

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 2 日現在

機関番号：32410

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H03081

研究課題名(和文) 共スパッタ法と電析法による糖類分析用半コアシェルナノ粒子埋め込み炭素電極の開発

研究課題名(英文) Development of core-shell type nanoparticles embedded carbon electrodes fabricated by co-sputtering and electrodeposition.

研究代表者

丹羽 修 (Niwa, Osamu)

埼玉工業大学・先端科学研究所・教授

研究者番号：70392644

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、共スパッタ法と電析法を組合わせ、オリゴ糖などの分子量の大きな糖類に強い触媒的な酸化反応を行う半コアシェル構造の合金ナノ微粒子が埋め込まれたカーボン薄膜電極の開発を目的として研究を行った。パラジウム(Pd)とカーボン共スパッタすることで、得られたPdナノ粒子埋め込みカーボン薄膜のPd部分のみに、過電圧の差を利用してニッケル(Ni)層を選択的に形成することで、PdがNi層に覆われた半コアシェルナノ粒子を形成した。得られた粒子は、Ni単独のナノ粒子と比較し、表面水酸化物が酸化還元する速度が著しく向上し、オリゴ糖の酸化に関しても電流値が大幅に向上するなど、優れた電気化学触媒活性を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で実現したNi-Pd半コアシェルナノ粒子埋め込みカーボン薄膜電極は、研究期間内に実証したオリゴ糖の高感度な分析に役立つだけでなく、グルコースなどの酸化に対しても有効であり、酵素を使わない血糖センサ開発の基礎としても意義がある。また、この構造は、金属の組み合わせが多様であり、燃料電池分野などで、糖やアルコールなどを用いて高い触媒酸化特性を示す電極の開発手段として、学術的あるいは、社会や産業的にも意義があると考えられる。

研究成果の概要(英文)：In this study, we developed metal alloy nanoparticles with a half core-shell structure embedded in the carbon film by combining with co-sputtering and electrodeposition for highly electrocatalytic oxidation of large size sugars such as oligosaccharide. A carbon film embedded with Pd was fabricated by co-sputtering with carbon and Pd. Then Ni shell layer was electrodeposited only onto the Pd nanoparticles surface to form half core-shell structure by using overpotential difference between Pd and carbon surface. The obtained Ni-Pd nanoparticles embedded in the carbon film shows improved redox reaction of surface Ni hydroxide oxidation and reduction. The electrocatalytic oxidation of oligosaccharide was also improved by Ni-Pd nanoparticles compared with Ni nanoparticles electrodeposited on the carbon film.

研究分野：電気化学、分析化学、化学センサ、炭素材料

キーワード：電気化学 オリゴ糖類検出 金属ナノ粒子 半コアシェル構造 ヘテロダイマー 窒素化

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

1.1 糖類検出法の意義と従来検出法

糖は、栄養素となるだけでなく、蛋白修飾、生化学反応の分子認識など様々な役割を有する。そのため、食品中の単糖やオリゴ糖などの分離定量、膝など関節痛に効くとされるグルコサミンなどのアミノ化糖、バイオマスの分析、非代謝性糖診断マーカーの分析など糖類分析の応用範囲は広い。近年、オリゴ糖の腸内フローラを整える作用や乳糖果糖のインフルエンザウイルス感染抑制作用など様々な効果が報告されている。糖骨格は、光吸収が弱いため、糖の検出には質量分析の様な大型機器が使用される。一方、簡易な糖検出法として、屈折率、蛍光、電気化学などの方法が知られる。しかしながら、屈折率検出では感度が低い、蛍光検出では標識が必要などの課題がある。一方、糖は強アルカリ下で電気化学活性を有するため非標識高感度測定が可能である。市販電極では金(Au)電極が主に使用されている。更にニッケル(Ni)や銅(Cu)も高い触媒作用を示す。しかし、市販のAu電極では、糖測定の際に、電極表面へ吸着した糖酸化物を除去するため印加電位を多段階に変えるパルス法を行う必要があり、印加電位変化によるノイズ増加や装置が複雑になるなどの課題がある。

1.2 報告者らの研究の技術的背景

研究代表者らは、金属とカーボンを共スパッタすると、電極触媒活性の高い金属ナノ粒子が埋め込まれたカーボン薄膜電極を形成できることを報告した^{1, 2, 3}。また、本電極のハロゲンガスセンサへの実用化検討を企業と行い市販化の目安を得た。更に2016年度までの科研費により、カーボン薄膜にNiとCuの合金ナノ粒子を埋め込んだカーボン薄膜を開発し、腸機能診断マーカーである糖類の検出において、単体金属ナノ粒子に比較し、感度向上と高い安定性を実現した³。一方、本法で検出した糖は、単糖や2糖であり、より分子量の大きなオリゴ糖を効率良く酸化するには、触媒活性と感度を向上させる必要があるなどの課題も見出した。しかしながら、本法では、NiとCuが均一に分散した構造しか得られず、触媒活性が更に高いコアシェル構造を作製するのが難しい。ナノ粒子の殆どの部分がカーボンに覆われ、有効面積や絶対電流が小さいなどの課題があった。

2. 研究の目的

本研究では、共スパッタ法と電析法(メッキ)を組み合わせ、オリゴ糖などの分子量の大きな糖類に強い触媒的な酸化反応を行う半コアシェル構造の合金ナノ微粒子が埋め込まれたカーボン薄膜電極の開発を目的とする。具体的にはアンバランストマグネトロン(UBM)スパッタ法を用いて、金属とカーボンを共スパッタし、金属ナノ粒子が埋め込まれたカーボン薄膜を作製後、金属ナノ粒子とカーボン薄膜の過電圧の差を利用して、異種金属をナノ粒子上のみに析出させることで半コアシェル状構造を形成する。金属の組み合わせ等の最適化やカーボンへの異元素導入による触媒活性変化を、オリゴ糖など糖類を用いて評価、最適化する。その後、高速液体クロマトグラフィー検出器に応用して、検出限界等を把握し本電極の分析用電極材料としての有用性を実証する。

3. 研究の方法

3.1 電極作製

電極作製は、以下の手順にて行った。アンバランストマグネトロン(UBM)スパッタ装置を用いて金(Au)、銀(Ag)、パラジウム(Pd)の中で1種類の金属とカーボンを共スパッタした。その後、

Ni 等の異種金属を埋め込まれた金属ナノ粒子上のみに電析し、半コアシェル構造を作製する。その際に、ナノ粒子の密度とコアとシェルの金属の組合せの最適化、シェル金属の厚みと触媒活性の把握、カーボン薄膜へ窒素原子などの異元素導入を行って、ナノ粒子の電子状態制御を検討した。作製した膜の構造は、X線光電子分光(XPS)や透過型電子顕微鏡(TEM)などで解析した。

3.2 電極の電気化学的評価と糖類酸化特性

得られた薄膜電極の電極触媒活性を評価するために、まず、Ni電析Agナノ粒子埋め込みカーボン薄膜電極(Ni-AgNP/C)、Ni電析Auナノ粒子埋め込みカーボン薄膜電極(Ni-AuNP/C)、Ni電析Pdナノ粒子埋め込みカーボン薄膜電極(Ni-PdNP/C)の3種類の電極を作製した。これらの電極を強アルカリ水溶液(pH12~13)中でサイクリックボルタンメトリ(CV)測定を連続して行い、Ni表面への水酸基の導入を行った。また、水酸基が十分に導入された後、CV測定を電位掃引速度を変えて行い、Ni水酸化物が過酸化物に酸化され、また還元されて水酸化物にもどる反応(式1)を観測した。



更にアルコールやオリゴ糖(マルトペンタロース:G5)のアルカリ水溶液中での電気化学反応を観測し感度を比較した。

4. 研究成果

4.1 PdNP埋め込みカーボン薄膜上へのNi層の形成と構造評価

実験では、Ni-AgNP/C、Ni-AuNP/C、Ni-PdNP/Cの3種の異なる金属の組み合わせの電極を作製した。しかしながら、Ni-PdNP/Cの特性が優れていたため、以後、本電極について報告する。図1に電位を変えてPdNP埋め込みカーボン膜にNiNPを電析した場合と、カーボン薄膜に直接NiNPを電析した際に得られた膜のCVから評価したNi表面の水酸化物の酸化ピークの面積(電荷量)を示す。比較として、Pd薄膜に直接Niを電析した場合についても測定を行った。Pd薄膜では、一番過電圧が小さく、-0.7V(vs Ag/AgCl)の電析で既にNi水酸化物の酸化に伴う電流が観測されており過電圧が一番小さいことが分かった。

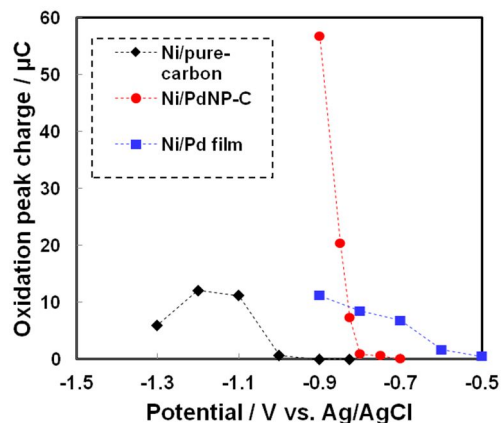


図1. 電位を変えて電析したNi酸化波の電荷量の変化

一方、PdNP埋め込みカーボン膜では、-0.8V以下の電位での電析でピークが確認されNi電析が起こっているのに対して、カーボン膜を直接用いて電析を行った場合は、-1.0V以下でも電析が起こらない。従って、PdNP上だけに電析が起こる、-0.8V付近とカーボン薄膜ではまだ電析が起こらない-1.0Vの間で電析を行うとカーボン膜に埋め込まれたPdNP上だけにNiを電析できることになる。

図2に同じ程度の電流で電析を行える電位を選んで、PdNP埋め込みカーボン膜とカーボン薄

膜にそれぞれ電析を行った後の走査型電子顕微鏡写真を示す。PdNP は、ごく一部を表面に出して埋め込まれているため、電析前は平坦で構造は観測されなかった。電析後は、PdNP 埋め込みカーボン薄膜では、非常に高密度にサイズに小さい NiNP が形成されているのに対して、カー

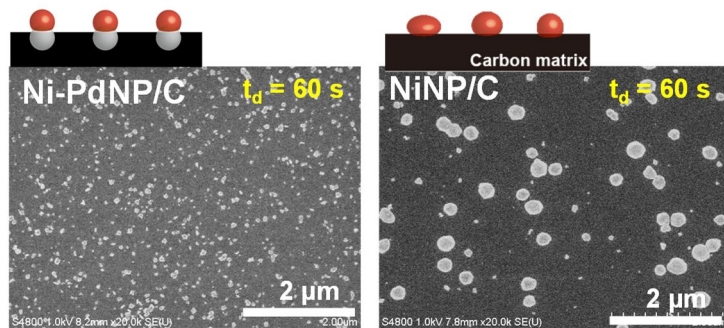


図 2. Pd 埋め込みカーボン膜 (左) とカーボン薄膜 (右) 上に形成した NiNP の比較

ボン薄膜上では、サイズにばらつきがあり、密度も低い。前者では、埋め込まれた PdNP が Ni 成長の核となり、より多くの場所で電析が起こるため粒子サイズがより細かく密度も高くなったと考えられる。また、埋め込む PdNP の濃度をスパッタ時に変化させて比較すると、PdNP 濃度が低いと低密度で大きい NiNP、PdNP 濃度が高いと高密度で細かい NiNP の電析が観測された。また電析した Ni の形状が球形であることから Pd を覆うようにコアシェル構造になったのではなく、PdNP 上に NiNP が接続されたヘテロダイマー構造を形成していると考えられる。

4.2 Ni-PdNP 埋め込みカーボン薄膜 (Ni-PdNP/C) の電気化学特性

作製した Ni-PdNP/C の電気化学特性を強アルカリ水溶液中で評価した。CV により電位掃引サイクルを繰り返すと、式 1 に示す反応によるピークは成長し表面に水酸基が導入されることが確認された。その後、Ni-PdNP/C と NiNP を直接カーボン膜に電析した電極 (NiNP/C) の特性を比較した。その結果を図 3 に示す。1 mV/s の低い掃引速度では、両者の応答に大きな差はなく、両者ともシャープな酸化還元ピークが観測された。しかし、掃引速度 100 mV/s では、NiNP/C では、酸化ピークは高電位側、還元ピークは低電位側にシフトし、応答に明

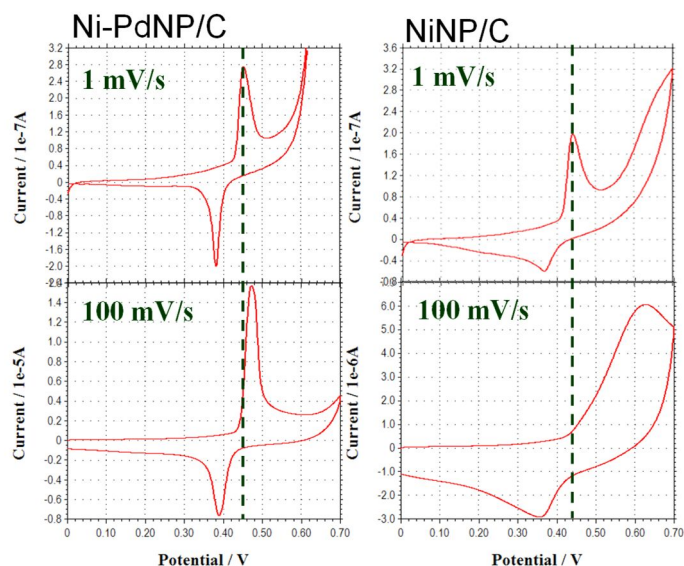


図 3. Ni-PdNP/C と NiNP/C 電極の水酸化物の酸化還元応答の比較

らかな遅れが観測された。それに対し、Ni-PdNP/C では、掃引速度を上げてピーク電位のシフトは僅かで、水酸化物の酸化還元反応がより素早く起こっていることが確認された。

図 4 に両方の電極を用いて濃度の異なるメタノールの酸化を行った結果を示す。Ni-PdNP/Cd では、より高い電流を示し、特に高濃度側では、その差が大きくなった。これは、Ni 上の水酸化物の酸化還元反応が速いため、高濃度のアルコールに対して速い触媒サイクルを実現し、より

大きな電流が得られたと考えられる。糖類の酸化に関して同様に Ni-PdNP/C の方が大きな電流値が観測され、現在解析中である。前段階としてナノ粒子とより静電的な相互作用が期待できる窒素化したカーボン膜上⁵に NiNP を形成すると窒素化していないカーボン膜に NiNP を形成した場合に比べて高い糖酸化特性を示すことが分かった⁶。以上の様に、NiNP の電気化学触媒活性を周りの環境を変えることで、大きく向上することができることが確認された。

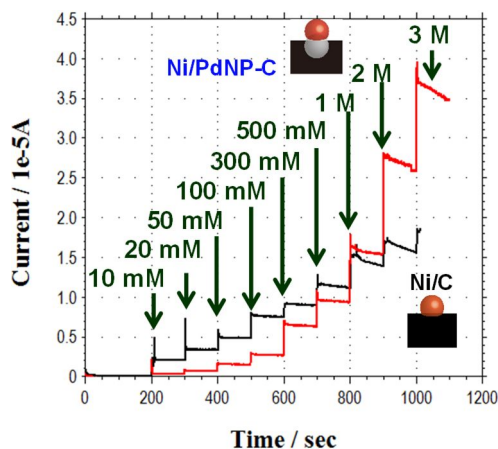


図 4. Ni-PdNP/C と NiNP/C 電極のメタノール酸化電流の濃度依存性

<引用文献>

1. Tianyan You, Osamu Niwa, Masato Tomita, Shigeru Hirano, Characterization of platinum nanoparticle-embedded carbon film electrode and its detection of hydrogen peroxide, **Analytical Chemistry**, 75(9), **2003**, 2080-2085.
2. Tianyan You, Osamu Niwa, Zilin Chen, Katsuyoshi Hayashi, Masato Tomita, Shigeru Hirano, An Amperometric Detector Formed of Highly Dispersed Ni Nanoparticles Embedded in a Graphite-like Carbon Film Electrode for Sugar Determination, **Analytical Chemistry**, 75(19), **2003**, 5191-5196
3. Osamu Niwa, Saki Ohta, Shota Takahashi, Zixin Zhang, Tomoyuki Kamata, Dai Kato and Shunsuke Shiba, Hybrid Carbon Film Electrodes for Electroanalysis, **Analytical Sciences** 37(1), **2021**, 37-47
4. Shunsuke Shiba, Dai Kato, Tomoyuki Kamata and Osamu Niwa, Co-sputter deposited Nickel-Copper bimetallic nanoalloy embedded carbon films for electrocatalytic biomarker detection, **Nanoscale**, 8, **2016**, 12887-12891.
5. Tomoyuki Kamata, Dai Kato and Osamu Niwa, Electrochemical performance at sputter-deposited nanocarbon film with different surface nitrogen-containing groups, **Nanoscale**, 11, **2019**, 10239
6. Shunsuke Shiba, Saki Ohta, Kazuya Ohtani, Shota Takahashi, Dai Kato, and Osamu Niwa, Supporting effects of a N-doped carbon film electrode on an electrodeposited Ni@Ni(OH)₂ core-shell nanocatalyst in accelerating electrocatalytic oxidation of oligosaccharides, **RSC Advances**, 11, **2021**, 13311-13315.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 NIWA Osamu, OHTA Saki, TAKAHASHI Shota, ZHANG Zixin, KAMATA Tomoyuki, KATO Dai, SHIBA Shunsuke	4. 巻 37
2. 論文標題 Hybrid Carbon Film Electrodes for Electroanalysis	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Analytical Sciences	6. 最初と最後の頁 37～47
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2116/analsci.20SAR15	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Shiba Shunsuke, Ohta Saki, Ohtani Kazuya, Takahashi Shota, Kato Dai, Niwa Osamu	4. 巻 11
2. 論文標題 Supporting effects of a N-doped carbon film electrode on an electrodeposited Ni@Ni(OH) ₂ core shell nanocatalyst in accelerating electrocatalytic oxidation of oligosaccharides	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 13311～13315
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d1ra01157j	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 鎌田智之, 加藤 大, 丹羽 修	4. 巻 11
2. 論文標題 Electrochemical performance at sputter-deposited nanocarbon film with different surface nitrogen containing groups	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nanoscale	6. 最初と最後の頁 10239-10246
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/c9nr01569h	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 芝駿介, 丸山莉奈, 鎌田智之, 加藤大, 丹羽修	4. 巻 30
2. 論文標題 Chromatographic determination of sugar probes used for gastrointestinal permeability test by employing nickel-copper nanoalloy embedded in carbon film electrodes	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Electroanalysis	6. 最初と最後の頁 1407-1415
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1002/elan.201800072	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計21件（うち招待講演 12件 / うち国際学会 12件）

1. 発表者名 丹羽 修, 芝 駿介, 大谷和也, 高橋将太, 鎌田智之, 加藤 大
2. 発表標題 Metal Nanoparticles Modified Carbon Film Electrodes for Chemical Sensing
3. 学会等名 IMCS2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 丹羽 修, 芝 駿介, 鎌田智之, 加藤 大
2. 発表標題 ハイブリッド型のカーボン薄膜を用いた電気化学分析
3. 学会等名 第69回日本分析化学会年会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 丹羽修
2. 発表標題 マイクロ電極、新規電極材料を用いる 電気化学分析・センシング法の研究 (受賞講演)
3. 学会等名 日本分析化学会第66年会 (東京理科大) (招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 丹羽 修, 芝 駿介, 高橋将太, 小池綾香, 太田早紀, 鎌田智之, 加藤 大
2. 発表標題 ナノ粒子埋め込みカーボン薄膜電極の 電気化学特性と応用
3. 学会等名 電子情報通信学会有機エレクトロニクス研究会 (OME)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 丹羽 修, Zhang Zixin, 芝 駿介, 高橋将太, 加藤 大, 長峯邦明, 時任静士
2. 発表標題 Stripping voltammetry based sensing for heavy metal ions and tumor markers
3. 学会等名 Bio4Apps. 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 丹羽 修, 芝 駿介, 高橋将太, 小池綾香, 矢嶋龍彦, 鎌田智之, 加藤 大
2. 発表標題 Nanostructured metal embedded carbon films for electrochemical sensors
3. 学会等名 ACCS 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 芝駿介、太田早紀、矢嶋龍彦、鎌田智之、加藤大、丹羽修
2. 発表標題 異元素終端カーボンの担持効果によるNiナノ粒子電極触媒の活性制御およびオリゴ糖の電気化学検出への応用
3. 学会等名 日本分析化学会第68年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 丹羽 修, 太田早紀, 芝 駿介, 矢嶋龍彦, 鎌田智之, 加藤 大
2. 発表標題 バイオセンサ用電極に向けた窒素化カーボン膜の開発
3. 学会等名 2019年 電気化学秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 丹羽 修, 太田早紀, 芝 駿介, 鎌田智之, 加藤 大
2. 発表標題 Electrochemical Performance at Sputter-deposited Nanocarbon Film with Different Surface Nitrogen-containing Groups
3. 学会等名 17th ISEAC and 3 nd ECL (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 丹羽 修, 芝 駿介, 高橋将太, 澤 舜介, 小池綾香, 矢嶋龍彦, 八谷宏光, 鎌田智之, 加藤 大
2. 発表標題 Nanostructured Metal Embedded Carbon Film Electrodes for Chemical Sensors
3. 学会等名 Matrafured 2019 (Hungary) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 芝駿介、高橋将太、小池綾香、矢嶋龍彦、鎌田智之、加藤大、丹羽修
2. 発表標題 親水性有機化合物の電気化学検出にむ けたNi/Pdヘテロダイマー埋め込みカーボン薄膜電極の研究
3. 学会等名 第79回分析化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 丹羽 修、芝駿介、丸山莉奈、鎌田智之、加藤大
2. 発表標題 Chromatographic determination of biomarkers by employing nanocarbon film electrodes
3. 学会等名 2018 China-Japan-Korea Symposium on Analytical Chemistry (CJK2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 芝駿介, 小池綾香, 鎌田智之, 加藤大, 丹羽修
2. 発表標題 オリゴ糖の電気化学検出を目的とした接合型二元金属ナノ粒子埋め込みカーボン薄膜電極の開発
3. 学会等名 日本分析化学会第67年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 丹羽修, 高橋将太, 町田竜也, 鎌田智之, 芝駿介, 加藤大
2. 発表標題 Metal Nanoparticles Embedded Electrode Materials for Chemical and Biosensor Applications
3. 学会等名 International Meeting on Chemical Sensors (IMCS2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 丹羽 修, 芝駿介, 丸山莉奈, 鈴木祥夫, 吉岡恭子, 鎌田智之, 加藤大
2. 発表標題 Electrochemical Methods for Pharmaceutical Analysis with Nanostructured Electrodes
3. 学会等名 Advances in Pharmaceutical Analysis 2018 (APA 2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 丹羽 修, 加藤大, 芝駿介, 鎌田智之, 吉岡恭子, 鈴木祥夫, 蔵屋英介, 国武雅司
2. 発表標題 Nanostructured Film Electrodes for Chemical and Biochemical Sensors
3. 学会等名 2018 International Conference on Smart Sensors-21th Nano Engineering and Microsystem Technology Conference (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 鎌田智之、加藤大、梅村茂、丹羽修
2. 発表標題 生体分子の高感度検出を目的とした窒素ドーブカーボン薄膜電極の最適化
3. 学会等名 日本分析化学会第66年会（東京理科大）
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 丹羽修、鎌田智之、蔵屋英介、西見大成、国武雅司、加藤大
2. 発表標題 Hybrid and surface terminated nanocarbon film electrodes for electroanalysis
3. 学会等名 European MRS 2017（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 丹羽修、芝駿介、丸山莉奈、町田竜也、鎌田智之、加藤大
2. 発表標題 Metal nanoparticles embedded carbon film electrodes for detecting biochemical and environmental samples
3. 学会等名 The 17th Beijing Conference and Exhibition on Instrumental Analysis（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 丹羽修、芝駿介、丸山莉奈、町田竜也、鎌田智之、加藤大
2. 発表標題 Nanocarbon film electrodes for pharmaceutical and clinical samples
3. 学会等名 APA2017（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 小池綾香、芝駿介、鎌田智之、加藤大、丹羽修
2. 発表標題 オリゴ糖分析を目的とした接合型二元金属ナノ粒子埋め込みカーボン薄膜電極の開発
3. 学会等名 電気化学会第85回大会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 芝駿介、鎌田智之、加藤大、丹羽修	4. 発行年 2017年
2. 出版社 Wiley	5. 総ページ数 25 pages
3. 書名 Nanocarbons for electroanalysis, Edited by S. Szunetits, R. Boulherroub et al., Chapter 1, Electroanalysis with carbon film-based electrode	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
研究分担者	加藤 大 (Kato Dai) (80533190)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・生命工学領域・グループリーダー (82626)	
研究分担者	芝 駿介 (Shiba Shunsuke) (70823251)	愛媛大学・理工学研究科(工学系)・助教 (16301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------