

平成 21 年 5 月 28 日現在

研究種目：特別研究促進費  
 研究期間：2004～2008  
 課題番号：20900135  
 研究課題名（和文） 希土類含有層状酸化物の静電自己組織的構築  
 研究課題名（英文） Electrostatic Self-assembly Fabrication of Layered Oxides with Rare-Earth  
 研究代表者  
 松本 泰道（MATSUMOTO YASUMICHI）  
 熊本大学・大学院自然科学研究科・教授  
 研究者番号：80114172

研究成果の概要:金属酸化物ナノシートを用いて希土類イオンが層間にインターカレートした層状物質や希土類イオンが格子内に入ったナノシートを作製し、これらがナノシートのバンドギャップ光励起から希土類イオンへのエネルギー移動に基づいた強い発光を示すことを発見した。さらに層間の希土類イオンの場合、それが水和している水分子によって発光が促進されることの発見や希土類イオンのナノシート光電気化学的反應による発光の制御に成功した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2004 年度	7,500,000	0	7,500,000
2005 年度	4,700,000	0	4,700,000
2006 年度	8,200,000	0	8,200,000
2007 年度	4,900,000	0	4,900,000
2008 年度	5,200,000	0	5,200,000
総計	30,500,000	0	30,500,000

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：希土類、発光、ナノシート、自己組織、層状酸化物、チタン酸化物、ニオブ酸化物、ペロブスカイト

## 1. 研究開始当初の背景

層状酸化物は、ホスト層とゲストイオン・分子からなる超格子構造を有している。層状酸化物の最も興味ある点は、ホストの機能とゲストの機能を組み合わせることにより、全く予想もしない機能が得られる事である。優れた水分解光触媒作用、強誘電性、超伝導性を示す材料の多くは層状酸化物であることが多く、また、これらの特性はゲストイオン・分子により、劇的に変化することが知られている。インターカレーション反応は主にイオン交換反応により行われるが、特別な層

構造の層状物質や大きなイオン・分子ではイオン交換反応は生じない。このため、ホストとゲストの組み合わせを自在にコントロールできる技術の開発は、新規層状酸化物創製の要となる。特に、希土類イオンを含む層状酸化物創製におけるホスト・ゲスト制御は、希土類の 4f 電子に起因する特異な物性と他の元素の物性と組み合わせることができると、希土類含有材料の高次機能化にとって期待される技術である。

## 2. 研究の目的

先に記述した技術を実現するための形態制御手法として、層状酸化物をアミン系界面活性剤を含む水溶液中で剥離して作製したホスト層 1 枚からなるナノシート(マイナス電荷を持つ)と、層間にインターカレートしたいカチオン(プラス電荷を持つ)とを主に pH を調整しながら混合するだけで新しい層状酸化物を次々に作製できる静電自己組織的析出 (Electrostatic Self-assembly Deposition, ESD)法がある。ナノシートから層状酸化物を再構築する手法としては、他に Layer-by-layer (LBL) 法もあり、例えば基板をナノシート溶液とカチオン性化学種を含む溶液に交互に浸漬させることで、積層数を制御しながら表面に層状酸化物薄膜を形成することができる。本研究では、これらのナノシートを用いた 2 種類のソフト溶液プロセスより、多種類の目的とする希土類含有層状酸化物を作製し、新規な光機能性材料の創製を目指した。

### 3. 研究の方法

用いるナノシートは、出発材料となる層状物質をセラミックスの焼成方法で作製し、アミン系水溶液中でそのホスト層を剥離し、ナノシートとした。ナノシートとしては、Ti, Nb, Ta 系酸化物半導体ナノシートを用いた。これらは全て溶液中でマイナス電荷を帯びており、希土類イオンと静電的自己組織化を起こすため、ESD 法や LBL 法により希土類がインターカレートした物質を作製し、その発光特性を測定した。また、層内に希土類イオンを含むペロプスカイト型酸化物ナノシートも用いた。

### 4. 研究成果

(1) 静電自己組織的析出 (ESD) 法による希土類含有層状酸化物の作製

層状酸化物のホスト層を剥離することにより作製できる酸化物ナノシートは厚さ約 1nm、四方が数百 nm ~ 数千 nm の形状を有する二次元単結晶であり、よく知られているものとして酸化チタンナノシートや酸化ニオブナノシートがある。Fig.1(a)、1(b)に示す AFM 像は、層状チタン酸セシウム及び、層状ニオブ酸カリウムの剥離により得られたナノシートである。これらのナノシートはコロイド溶液として得られ、ナノシート自身は溶液中でマイナス電荷を帯びて分散している。ESD 法とは、電荷を持ったナノシートとその逆電荷をもった化学種との静電的相互作用によって層状物質を析出させる手法であり、ナノシート溶液と希土類含有の水溶液を室温で

混合するだけで、瞬時に希土類イオンが層間インターカレートされた希土類含有層状酸化物を得ることができた[Fig.1(c)]。この反応において、層間にインターカレートされるカチオン種の量はナノシートの電荷に依存し、層状チタン酸セシウムの剥離により得られる酸化チタンナノシート ( $[\text{Ti}_{1.81}\text{O}_4\text{-sheet}]^{-0.76}$ ) と  $\text{Eu}^{3+}$  含有溶液との反応では、 $\text{Eu}_x\text{Ti}_{1.81}\text{O}_4$  ( $x = 0.25\text{-}0.30$ ) の組成の析出物が得られ、ナノシートの電荷を補償する  $\text{Eu}^{3+}$  の理論量 ( $x = 0.25$ ) とほぼ等しい量の  $\text{Eu}^{3+}$  をナノシート層間にインターカレートす

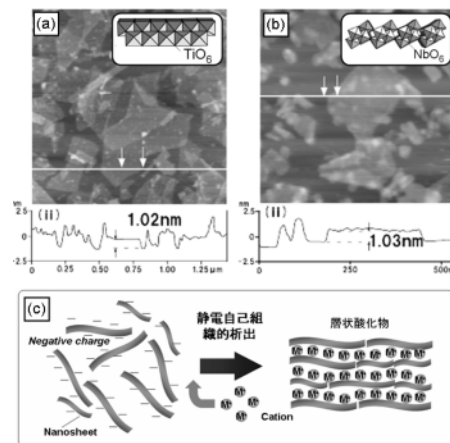


Fig. 1 ナノシートの AFM 像; (a) 酸化チタンナノシート、(b) 酸化ニオブナノシート、(c) ESD 法のモデル図

ることがわかった。

Fig.2 は得られた層状物質の XRD パターンであり、層間隔よりインターカレートされた  $\text{Eu}^{3+}$  は水和した状態で存在していることがわかった。

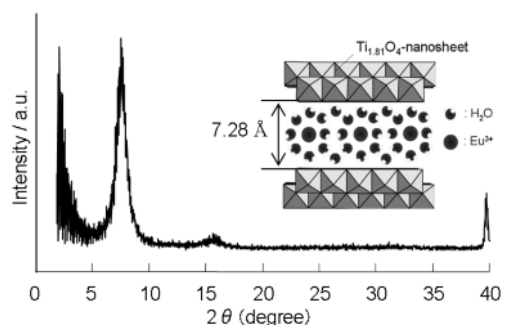


Fig. 2 ESD 法で作製した  $\text{Eu}^{3+}$ /酸化チタンナノシート層状酸化物の XRD パターン

(2) 希土類含有層状酸化物の特異なフォトルミネッセンス特性

$\text{Eu}^{3+}$  発光の湿度依存性とホールバーニング  $\text{Eu}^{3+}$ /酸化チタンナノシートからなる層状酸化物は、Fig.2 に示す構造であり、ESD 法によって作製できる。この層状酸化物に酸化

チタンナノシートのバンドギャップエネルギー以上の紫外線を照射すると、酸化チタンナノシートから層間  $\text{Eu}^{3+}$  へのエネルギー移動発光に基づく、 $\text{Eu}^{3+}$  の赤色発光が観察される。一般的に  $\text{Eu}^{3+}$  の発光は  $\text{Eu}^{3+}$  の周囲に水分子が存在すると、その水分子の分子振動等によって励起エネルギーが緩和され、 $\text{Eu}^{3+}$  の発光強度が低下する。しかしながら、この層状酸化物の場合、 $\text{Eu}^{3+}$  の発光は層間水分子によって促進され、逆に層間水分子がなくなるとその発光強度は低下する。発光現象に層間水が強く関与していることは Fig. 3 に示したように、湿度の上昇とともに発光強度が上昇していることから明らかである。この場合、湿度の上昇により平衡関係にある層間水の量が増加し、発光が促進するのである。

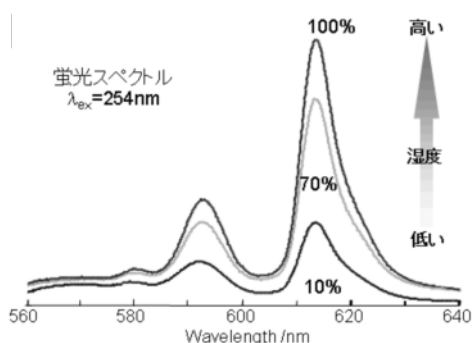


Fig. 3  $\text{Eu}^{3+}$ /酸化チタンナノシートのフォトルミネッセンススペクトル

Layer-by-layer 法による希土類含有 Ti・Nb 酸層状酸化物薄膜の作製

ナノシートと希土類イオンを LBL 法で交互に積層することで人工超格子膜の作製を行った。この手法では、従来の層状酸化物の作製方法では合成が難しい層状酸化物薄膜を作製することができた。LBL 法で作製した  $[\text{Ln}/\text{ナノシート}]_1$  の発光特性を評価すると、 $\text{Eu}^{3+}$  発光は  $\text{Ti}_{1.81}\text{O}_4$  の場合に最も強く、 $\text{Tb}^{3+}$  発光は  $\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  の場合に最も強いことが明らかとなった。これらのナノシートを交互積層した  $[\text{Ti}_{1.81}\text{O}_4/\text{Eu}^{3+}/\text{Ti}_{1.81}\text{O}_4/\text{Tb}^{3+}/\text{Nb}_6\text{O}_{17}/\text{Tb}^{3+}/\text{Nb}_6\text{O}_{17}/\text{Eu}^{3+}]_n$  膜 ( $n=3$ ) の AFM 像を Fig. 4 に示す。

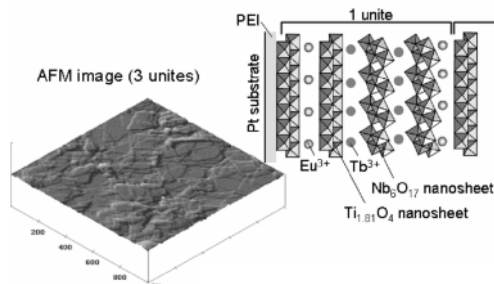


Fig. 4 LBL 法で作製した希土類含有 Ti・Nb 層状酸化物薄膜の AFM 像とモデル構造

LBL プロセスによりナノシートが基板表面に

積層されていることがわかる。作製した膜の  $\text{Eu}^{3+}$  と  $\text{Tb}^{3+}$  の発光強度も LBL プロセスとともに増加した。このように、LBL 法を駆使することで種々の希土類の機能性を凝集した多機能な薄膜の作製が可能であることを示すことができた。

光電気化学フォトルミネッセンス特性

希土類イオン/酸化物ナノシート電極の電極電位を変化させると、光電気化学的にナノシート層間の希土類イオンの発光を制御できた。希土類イオン/酸化物ナノシート電極としては、LBL 法より酸化チタンナノシート/ $\text{Eu}^{3+}$ /酸化チタンナノシート層が形成されたポロンドープダイヤモンド電極 (TiO/Eu 電極) を用いた。TiO/Eu 電極の発光については、 $\text{K}_2\text{SO}_4$  水溶液液中にサンプル電極をいれ、その電位を変化させながらフォトルミネッセンス測定を行なった。紫外光照射下における TiO/Eu 電極の発光と印加電位との関係を Fig. 5(a) に示す。 $\text{Eu}^{3+}$  の赤色発光 (614nm、 $^5\text{D}_0\text{-}^7\text{F}_2$ ) をモニターすると、-1.2 V 以上の電位では赤色発光が観察され、-1.2V 以下の電位では赤色発光は観察されなかった。このように、TiO/Eu 電極の発光は電極電位を制御することにより容易に制御 (ON/OFF) することができる。アノード電位における TiO/Eu の励起スペクトルは、Fig. 5(b) に示すように、250-350nm の領域にブロードなピークを示した。これらは、ナノシートのバンドギャップ励起に相当している。すなわち、ナノシートのバンドギャップ励起が起こり、そのエネルギーがインターカレートされた希土類イオンに移動し、 $\text{Eu}^{3+}$  の特徴的な発光が得られる。カソード電位では希土類イオンの発光は観察されないが、これは UV 照射下においてナノシートの伝導帯に生じた電子によって  $\text{Eu}^{2+}$  の還元状態が生成し、このイオンが発光しないことによる。発光が ON/OFF する電位は酸化チタンナノシートのフラットバンド電位に相当している。

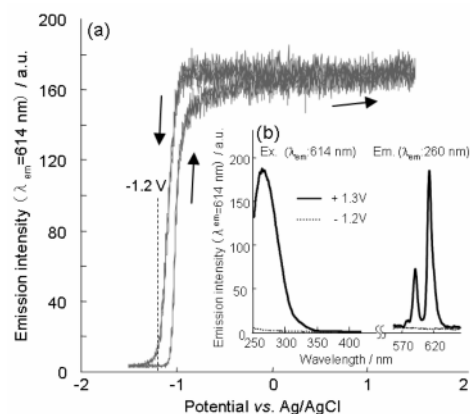


Fig. 5 (a)  $\text{Eu}^{3+}$ /酸化チタンナノシートの発光の印加電位依存性、(b) アノード・カソード電位におけるフォトルミネッセンススペクトル

このような発光の電位変化は以下のように考えることができる。カソード電位(フラットバンド電位よりも負電位)の場合、ナノシートのバンドギャップ以上のエネルギーを持つ UV 光照射下でナノシートの伝導帯に生成した電子はインターカレートされている  $\text{Eu}^{3+}$  イオンに移動し、 $\text{Eu}^{3+}$  は発光を示さない  $\text{Eu}^{2+}$  に還元させられる。アノード電位(フラットバンド電位よりも負電位)の場合、UV 光照射下でナノシートの価電子帯に生成した正孔が  $\text{Eu}^{2+}$  を  $\text{Eu}^{3+}$  に酸化させる。その結果、ナノシートから  $\text{Eu}^{3+}$  へのエネルギー移動に基づく  $\text{Ln}^{3+}$  の発光が得られる。また、TiO/Eu 電極に UV 光照射下で  $-1.2\text{V} \sim +1.2\text{V}$  のパルス電位を印加すると、パルスに応じて  $\text{Eu}^{3+}$  の赤色発光を ON/OFF させることができた。

(3) 赤・緑・青に発光するナノシートの合成  
ナノシートから再構築された希土類含有層状酸化物の発光特性に関する研究は主に、層間の希土類イオンに関する報告が殆どであり、ホスト層そのもの(ナノシート)を光らせる研究は殆ど報告がなかった。そこで本研究では、様々な希土類含有層状酸化物を剥離し、赤・緑・青に発光ナノシートの合成を試みた。その結果、合成したナノシートの中で  $\text{Gd}_{1.4}\text{Eu}_{0.6}\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  ナノシート(Eu-GdTIO ナノシート)及び、 $\text{La}_{0.7}\text{Tb}_{0.3}\text{Ta}_2\text{O}_7$  ナノシート(Tb-LaTaO ナノシート)溶液がそれぞれ最も強い  $\text{Eu}^{3+}$  の赤色発光及び  $\text{Tb}^{3+}$  の緑色発光を示した。また、本研究の過程で希土類イオンは含まないが、青色発光が  $\text{Sr}_{(1-x)}\text{Bi}_x\text{Ta}_2\text{O}_7$  ナノシート(SBTO ナノシート)から得られた。Fig.6 に合成した Eu-GdTIO, Tb-LaTaO, SBTO ナノシートの AFM 像とそのモデル図を示す。

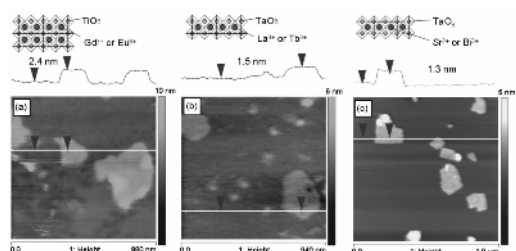


Fig. 6 発光ナノシートの AFM 像とナノシートのモデル構造; (a) Eu-GdTIO-nanosheet、(b) Tb-LaTaO-nanosheet、(c) SBTO-nanosheet

剥離したナノシートは、ダブルもしくはトリプルペロブスカイト構造を有している。AFM 像より見積もられたナノシートの厚さは、理論的な 1 枚のナノシートの厚さよりも  $0.4\text{-}0.8\text{nm}$  程度厚くなった。一般的に AFM 像より見積もられたナノシートの厚さは、吸着

分子の影響を含んでいるため、理論値よりも  $0.4\text{-}1.0\text{nm}$  程度厚くなる傾向がある。したがって、合成したナノシートはホスト層 1 枚が完全に剥離したシートであること判断した。Fig.7 に合成した Eu-GdTIO ナノシート及び、Tb-LaTaO ナノシート溶液の PL スペクトルを示す、 $220\text{-}330\text{nm}$  の領域の励起スペクトルは TiO や TaO ネットワークのバンドギャップエネルギーがナノシート内部で  $\text{Eu}^{3+}$  や  $\text{Tb}^{3+}$  にエネルギー移動することに起因すると考えられる。これらの発光ナノシートの相対発光量子効率率は  $1\text{-}3\%$  であった。その他、ナノシート溶液に磁場を印加しながら PL 測定を行なうと、励起光と磁場方向が垂直のときは希土類の発光強度が強くなり、平行のときは弱くなった。これは、印加磁場に対してナノシートが配向しているためと考えられる。

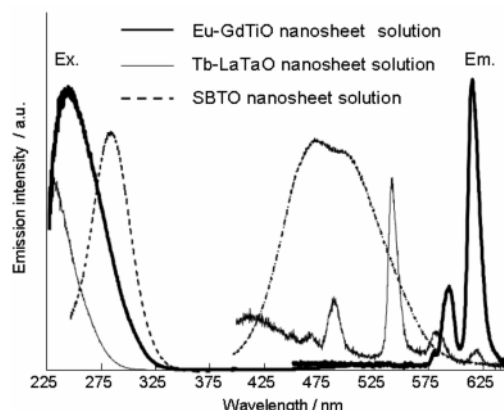


Fig. 7 発光ナノシート溶液のフォトルミネッセンススペクトル

## 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 14 件)

Shintaro Ida, Chikako Ogata, and Yasumichi Matsumoto, "Synthesis and photoluminescence properties of layered oxides intercalated with  $\text{Eu}^{3+}$  ions by electrostatic self-assembly method using oxide nanosheets", IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 1 巻、012014 番、2009 年、査読有り

Chikako Ogata, Shintaro Ida, and Yasumichi Matsumoto, "Synthesis and luminescence properties of nanosheets derived from layered perovskite  $\text{K}_2\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  and  $\text{RbLa}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Ta}_2\text{O}_7$ ", IOP Conference Series: Materials Science

and Engineering: IUMRS-ICA 2008 SYMPOSIUM 'AA. RARE-EARTH RELATED MATERIAL PROCESSING AND FUNCTIONS' 9-13 December 2008, Nagoya, Japan, 1巻、012004番、2009年、査読有り  
Shintaro Ida, Chikako Ogata, and Yasumichi Matsumoto, “pH Dependence of the Photoluminescence of  $\text{Eu}^{3+}$ -Intercalated Layered Titanium Oxide”, *Journal of Physical Chemistry C*, 113巻、5号、1896-1900頁、2009年、査読有り

伊田進太郎、松本泰道、「静電自己組織的析出法によるナノハイブリッド型層状酸化物の創製とその機能」、『*Electrochemistry(電気化学および工業物理化学)*』、76巻、9号、687-691頁、2008年、査読有り

Shintaro Ida (以下5名、6番目), “Photoluminescence of Perovskite Nanosheets Prepared by Exfoliation of Layered Oxides,  $\text{K}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ,  $\text{KLnNb}_2\text{O}_7$ , and  $\text{RbLnTa}_2\text{O}_7$  (Ln: Lanthanide Ion)”, *Journal of the American Chemical Society*, 130巻、22号、7052-7059頁、2008年、査読有り

Shintaro Ida (以下5名、6番目), “Dynamic Control of Photoluminescence for Self-assembled Nanosheet Films Intercalated with Lanthanide Ions by Using a Photoelectrochemical Reaction”, *Angewandte Chemie International Edition*, 47巻、13号、2480-2483頁、2008年、査読有り

Kazuyoshi Izawa, Shintaro Ida (以下5名、7番目), “A New Approach for the Synthesis of Layered Niobium Sulfide and Restacking Route of  $\text{NbS}_2$  Nanosheet”, *Journal of Solid State Chemistry*, 181巻、2号、319-324頁、2008年、査読有り

Shintaro Ida (以下6名、7番目), “Preparation of a Blue Luminescent Nanosheet Derived from Layered Perovskite  $\text{Bi}_2\text{SrTa}_2\text{O}_9$ ”, *Journal of the American Chemical Society*, 129巻、29号、8956-8957頁、2007年、査読有り

Shintaro Ida (以下6名、7番目), “Photoluminescence property of titanate layered oxide intercalated with  $\text{Tb}^{3+}$  ions by electrostatic self-assembly deposition method”, *Chemistry Letters*, 36巻、1号、158-159

頁、2007年、査読有り  
Shintaro Ida et al. (以下7名、8番目), “Photoluminescence Spectral Change in Layered Titanate Oxide Intercalated with Hydrated  $\text{Eu}^{3+}$ ”, *Journal of Physical Chemistry B*, 110巻、47号、23881-23887頁、2006年、査読有り

Shintaro Ida (以下6名、7番目), “Photoluminescence properties of the multilayer oxide films intercalated with rare earth ions by layer-by-layer technique”, *Chemical Communications*, 34号、3619-3621頁、2006年、査読有り

Kazuyoshi Izawa (以下6人、伊田4番目、鯉沼6番目、松本7番目), “Photoelectrochemical Oxidation of Methanol on Oxide Nanosheets”, *Journal of Physical Chemistry B*, 110巻、10号、4645-4650頁、2006年、査読有り

Ugur Unal (以下5名、松本2番目、鯉沼4番目), “Visible Light Photoelectrochemical Activity of  $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$  Intercalated with Photoactive Complexes by Electrostatic Self-assembly Deposition”, *Journal of Solid State Chemistry*, 179巻、1号、33-40頁、2006年、査読有り

Yasumichi Matsumoto (以下4名), “Synthesis and Photoluminescent Properties of Titanate Layered Oxides Intercalated with Lanthanide Cations by Electrostatic Self-Assembly Methods”, *Journal of Physical Chemistry B*, 109巻、26号、12748-12754頁、2005年、査読有り

[学会発表](計36件)

Chikako Ogata, “Synthesis and Luminescence Properties of Nanosheets Derived from Layered Perovskite  $\text{Ln}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ ”, The International Union of Materials Research Societies-International Conference in Asia (IUMRS-ICA 2008), 平成20年12月10日、愛知県名古屋市、名古屋国際会議場

伊田進太郎、「希土類含有ナノシートの作製とその評価」、第45回化学関連支部合同九州大会、平成20年7月5日、福岡県北九州市、北九州国際会議場

緒方盟子、「 $\text{Gd}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  ナノシートの作製とその評価」、第25回希土類討論会、平成20年5月29日、東京都江戸川区、タワー

ホール船堀

伊田進太郎、「光電気化学反応を用いた無機ナノシート層間のEu<sup>3+</sup>及びTb<sup>3+</sup>の発光制御」、第25回希土類討論会、平成20年5月29日、東京都江戸川区、タワーホール船堀

伊田進太郎、「光電気化学反応を用いた無機ナノシート・希土類イオン積層膜の発光制御」、電気化学会第75回大会、平成20年3月30日、山梨県甲府市、山梨大学 Chikako Ogata, “Synthesis and luminescence properties of nanosheets derived from layered perovskite Ln<sub>2-x</sub>Eu<sub>x</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>10</sub>”, The First International Student Conference on Advanced Science and Technologies (ICAST) Kumamoto 2008, 平成20年3月14日、熊本県熊本市、熊本大学

伊田進太郎、「希土類含有層状酸化物の静電自己組織的構築」、文部科学省科学研究費補助金平成16年度発足特定領域研究「希土類系物質のパノスコピック形態制御と高次機能設計」平成19年度希土類若手研究発表会、平成19年10月11日、福岡県福岡市、休暇村志賀島

緒方盟子、「希土類含有ナノシート薄膜の作製とその評価」、2007年電気化学秋季大会、平成19年9月19日、東京都目黒区、東京工業大学

緒方盟子、「希土類含有層状酸化物の発光特性に及ぼすpH効果」、第44回化学関連支部合同九州大会、平成19年7月7日、福岡県北九州市、北九州国際会議場

緒方盟子、「pHに依存するEu<sup>3+</sup>含有チタン層状酸化物の発光」、第24回希土類討論会、平成19年5月18日、福岡県福岡市、九州大学医学部百年講堂

伊田進太郎、「希土類含有ナノシートの合成とその発光特性」、第24回希土類討論会、平成19年5月18日、福岡県福岡市、九州大学医学部百年講堂

伊田進太郎、「静電自己組織反応を利用した希土類含有層状酸化物の合成とその発光特性」、2006年電気化学秋季大会、平成18年9月15日、京都府京田辺市、同志社大学 Shintaro Ida, “Synthesis and Photoluminescence Properties of Layered Oxides Intercalated with Rare-Earth Cations by Electrostatic Self-Assembly Methods”, 2006 The 10<sup>th</sup> International Symposium on Advanced Display Materials and Devices (ADMD 2006), 平成18年6月22日、熊本県熊本市、熊本大学

(この他、2006年度は国内学会発表6件、国際学会発表5件)

Ugur Unal, “Synthesis of Photoluminescent Titanate Layered Oxides Intercalated with Eu<sup>3+</sup> by Electrostatic Self-Assembly Methods”, 3<sup>rd</sup> International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT 2005) and International Union of Materials Research Societies - 9<sup>th</sup> International Conference on Advanced Materials (IUMRS-ICAM 2005) 合同大会、平成17年7月8日、Suntec Singapore International Convention and Exhibition Centre (SICEC), Singapore Yasumichi Matsumoto, “Synthesis and photoluminescent properties of titanate/rare earth complex layered oxide films by electrostatic self-assembly methods”, 24th Rare Earth Research Conference, 平成17年6月27日、Keystone, Colorado, U.S.A.

(この他、2005年度は国内学会発表4件、国際学会発表2件)

Yasumichi Matsumoto, “Layered Oxides Intercalated with Rare Earth Prepared by ESD Method”, Rare Earths '04 in Nara, Japan, 平成16年11月9日、奈良県奈良市、奈良県新公会堂

(この他、2004年度は国内学会発表3件)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

松本 泰道 (MATSUMOTO YASUMICHI)  
熊本大学・大学院自然科学研究科・教授  
研究者番号：80114172

### (2) 研究分担者 なし

### (3) 連携研究者

鯉沼 陸央 (KOINUMA MICHIO)  
熊本大学・大学院自然科学研究科・講師  
研究者番号：70284742  
伊田 進太郎 (IDA SHINTARO)  
熊本大学・大学院自然科学研究科・助教  
研究者番号：70404324