとんどない紫外透明REPO4(RE:希土類)ナノ結晶化ガラスおよびこれをベースとした高効率可視・紫外蛍光体、REイオンのクラスタ化したRE-Al共ドーブシリカガラス、SiOH基を多量に含み親水的だが硬化しないポリシルセスキオキサン液体およびこれをベースとした紫外透明有機-無機ハイブリッドなどを開発した。

研究成果の概要(英文)：Synthesis and its basic science of novel monolithic silica-based optical materials were explored using silane compounds as silicon sources. Elimination of nonessential reagents including cosolvents and simplification of synthesis routes were considered, and precise structural control and formation of metastable structure were intended by exploiting the advantage of liquid-phase synthesis. Novel materials such as ultraviolet-transparent glass-ceramics containing REPO4 nanocrystals with negligibly small Rayleigh scattering, highly efficient visible and ultraviolet phosphors derived from the glass-ceramics, RE-Al codoped silica glasses containing RE clusters, hydrophilic SiOH-rich polysilsesquioxane liquids with high viscosity stability, and ultraviolet-transparent organic-inorganic hybrids derived from the polysilsesquioxane liquids, were developed.

研究分野：無機材料科学

キーワード：シリカ シリカガラス ポリシルセスキオキサン 無共溶媒液相合成法 蛍光体

### 1. 研究開始当初の背景

ケイ素は、共有結合性を帯びた4本の結合によって酸素や炭素のような非金属元素と安定に化合し、多様な構造と性質をもった高分子や固体を形成する。また、ケイ素は資源量の豊富な元素であり、その積極的な活用は今後の材料開発のトレンドとも合致する。

多様な構造をとりうるケイ素系材料を活用するには、適切な合成法により、その構造を適切に制御することが必須である。液相合成法は、原子配列がばらばらとなる状態を経由する熔融法や気相合成法に比べ、得られる材料の局所構造・高次構造の制御に適しており、この目的にかなっていることが期待される。ケイ素アルコキッドをはじめとするシラン化合物は、多くが液体であり、かつ扱いやすいため、機能性ケイ素系材料の液相合成原料として有用である。

架橋密度が増大すると、一般に生成物は剛直化・多孔質化する。1個のSiにつき2本のSi-O結合をもつシリコンは液体・緻密体として多用されているが、1個のSiにつき3本のSi-O結合があるシルセスキオキサン(SQ)の液体・緻密体の例は少ない。最大4本のSi-O架橋を形成しうる4官能シランから合成されるモノリス状シリカゲルは多孔質で柔軟性に乏しく、乾燥時に亀裂が入りやすい。亀裂発生はシリカゲルの細孔径を大きくすれば抑制できるが、高分子や界面活性剤などの細孔形成剤を用いずに細孔径を大きくするのは困難であった。ゆえに、液相合成したシリカゲルの焼結によるシリカガラスの合成は近年注目されていなかった。

### 2. 研究の目的

本研究では、Si-O骨格を主体とするモノリス状(塊状)シリカ系光学材料とその液相合成法の開発を目的とした。具体的には、(1)試薬の使用量削減と合成時間の短縮によるシリカ系材料の低環境負荷液相合成法の開発、(2)現在主流の気相法を凌駕する光機能性シリカガラスの合成と発光・レーザー材料への応用、(3)三官能アルコキッドからのポリシルセスキオキサン(PSQ)液体の生成機構の解明と応用分野の開拓、を行った。

### 3. 研究の方法

シラン化合物を含む前駆体溶液の反応を適切に制御することで、新規なモノリス状光機能性シリカガラスと、有機修飾モノリス状シリカ系材料の低環境負荷合成を実現することを目指した。

合成には、本研究者らが近年開発した、アルコールをはじめとする共溶媒を使用せず、酸塩基触媒添加量もごく微量の無共溶媒ゾル-ゲル法をベースとして用いた。この手法をもとに、適切な出発化合物の選択と、それらの混合手順の最適化によって、低環境負荷化と材料の高機能化・高品質化を両立させることを目指した。

### 4. 研究成果

(1) 高透明 REPO<sub>4</sub> ナノ結晶化ガラスの合成  
シリカガラスは希土類イオンの溶解度が小さいため、シリカ-希土類二成分系では、希土類イオン濃度が低い領域を除き、透明なガラスは得られない。一方、リンはシリカガラスへの希土類イオンの溶解を促進することが知られており、この際希土類イオンに選択的に配位することが示唆されていた。一方、本研究者らも、無共溶媒液相法によって透明な希土類-リン共ドーブガラスが得られることを実証していた。しかし、リンによる希土類イオンの溶解機構は不明であった。

本研究で、希土類-リン共ドーブシリカガラスでは、希土類イオンはガラス中で REPO<sub>4</sub>(RE: 希土類) ナノ結晶を形成していることを見出した。REPO<sub>4</sub> ナノ結晶を含むシリカガラスは過去に報告されていない。Fig. 1 に得られたガラスの写真、Fig. 2 に透過型電子顕微鏡写真の例、Fig. 3 にX線回折パターン、Fig. 4 に光吸収スペクトルを示す。Tb系、Dy系では準安定相である単斜晶が析出した。Fig. 2 から分かるように、ナノ結晶のサイズは~5-10nm と小さい。そのため、その屈折率(波長 633nm で~1.8)はシリカガラスの屈折率(波長 633nm で~1.457)に比べて格段に大きいにもかかわらず、Fig. 4 に示されたとおり、紫外域における Rayleigh 散乱は小さい。紫外光吸収端は 4f 電子をもたない La、Y 系、4f 殻が閉殻または半閉殻である Lu、Gd 系では PO<sub>4</sub> ユニットにおける電子遷移に、これ以外の系では RE<sup>3+</sup> イオンの 4f-5d 遷移または酸素から RE<sup>3+</sup> イオンへの電荷移動吸収によってそれぞれ支配されていることが分かった。

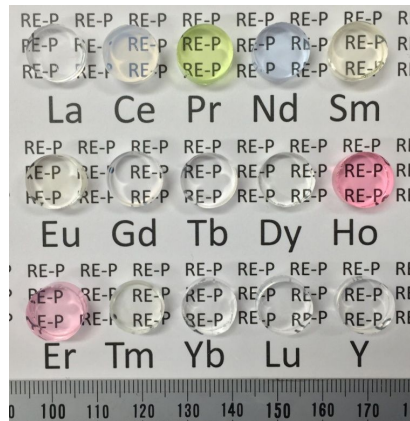


Fig. 1 各種希土類-リン共ドーブシリカガラス。

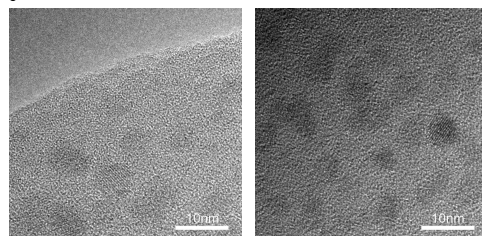


Fig. 2 (左)La-P 共ドーブシリカガラスおよび(右)Lu-P 共ドーブシリカガラスの透過型電子顕微鏡写真。

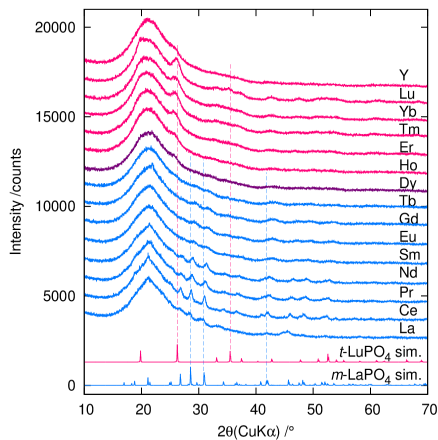


Fig. 3 希土類-リン共ドーブシリカガラスの粉末 X 線回折パターンおよび単斜晶  $\text{LaPO}_4$  および正方晶  $\text{LuPO}_4$  の計算 XRD パターン。

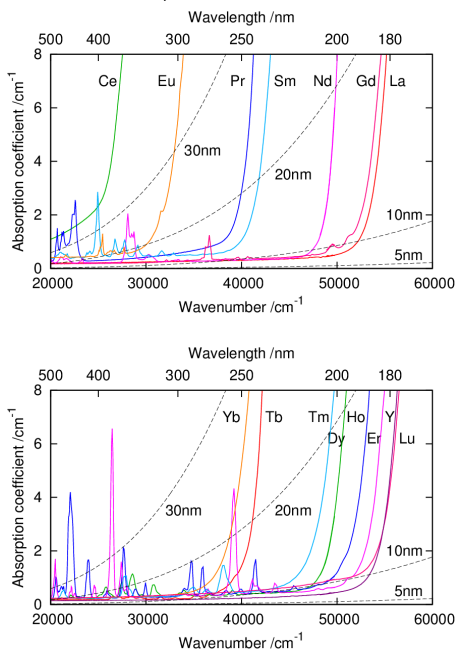


Fig. 4 希土類-リン共ドーブシリカガラスの光吸収スペクトル。点線は各粒径の球状の  $\text{REPO}_4$  ナノ結晶が析出した場合に予想される Rayleigh 散乱スペクトル。

### (2) $\text{REPO}_4$ ナノ結晶化ガラスをベースとした高効率蛍光ガラスの開発

(La, Tb, Ce) $\text{PO}_4$  は蛍光灯用の実用緑色蛍光体として知られている。この結晶と同型の (Tb, Ce) $\text{PO}_4$  ナノ結晶を含むガラスは、紫外光によって  $\text{Ce}^{3+}$  イオンを励起すると、 $\text{Tb}^{3+}$  イオンからの緑色発光が観察され、その発光強度は  $\text{TbPO}_4$  ナノ結晶化ガラスの発光強度よりはるかに大きかった (Fig. 5)。(Tb, Ce) $\text{PO}_4$  ナノ結晶化ガラスにおけるこの発光過程の外部量子効率 $\sim 0.76$  (内部量子効率 $\sim 0.79$ )、同様の条件で測定した (La, Tb, Ce) $\text{PO}_4$  実用蛍光体粉末の外部量子効率は $\sim 0.88$  であり、本研究で作製した蛍光ガラスは実用蛍光体の $\sim 85\%$ に及ぶ高い外部量子効率を示した。

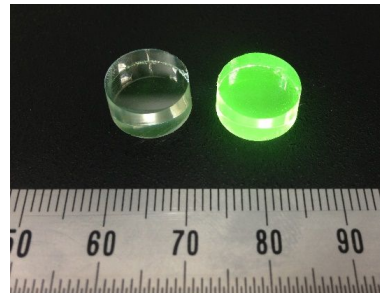


Fig. 5 明るい部屋で波長 290nm の紫外光励起下で撮影された (左)  $\text{TbPO}_4$  ナノ結晶化ガラスおよび (右) (Tb, Ce) $\text{PO}_4$  ナノ結晶化ガラスの発光の写真。

波長 280-320nm の UVB 光のうち、波長 310nm 付近の光は乾癬などの皮膚疾患の治療効果が高い。特に、波長 310nm 付近の幅の狭いスペクトルをもち、かつ日焼けを起こしやすい波長 300nm 以下の深紫外光を含まない UVB 光は狭帯域 UVB 光とよばれ、皮膚疾患の治療光源として注目されている。 $\text{Gd}^{3+}$  イオンからの波長 311-314nm の光は狭帯域 UVB 光として有用であり、各種蛍光体が開発されている。(La, Gd, Pr) $\text{PO}_4$  は高効率な狭帯域 UVB 蛍光体のひとつであり、 $\text{Pr}^{3+}$  イオンの波長 $\sim 240$ nm 以下の 4f-5d 遷移が  $\text{Gd}^{3+}$  イオンの増感剤としてはたらく。一方、紫外吸収端が $\sim 8\text{eV}$  ( $\sim 155\text{nm}$ ) であるシリカガラスは、 $\text{Gd}^{3+}$  の発光波長域および  $\text{Pr}^{3+}$  イオンの光吸収波長域で透明であり、このような紫外蛍光体のホストとして適している。このような背景のもと本研究で作製した (Gd, Pr) $\text{PO}_4$  ナノ結晶化ガラスは、230nm 励起時に  $\text{Gd}^{3+}$  イオンの発光の内部量子効率 $\sim 0.81$ 、外部量子効率 $\sim 0.75$  の高効率な狭帯域 UVB 蛍光体となることが分かった (Fig. 6)。

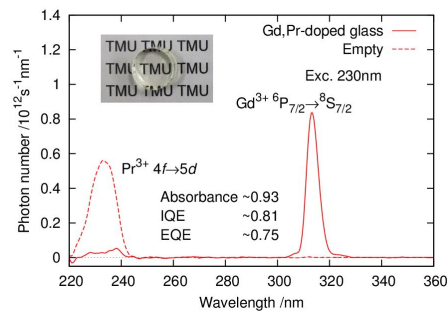


Fig. 6  $\text{Gd}_{0.9}\text{Pr}_{0.1}\text{PO}_4$  ナノ結晶化ガラスの写真と波長 230nm で励起下での発光スペクトル。

粉末蛍光体は、発光イオンと増感イオンの濃度が高すぎると一般に発光効率が低下するため、 $\text{La}^{3+}$  イオンや  $\text{Y}^{3+}$  イオンのような希釈剤を添加し、発光効率の低下を防いでいる。一方、本研究で得られた (Tb, Ce) $\text{PO}_4$ 、(Gd, Pr) $\text{PO}_4$  ナノ結晶化ガラスのいずれも、希釈イオンを添加せずとも高い発光効率を示した。両者とも、励起状態の回遊がナノ結晶中に制限されており、かつナノ結晶中に消光中心が少ないため、濃度消光、すなわち希土類イオン間のエネルギー移動とそれに引き続いた消光中心での非輻射失活が起こりに

くいと示唆される。本研究で得られた  $\text{REPO}_4$  結晶化ガラスは、励起状態の回遊を制限せずに希土類イオンを近接させることができるため、エネルギー移動を利用した発光デバイスの開発に有用である。

### (3) 希土類-アルミニウム共ドープシリカガラスにおける希土類とアルミニウムの近接とクラスタ化

アルミニウムもシリカガラスへの希土類イオンの溶解を促進する元素として知られているが、リンとは異なり、希土類イオンとの相互作用は弱いとされてきた。一方、無共溶媒液相法では、乾燥・焼成の容易な多孔質ゲルを作製する際に中和を行うが、強酸性のアルミニウム塩は中和し難いことが希土類-アルミニウム共ドープシリカガラスでのアルミニウム高濃度化の妨げになっていた。

本研究では、アルミニウム塩として酸性度の低い乳酸アルミニウム、塩基として従来用いていた酢酸アンモニウム ( $\text{pKa}=4.8$ ) より中性に近い  $\text{pKa}$  をもつイミダゾール ( $\text{pKa}=7.0$ ) を用いることで、前駆体溶液中の  $\text{Nd}/\text{Si}$  モル比 0.01、 $\text{Al}/\text{Nd}$  モル比 ( $z_{\text{Al}}/z_{\text{Nd}}$ ) 2.5 のガラスが作製できた (Fig. 7)。Fig. 8 に 3 パルス常磁性スピン共鳴測定から求められた  $\text{Nd}^{3+}$  イオンに配位した  $^{29}\text{SiO}_4$ 、 $^{27}\text{AlO}_4$ 、 $^{27}\text{AlO}_6$  ユニットの数を示す。 $\text{Al}/\text{Nd}$  比にかかわらず、1 個の  $\text{Nd}^{3+}$  イオンに対して ~2 個の  $\text{AlO}_x$  ( $x=4, 6$ ) ユニットの配位していることが明らかとなった。この値は  $\text{Al}$  の均一分布を仮定した値 (~0.08-0.25) や気相法で合成されたガラスでの値 (~0.3) に比べてはるかに大きく、液相合成法で作製されたガラスでは希土類イオンにアルミニウムが選択配位しやすいことが示唆される。この結果、一般に  $\text{Al}/\text{RE}$  比が 10 以上で合成が行われる気相合成法に比べて小さい  $\text{Al}/\text{Nd}$  比でも透明なガラスが得られたと考えられる。また、 $z_{\text{Al}}/z_{\text{Nd}}$  値が 1 以下の領域では、上記の配位数を実現するため、複数の  $\text{Nd}^{3+}$  イオンおよび  $\text{AlO}_x$  ユニットのクラスタ化している可能性が示唆された。このように、熔融状態を経ずにガラスが合成できる液相合成法は、光活性中心の局所構造制御に有用であると考えられる。

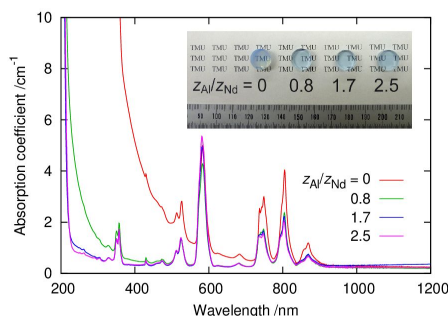


Fig. 7 Nd-Al 共ドープシリカガラスの光吸収スペクトル。 $z_{\text{Al}}/z_{\text{Nd}}$  は前駆体溶液中の  $\text{Al}/\text{Nd}$  のモル比を示す。

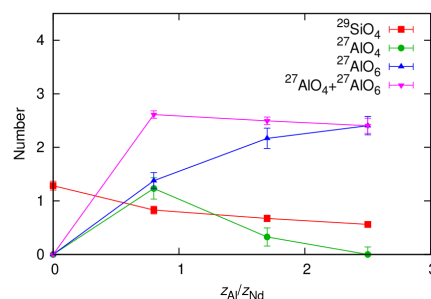


Fig. 8 各  $\text{Nd}^{3+}$  イオンに配位した  $^{29}\text{SiO}_4$ 、 $^{27}\text{AlO}_4$ 、 $^{27}\text{AlO}_6$  ユニットの数の  $z_{\text{Al}}/z_{\text{Nd}}$  値依存性。

### (4) 無共溶媒法によるポリシルセスキオキサンを前駆体とした有機-無機ハイブリッド透明固体の開発

1 個の  $\text{Si}$  につき最大 3 本の  $\text{Si}-\text{O}$  架橋を形成可能なシルセスキオキサン (SQ) は、最大 2 本の  $\text{Si}-\text{O}$  架橋を有するシリコンに比べて柔軟性に乏しく、ゲル化しやすい。SQ 高分子であるポリシルセスキオキサン (PSQ) は 3 官能シランを原料として合成できるが、ゲル化を避けて液体や緻密体を合成するには、多くの場合、合成手順が煩雑、溶媒をはじめとする試薬の使用量が多いという課題があった。

本研究者は、(1) - (3) で示したように 4 官能シランからのシリカゲルの無共溶媒液相合成法を開発してきたが、この手法を 3 官能シランに適用し、ケイ素源 (シラン化合物) と水という必須原料と少量の酸触媒のみから、共溶媒等の試薬を使用せずに各種 PSQ を合成できること、一部の PSQ は液体となることを見出した。これらの PSQ を熱処理して得た PSQ 固体の写真と光吸収スペクトルを Fig. 9 に示す。紫外域に光吸収を示さないエチル基で修飾された PSQ を熱硬化させることで紫外吸収端が ~210nm の深紫外透明 PSQ 固体が得られた。また、フェニル基で修飾された PSQ 固体は熱可塑性を示した。熱解離しやすいフェニル基同士の  $\pi-\pi$  相互作用が凝集力に寄与しているためであると推察される。

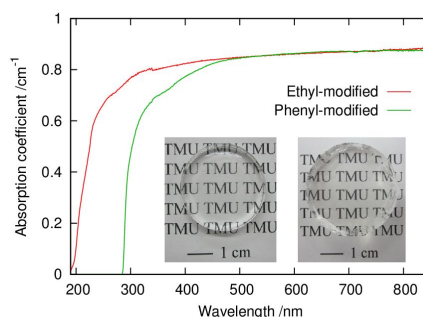


Fig. 9 (左)エチル基および(右)フェニル基修飾 PSQ から得られた透明固体の写真と光透過スペクトル。

有機官能基がスルファニルプロピル基である 3 官能シランからは SH 基修飾 PSQ 液体が得られた。PSQ の SH 基と多官能ビニル化合物との間で光チオール-エン反応を進行させ、

有機-無機ハイブリッドを作製することができた。ビニル化合物としてイソシアヌル酸トリアリル(TAIC)を用いた合成は既報があるが、SH基よりも吸収端が短波長域にあるリン酸トリアリル(TAP)をビニル化合物として用いることで、紫外透明性に優れた含硫黄有機-無機ハイブリッドを作製できることが示された(Fig. 10)。得られたPSQ-TAICおよびPSQ-TAPハイブリッドの波長589nmにおける屈折率はそれぞれ~1.556、~1.531であった。

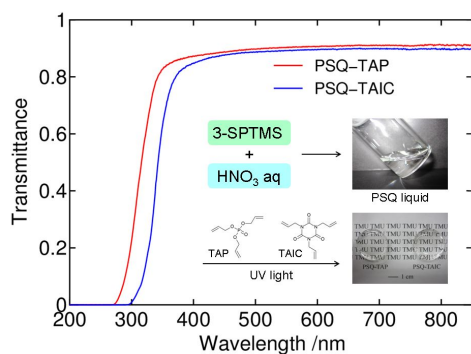


Fig. 10 SH 基含有 PSQ 液体とイソシアヌル酸トリアリル(TAIC)またはリン酸トリアリル(TAP)を光反応させて合成された含硫黄有機-無機ハイブリッドの光透過スペクトルと写真、および PSQ 液体の写真と反応の概略図。

#### (5) ポシシルセスキオキサン液体の合成

有機官能基がプロピル基と 3-スルファニルプロピル基である PSQ を用いて PSQ 液体が得られる合成条件と得られた PSQ の物性の関係を調べた。原料混合後に熟成過程を経ることによって得られる PSQ の粘度が~1桁低下すること、熟成温度を上げると PSQ の粘度が低下することが分かった(Fig. 11)。80℃ 熟成後の PSQ の粘度は 30℃ で  $4\text{--}5 \times 10^3$  mPa s であった。また、これらの PSQ 液体は SiOH 基を多量に含んでいるにもかかわらず、熟成によって粘度の長期安定性が著しく向上し、2ヶ月後の粘度上昇率が~25%以下まで低下した。ゲル浸透クロマトグラフィー測定より、熟成によって分子量分布が狭くなり、分布の長期安定性も向上することが確かめられた(Fig. 12)。熟成によって、SiOH 基同士が重縮合しにくい構造の PSQ が得られたことが示唆される。これらの結果より、本研究で導入された熟成過程が、低粘度で長期安定性に優れた PSQ 液体の合成に役立つことが示された。

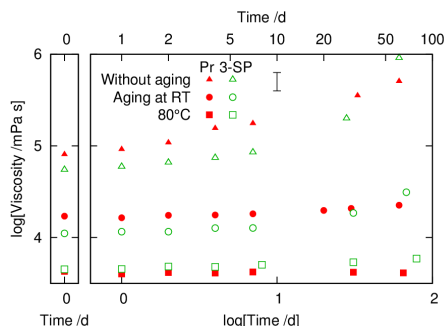


Fig. 11 プロピル基および 3-スルファニルプロ

ピル基修飾 PSQ 液体の粘度(30℃ で測定)の熟成条件依存性と室温保存による経時変化。

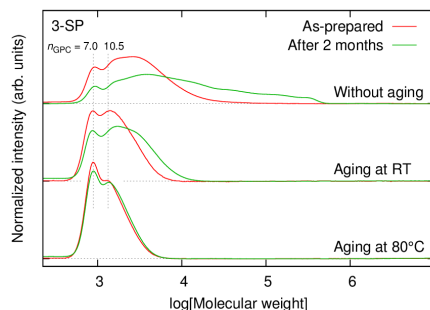


Fig. 12 ゲル浸透クロマトグラフィーで測定されたプロピル基および 3-スルファニルプロピル基修飾 PSQ 液体の分子量分布の熟成条件依存性と室温保存による経時変化。

#### 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)

堀原 浩一, 光機能性シリカガラス前駆体用マクロ多孔質シリカゲルのゾル-ゲル合成, NEW GLASS, 31, 7-11 (2016), 査読無, <http://www.newglass.jp/mag/TITL/maghtml/117.html>

A. Sakuragi, Y. Igarashi, K. Kajihara, K. Kanamura, Synthesis of silanol-rich long-life polysilsesquioxane liquids by cosolvent-free hydrolytic polycondensation of organotrimethoxysilanes followed by aging, Dalton Trans. 45, 3151-3157 (2016), 査読有, DOI: 10.1039/c5dt04611d

S. Yamaguchi, K. Moriyama, K. Kajihara, K. Kanamura, Deep-ultraviolet transparent monolithic sol-gel derived silica-REPO<sub>4</sub> (RE = Y, La-Lu except Pm) glass-ceramics: characterization of crystal structure and ultraviolet absorption edge, and application to narrow-band UVB phosphors, J. Mater. Chem. C 3, 9894-9901 (2015), 査読有, DOI: 10.1039/c5tc01672j

F. Funabiki, K. Kajihara, K. Kaneko, K. Kanamura, H. Hosono, Characteristic coordination structure around Nd ions in sol-gel-derived Nd-Al-codoped silica glasses, J. Chem. Phys. B, 118, 8792-8797 (2014), 査読有, DOI: 10.1021/jp501264h

K. Kajihara, S. Yamaguchi, K. Kaneko, K. Kanamura, Highly transparent, bright green, sol-gel-derived monolithic silica-(Tb,Ce)PO<sub>4</sub> glass-ceramic phosphors, RSC Adv. 4, 26692-26696 (2014), 査読有, DOI: 10.1039/c4ra03559c

K. Suzuki, K. Kajihara, K. Kanamura, Cosolvent-free sol-gel synthesis and

optical characterization of silica glasses containing LaF<sub>3</sub> and (La,Er)F<sub>3</sub> nanocrystals, Bull. Chem. Soc. Jpn. 87, 765-772 (2014) (BCSJ Award Article), 査読有, DOI: 10.1246/bcsj.20140088  
Y. Igarashi, K. Kajihara, K. Kanamura, Thiol-containing polysilsesquioxane liquid and photocurable sulfur-containing transparent organic-inorganic hybrid monoliths obtained via cosolvent-free hydrolytic polycondensation, Bull. Chem. Soc. Jpn. 86, 880-883 (2013), 査読有, DOI: 10.1246/bcsj.20130053  
K. Kajihara, Recent advances in sol-gel synthesis of monolithic silica and silica-based glasses, J. Asian Ceram. Soc. 1, 121-133 (2013), 査読有, DOI: 10.1016/j.jascr.2013.04.002  
K. Kaneko, K. Kajihara, K. Kanamura, Cosolvent-free sol-gel synthesis of rare-earth and aluminum codoped monolithic silica glasses, J. Ceram. Soc. Jpn. 121, 299-302 (2013), 査読有, DOI: 10.2109/jcersj2.121.299  
梶原 浩一, 相分離を伴う無共溶媒ゾル-ゲル法による希土類イオン高濃度ドーピングシリカガラスの合成, 化学工業 63, 368-372 (2012), 査読無, <http://www.ko-sha.co.jp/2012contentskagaku.htm>  
K. Kajihara, A. Sakuragi, Y. Igarashi, K. Kanamura, Synthesis of monolithic deep-ultraviolet-transparent polysilsesquioxane glasses from organotrimethoxysilane-water binary system, RSC Adv. 2, 8946-8948 (2012), 査読有, DOI: 10.1039/c2ra21377j

〔学会発表〕(計 29 件)

K. Kajihara, S. Yamaguchi, K. Kanamura, Cosolvent-free sol-gel synthesis of monolithic silica glasses and highly-transparent silica - REPO<sub>4</sub> glass-ceramics, 11th International Symposium on SiO<sub>2</sub>, Advanced Dielectrics and Related Devices (Extended oral presentation), 2016年6月13日, Nice(France)  
K. Kajihara, S. Yamaguchi, K. Kaneko, K. Kanamura, Cosolvent-free synthesis of monolithic silica glasses and their application to transparent glass-ceramic phosphors, The 18th International Sol-Gel Conference, 2015年9月7日, メルパルク京都(京都府京都市)

梶原 浩一, 無共溶媒ゾル-ゲル法によるシリカ系材料の開発: 光機能性シリカガラスとポリシルセスキオキサン, 第31回無機材料に関する最近の研究発表

会 - 材料研究に新しい風を - (日本板硝子材料工学助成会)(依頼講演), 2014年1月27日, 東海大学校友会館(東京都千代田区)

〔図書〕(計 1 件)

梶原 浩一, モノリス成形; シリカガラスを例として, ゾル-ゲル法の最新応用と展望, 新材料・新素材シリーズ, 野上正行(編), シーエムシー出版, 2014, 95-106

〔産業財産権〕

出願状況(計 3 件)

名称: 蛍光ガラス  
発明者: 梶原 浩一、山口 菜、森山 健治、金村 聖志  
権利者: 首都大学東京  
種類: 特許  
番号: 特願 2015-114248  
出願年月日: 2013年6月4日  
国内外の別: 国内

名称: ポリシルセスキオキサン液体及びポリシルセスキオキサンガラスならびにその製造方法  
発明者: 梶原 浩一、櫻木 新、五十嵐 雄太、金村 聖志  
権利者: 首都大学東京  
種類: 特許  
番号: 特願 2013-024792  
出願年月日: 2013年2月12日  
国内外の別: 国内

名称: 含フッ素基修飾ポリシルセスキオキサン液体、含フッ素基修飾ポリシルセスキオキサンガラス及びこれらの製造方法  
発明者: 梶原 浩一、福田 祐子、櫻木 新、金村 聖志  
権利者: 首都大学東京  
種類: 特許  
番号: 特願 2013-023079  
出願年月日: 2013年2月8日  
国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ  
<http://www.comp.tmu.ac.jp/k-kaji/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者  
梶原 浩一 (KAJIHARA KOICHI)  
首都大学東京・都市環境科学研究科・准教授  
研究者番号: 90293927

(3) 連携研究者  
金村 聖志 (KANAMURA KIYOSHI)  
首都大学東京・都市環境科学研究科・教授  
研究者番号: 30169552