

令和 5 年 5 月 29 日現在

機関番号：32665

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2022

課題番号：19K05569

研究課題名(和文) 水中で有害塩素化合物を無害化する新規コアシェル型グリーン触媒の開発

研究課題名(英文) Novel core-shell green catalysts for detoxifying hazardous chlorine compounds in water

研究代表者

米田 哲也 (YONEDA, Tetsuya)

日本大学・理工学部・教授

研究者番号：00307802

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：有害な有機塩素化合物の4-クロロフェノールを水素で還元する手法を環境にやさしい水で実施するため、水中で機能する触媒を開発した。アルミニウム酸化物上に約2 nmの白金微粒子(市販品：約4 nm)を広く高分散させた触媒の核(コア)を作成し、この上に疎水性の有機ホスホン酸を結合させた殻(シェル)を形成した触媒を調整した。このコア・シェル構造を持つ触媒を用いた場合、エタノールを2%含む水溶液中における4-クロロフェノールの分解(脱塩素)効率は反応開始3分の時点で1.5-1.6倍に高めた。同様に、市販の触媒を用いて有機ホスホン酸を結合した場合においても最大1.9倍にまで高活性な触媒作成に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

残留性有機汚染物質(POPs)は人体や環境中に蓄積しやすい有害物質である。このPOPsのモデル化合物を用いた塩素化合物の無害化(脱塩素化)に水中で機能する触媒を合成した。触媒を溶液に浸し乾燥する簡単な方法で水中でPOPsを分解する反応が促進された。触媒表面の有機構造はさらに分子で結合化することで有機層の拡張が見込まれ、水中でより分解されにくい大きな有機構造にできる。それゆえ、触媒表面に反応場を持った新規触媒として種々の反応へ適用する応用性を広げた。

研究成果の概要(英文)：A novel catalyst that performs in water was developed to perform the hydrodechlorination of 4-chlorophenol, a toxic organochlorine compound, in an environmental benign water process. We prepared a catalyst with a catalyst core consisting of widely dispersed highly dispersed platinum particles of about 2 nm (commercial product: about 4 nm) on an aluminum oxide, and a shell consisting of hydrophobic organophosphonic acid bonded to the core (core). When the catalyst with this core/shell structure was used, the decomposition (dechlorination) efficiency of 4-chlorophenol in an aqueous solution containing 2% ethanol was increased 1.5-1.6 times at 3 minutes after the start of the reaction. Similarly, when the organophosphonic acid was bound with a commercial catalyst, the catalyst (core-shell) was successfully synthesized with up to 1.9 times higher activity than the unmodified catalyst (bare).

研究分野：触媒化学

キーワード：水素化脱塩素反応 アルミナ担持白金触媒 有機ホスホン酸 クロロフェノール 自己組織化機能

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

残留性有機汚染物質(POPs)は極めて難分解性であり、動植物や土壌などに滞留および蓄積しやすい有害物であるため、使用制限、排出削減、廃棄の際の適正化などが2001年に初めてストックホルム条約において採択された。その中でもカネミ油症事件の原因物質であったポリ塩化ビフェニル(PCBs)は、全世界で2028年までに廃棄することが決定されている。2001年以降も対象となるPOPsに認定される種類は増加し、その多くは農薬等で利用されてきた有機塩素化合物であるため、これらの処理は脱塩素化を介した無害化が必要かつ急務な課題でもあった。

POPsの分解処理には、例えば、焼却、接触分解、水熱分解、超臨界水酸化、メカノケミカル、バイオレメディエーション、電気分解、さらに光分解などの様々な手法が利用されている。そのような中、我々は有機塩素化合物を無害化する課題に対して、固体触媒による含塩素有機化合物の水素化脱塩素法(HDC)を用いて検討してきた。本手法は有害な物質であるダイオキシンを副次的に生成しない理由からである。我々は貴金属を分散した触媒表面でのPOPsのモデルとなる有機塩素化合物の吸着現象を量子化学計算により電子の相互作用と反応性との相関性を見出すことに成功した。また、SDGsの観点から地球環境に優しい物質変換が注目され、有機合成分野を中心に地球の生命を育む水をクリーンな溶媒として利用する価値が問われている。一般に、水は有機合成の反応性を低下する傾向にありながらも、水中で機能する合成触媒の報告例も増えている。我々は、有害なPOPsを無害化する過程においても、環境負荷の少ない水を溶媒に使用した有機塩素化合物を無害化(脱塩素化)するHDC反応を試みてきた。しかしながら、固体触媒の表面に存在する酸化物や金属種は水と相性が良いため、水が触媒表面に吸着して阻害種となり、有機塩素化合物のHDC反応は進行を妨げる。そこで、水中でHDC反応を促進する固体触媒が必要とされている。

2. 研究の目的

有機シラン系カップリング剤などのような自己組織機能に優れた有機化合物は、ガラスや金属およびプラスチック材料の表面物性改質または接合技術として広く利用されている。そこで、我々は有機シリル基が酸化物表面に結合化するこのような性質を利用して、ケイ素酸化物であるシリカに担持した白金あるいはロジウム触媒を調整し、シリカ表面に疎水機能を導入した触媒へと改質した。この表面修飾触媒は水中でHDC活性を促進することを見出したが、その反面、加水分解によって有機シリル基が剥離しやすいという弱点も見出した。

一方、亜リン酸誘導体である有機ホスホン酸は、上記の有機シラン系カップリング剤と同様に酸化物表面と結合化する性質を持ちながら次の点でさらに優れている。1.無機酸化物への結合能力、2.単分子層で自己組織化する機能、3.表面有機分子膜の高密度化、4.耐加水分解および耐熱性。特に、酸化物への結合力の強さは次の順に高い(アルミナ > チタニア > シリカ)。

そこで、本研究の目的は、最も強固に結合するアルミナに白金微粒子を担持した触媒に有機ホスホン酸を結合することで、有機ホスホネート基にユニットによる有機層の殻(シェル)で包まれたアルミナ担持白金微粒子の無機核(コア)という有機/無機ハイブリッド触媒を調整することである。次に、この触媒を用いて、POPs類似化合物とした4-クロロフェノールの水中でのHDC反応を行い、有機ホスホン酸を触媒に付与した効果を見出すこと、さらに有機シリル基で生じた問題点を克服することが目的である。

3. 研究の方法

(1) 未修飾Pt/Al₂O₃触媒(触媒A、B)の調整

触媒調整として、有機ホスホン酸による表面修飾量の影響を見極めるために、シグマアルドリッチ社製より市販されているアルミナ担持白金触媒(A触媒、白金5wt%)を購入した。また、活性アルミナ(比表面積=151 m² g⁻¹)を担体に沈殿法にてアルミナ担持白金触媒(B触媒)を調整した。活性アルミナ(10 g)は2 Lの蒸留水に浸してからヘキサクロロ白金酸()六水和物(1.1 g)を溶解した(pH<3)。水酸化ナトリウム水溶液を滴下してpH=7とし、適宜、pH=7を保持しながら350 Kで7時間攪拌した。放冷後、ろ液は純水とアセトンで洗浄し、乾燥して触媒前駆体(約10 g)を得た。この触媒前駆体(10 g)は電気炉で573 K(6時間)さらに673 K(6時間)の2段階で焼成後、焼成物は水素気流中(0.5 MPa、100 mL min⁻¹)で573 Kで7時間還元して触媒Bを得た。

(2) *n*-オクタデシルホスホン酸による担体の表面処理

触媒AおよびBの表面上へ*n*-オクタデシルホスホン酸(OPDA)を結合するため、いずれの触媒(1 g)も423 Kで真空乾燥後、100 mLフラスコに移して*n*-オクタデシルホスホン酸(0.1 mmol)/テトラヒドロフラン(THF、10 mL)溶液中に浸漬した。溶液はTHFが完全に蒸発するまで2日間空气中に放置した。サンプルをガスフローユニット付き100 mL三口フラスコに移し、アルゴン気流下、413 Kで14時間加熱して表面処理されたそれぞれのA、B触媒を得た(1 g)。

(3) 12-アジドドデシルホスホン酸による担体の表面処理

触媒 B の表面上に 12-アジドドデシルホスホン酸(AZDPA)を結合させる方法は以下のように行った。ガスフローユニット付き 100 mL 三口フラスコに触媒 B(1 g)を加えて 423 K で脱気した後、アルゴンガス雰囲気とした。12-アジドドデシルホスホン酸(0.3 mmol)/THF(10 mL)溶液をアルゴン気流中のフラスコ内に注入後、アルゴン気流下、303 K で 48 時間攪拌した。反応後にろ過し、THF、エタノール、アセトンの順に洗浄した。回収した触媒を再度 100 mL の三口フラスコに戻してアルゴン気流下、303 K で乾燥した後に表面処理された触媒を得た(1 g)。

(4) HDC 反応と分析

HDC 反応は以下の手順で行った。パイレックスガラス試験管に入れた触媒(5 mg)を磁気攪拌式回分式オートクレーブにセットし、0.5 MPa の水素(100 mL min⁻¹)で 423 K にて触媒を 60 分間還元した。次に、373 K まで冷却し、水(35 mL)を圧入容器から加えた。373 K に安定後、4-クロロフェノール(2 mmol)を溶解した水/エタノール溶液(4 mL/1 mL)を水素圧 1.0 MPa で装置内部に導入して HDC 反応を開始した。反応溶液は時間に応じて採取しガスクロマトグラフで定量した。内部標準物質にはトルエンを用いた。生成物の同定は、ガスクロマトグラフ質量分析計で行った。

触媒の分析は、元素分析(日本大学理工学研究所材料創造研究センターに依頼)、BET 比表面積(1 点法)、走査透過電子顕微鏡(STEM)(株式会社 UBE 科学分析センターに依頼)にて行った。

4. 研究成果

(1) Pt/Al₂O₃ 触媒(触媒 A、B)の性状

有機ホスホン酸で担体を表面に結合する有無を含め、各種触媒 A および B の金属についての性状を Table 1 に示す。市販の触媒 A

Name	Catalyst type		Modification times using PPA	Metal analysis		
	support			content /wt%	Pt particle diameter ^{*1} /nm	dispersion ^{*1} /%
A-1	Pt/Al ₂ O ₃	active alumina	-	4.9	4.0	28
A-2	Pt/Al ₂ O ₃ -ODPA (1)	active alumina	1 time	4.7	4.0	28
A-3	Pt/Al ₂ O ₃ -ODPA (5)	active alumina	5 times	4.3	3.8	30
B-1	Pt/Al ₂ O ₃	active alumina	-	3.8	2.2	59
B-2	Pt/Al ₂ O ₃ -ODPA (1)	active alumina	1 time	3.4	1.9	51
B-3	Pt/Al ₂ O ₃ -AZDPA (1)	active alumina	1 time	3.5	1.9	59

*1: calculated from the median for a number distribution of TEM diameter

において、未修飾の触媒を A-1、ODPA 結合を 1 回行った触媒を A-2、5 回繰り返した触媒を A-3 とした。A-1 の金属含有量は 4.9%、A-2 および A-3 ではそれぞれ 4.7%、4.3%であった。また、平均白金粒子径は、走査透過電子顕微鏡(STEM)による観察から A-1 は 4.0 nm、A-2 は 4.0 nm および A-3 は 3.8 nm であった。さらに、白金の金属分散度は A-1 と A-2 が 28%、A-3 が 30%とほぼ同じであった。

一方、白金水酸化物の沈殿をもとに作成した触媒 B について、Table 1 において活性アルミナを担体とした触媒を B-1 とし、B-1 の表面に ODPA を修飾した触媒が B-2、また AZDPA を修飾した触媒を B-3 とした。B 触媒(B-1=3.8%、B-2=3.4%、B-3=3.5%)は、B-1 調整時の白金錯体水溶液濃度にほぼ等しく、白金の水酸化物が溶液中でなくアルミナ表面と細孔内に選択的に析出した結果と考えられる。また、白金の平均粒子径では、B-1 は 2.2 nm、B-2 は 1.9 nm および B-3 は 1.9 nm であった。いずれも市販の A 触媒の半分ほどの粒子径であり、この調整方法によって白金の微細化に成功した。

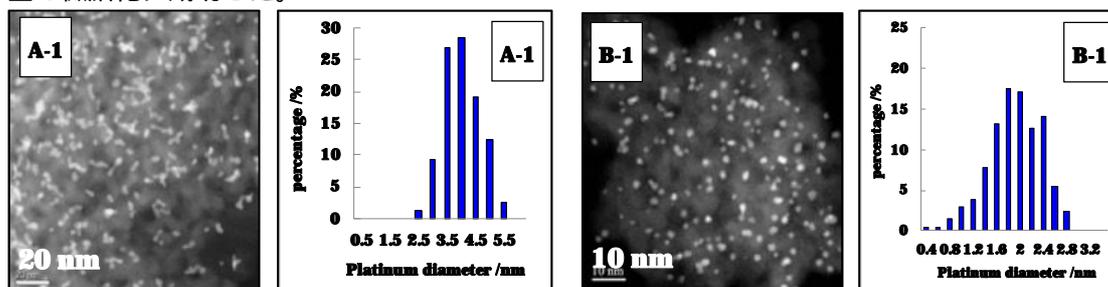


Fig.1 STEM observation of Pt/Al₂O₃ catalysts (A-1 and B-1) in the dark-field (HAADF) using an acceleration voltage of 120 kV and metal particle size distribution. Magnification is 1 million (A-1) and 2 million (B-2). Lower left bars show 20 nm (A-1) and 10 nm (B-1), respectively.

白金粒子の分散度は 2 倍ほど高分散(B-1=59%、B-2=51%、B-3=59%)しており、白金微粒子による HDC 反応活性の向上が予測された。さらに、Fig.1 には表面修飾を施さない A-1 および B-1 の STEM 画像および粒子径分布を示す。1 nm 以下のサブナノオーダーの金属微粒子が A-1 では存在しないのに対し、僅かであるが B-1 は 5%ほど存在する。金属含有率が A-1 の 4.9%から 1.1%も減少しても B-1 ではサブナノオーダーの白金が増加しており多くの微粒子が観察された。したがって、市販品の A 触媒に対し、本沈澱法で調整した B 触媒は、不均一系固体金属触媒表面での反応速度を上げるための反応活性点である金属の微粒子化および高分散化を達成した。【以上の成果は論文審査中、また、国際学会 Pacifichem2021 にて報告済】

(2) 有機ホスホン酸で表面修飾した触媒の性状

一方、Table 2 には、ODPA および ADZPA をアルミナ表面に結合化させた有機成分についての結果を示す。A-1 から A-3 では、元素分析の結果、1 回の ODPA 修飾処理(A-2)で 2.5%、5 回の処理

Name	Modification times using PPA	Elemental analysis					BET surface area /m ² g ⁻¹	Carbon number	PPA on the silica surface /groups nm ⁻²
		C	H	N	O+P ¹	Ash			
A-1	—	0.0	0.3	0.0	0.0	100.0	83	—	—
A-2	1 time	2.5	0.3	0.0	0.0	97.7	73	18	1.0
A-3	5 times	6.1	0.9	0.0	1.6	91.4	20	18	9.3
B-1	—	0.0	0.6	0.0	1.3	98.1	137	—	—
B-2	1 time	2.9	1.0	0.0	3.5	92.6	125	18	0.7
B-3	1 time	3.8	1.1	0.8	0.1	94.2	88	12	1.9

*1: 100 - (C + H + N + Ash)%

(A-3)では 6.1%であった。この結果を基に、ODPA の炭素鎖長が 18 個であることから有機分子数を単分子層として換算すると、1 平方ナノメートルあたりの ODPA 結合数は A-2 では 1.0 個および A-3 では 9.3 個であった。また、B-2 の場合、炭素が 2.9%存在することから、1 平方ナノメートルあたりの ODPA 結合数は 0.7 と見積もられる。また、AZDPA の炭素鎖長は 12 個より、B-3 の 1 平方ナノメートルあたりの AZDPA 結合数は 1.9 と見積もられた。これより有機ホスホン酸の結合処理の違いはあるが、1 回の修飾処理で 1~2 個 nm⁻² が結合していた。

一方、A-2 の場合には 9.3 個 nm⁻² であった。A-2 表面上の ODPA は一部の分子同士で絡まりネットワーク化していると考えられる。さらに、比表面積は A-1=83 m² g⁻¹、A-2=73 m² g⁻¹、A-3=20 m² g⁻¹ であることから、ODPA 修飾処理によって表面担体上の比表面積が減少し、A-3 では 0.24 倍まで下がった。これは結合する置換アルキル基の数が増加すると窒素分子の吸着数が減少することに起因した。比表面積が減少する現象は、B-1 と B-2 においても同様であった(B-1=137 m² g⁻¹、B-2=125 m² g⁻¹)。ODPA とは処理法が異なる AZDPA を結合化させた B-3 はさらに比表面積が低下した(88 m² g⁻¹)。【以上の成果は論文審査中、また、日本化学会第 103 春季年会にて報告済】

(3) 未修飾触媒 (A-1、B-1) の HDC 反応

A-1 触媒における水/エタノール比が 39/1、水素圧 1 MPa、373 K の条件で 4-クロロフェノール (CLPL) の HDC 反応を 90 分間行った。CLPL は初期から反応し、脱塩素と水素化を伴いながら中間生成物のフェノール (PL) が生成した。60 分までは PL 収率は 80%まで高まるが、引き続き芳香環核内の水素化およびヒドロキシ基 (-OH) とヒドロキシ基の ipso 位炭素が脱水素され、シクロヘキサノン (CHNE) を生じる過程で減少した。90 分での CHNE 収率は 25%であった。また 75 分以降、CHNE が水素化されたシクロヘキサノール (CHL) がわずかながら生成して 90 分で 2%に達した。次に、Fig.2 には、同条件による B-1 触媒を用いた 4-クロロフェノール (CLPL) の HDC 反応の結果を示した。A-1 と比較すると、反応初期から CLPL の HDC 反応が急速に進行した。PL の収率は 45 分で 75%に到達した後に減少し、CHNE は 90 分で 37%に達した。本調整法により白金粒子の微細化が達成されたため、B-1 の反応活性が飛躍的に向上した。【以上の成果は論文審査中、また、国際学会 Pacificchem2021 にて報告済】

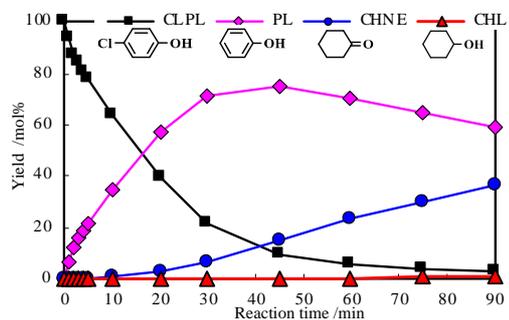


Fig.2 Product yields of HDC reaction of CLPL over Pt/Al₂O₃ catalyst (B-1) in 39:1 (v/v) water/ethanol solution under 1 MPa hydrogen for 90 min at 373 K.

(4) 表面修飾触媒の HDC 反応

ODPA による表面修飾を 1 回処理して得た A-2 および 5 回処理で作成した A-3 を用いて、同反応条件で CLPL の HDC 反応を行ったところ、A-1 と比較すると ODPA の結合化によって A-2 および A-3 ともに反応開始直後から HDC 反応活性の飛躍的な向上を達成した。これは、疎水性基を有するオクタデシル基が A-1 触媒の担体表面でシェル構造を構築することで、反応活性種である白金近傍に CLPL を保持したためであった。A-2、A-3 いずれも 90 分における CHNE はそれぞれ 54%(A-2)、47%(A-3)、CHL は 90 分で 9%(A-2)および 13%(A-3)が得られ、脱塩素のみならず芳香環を脂環に還元して無害化する触媒を見出した。【以上の成果は論文審査中、また、国際学会 PACRIM13 にて報告済】

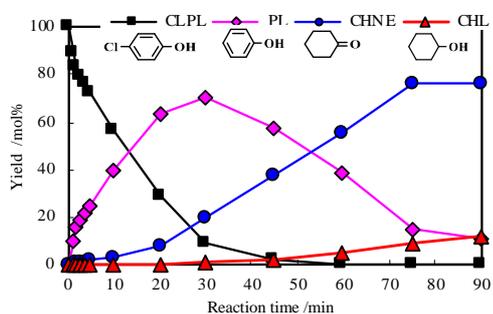


Fig.3 Product yields of HDC reaction of CLPL over Pt/Al₂O₃ catalyst (B-2) in 39:1 (v/v) water/ethanol solution under 1 MPa hydrogen for 90 min at 373 K.

次に、B-1 触媒をもとに、ODPA で表面修飾した B- および AZDPA で処理することで作成した B-3 の同条件で HDC 反応を検討した。なお、Fig.3 には B-2 を用いた CLPL の HDC 反応における生

成物分布を示した。B-1 と比較すると、B-2、B-3 いずれの触媒も有機ホスホン酸による表面修飾によって HDC 反応の触媒活性が著しく飛躍した。原料の CLPL は 45 分～60 分で消失し、HDC 反応で生成する PL は反応 30 分の時点で減少して CHNE に水素化された。90 分における CHNE は 77% (B-2) および 57% (B-3) という差異が確認でき、ODPA の鎖長と AZDPA の末端アジド構造 ($N=N^+=N^-$) による影響である。また、PL は 90 分において 12% (B-2) および 3% (B-3) という結果になった。【以上の成果は論文審査中、また、日本化学会第 103 春季年会にて報告済】

(5) 触媒活性と再利用の評価

触媒活性の評価として、反応開始 3 分におけるターンオーバー数 (TON) およびターンオーバー頻度 (TOF) の結果を Table 3 に示した。なお、TON とは表面に露出した金属原子数あたりの反応基質を生成物へと変換する回数であり、TOF は単位時間あたりの TON に相当する。ここでは反応開始 3 分での数値を示し、TOF は 1 分間あたりの値で表示している。A-1 の TON が 403 回に対して、A-2 では 642 回 (1.59 倍)、A-3 では 768 回 (1.91 倍) まで活性が上昇した。

ODPA 表面を 5 回処理の結果、疎水性のオクタデシル基による殻(シェル)構造によって CLPL を白金近傍に捕捉・保持する能力が極めて高いためであった。また、市販の A-1 と作成した B-1 触媒を比較した場合、TON が 486 回の B-1 は白金の含有量が少ないながらも 1.21 倍の活性向上を伴った。

また、A 触媒シリーズと同様に B 触媒シリーズで比較すると、B-1 に対して B-2 は 737 回 (1.51 倍)、B-3 では 768 回 (1.58 倍) まで反応回数が増加した。以上から、とくにアルミニウム酸化物に約 2 nm の白金微粒子 (B-1) を広く高分散させた触媒の核(コア)を作成し、この上に疎水性の有機ホスホン酸を結合させた殻(シェル)を形成した結果、新規な有機/無機ハイブリッドタイプのコアシェル触媒によって水中での CLPL の HDC 反応の飛躍的な活性向上を実現した。【以上の成果は論文審査中、また、日本化学会第 103 春季年会にて報告済】

一方、ケイ素酸化物のシリカを担体としてパラジウム触媒を作成した場合、有機ホスホン酸を結合した触媒の繰り返し使用での効果は再利用 3 回で未修飾触媒と同程度まで低下した。そこで、B-2 触媒を用いて触媒の再利用を反応開始 30 分での HDC 脱塩素化率で確認した。「100%-CLPL の収率」として求めた 30 分での HDC 脱塩素化率は、初回 (93%)、2 回 (90%)、3 回 (89%)、4 回 (87%)、5 回 (85%) であった。未修飾触媒である B-1 の場合、30 分の脱塩素化率は (78%) であったため、無機ハイブリッドタイプのコアシェル触媒の開発によって水中での HDC 反応の繰り返し利用回数が増加し、5 回目の使用においても有機ホスホン酸の結合化を施さない B-1 触媒よりも高活性を維持していた。よって、触媒の再利用および耐久性の高い触媒を開発した。

(6) まとめ

疎水性で長鎖メチレン構造からなる官能基をもつ有機ホスホン酸をアルミナ表面に結合することで、水/エタノール比が 39/1 のほぼ水溶媒系のもと、残留性有機汚染物質のモデル化合物である 4-クロロフェノールの水素化脱塩素反応に有効な触媒合成に成功した。極めて簡便な有機ホスホン酸の処理方法で、無機成分であるアルミナ担持白金触媒 (Pt/Al_2O_3) という核(コア)に疎水的な性質である有機分子層の殻(シェル)を構築した新規な有機・無機ハイブリッドコアシェル触媒の合成を実現した。さらに、末端アジドを持つ有機ホスホン酸による第 1 層シェル構造が効果的な反応場を導くことも示され、有機シェルを拡張する基本構造の構築を実現できることが確認された。本成果をもとに、今後は末端アジド基とアルキンによるクリック反応を用いて拡張できる第 2 シェル層へと拡張する大きな有機・無機ハイブリッドコアシェル型のグリーン触媒合成へと発展させる課題に取り組む予定である。

Table 3 Turnover numbers, turnover frequency of the catalysts.

Catalyst	Turnover number	Turnover frequency
	(TON) ^{*1}	(TOF) ^{*1}
	-	min ⁻¹
A-1	403	134
A-2	642	214
A-3	768	256
B-1	486	162
B-2	737	246
B-3	766	255

*1: After 3 min, *2: At 0 min.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Yoneda Tetsuya, Koizumi Koshiro, Itou Ken-ichi
2. 発表標題 Enhanced Hydrodechlorination of Chlorinated Aromatics in Aqueous Solution using Alumina-Supported Nano-Platinum Catalysts
3. 学会等名 The 2021 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Tetsuya Yoneda, Koshiro Koizumi
2. 発表標題 Chemical Degradation of 4-Chlorophenol in Aqueous Media over Alumina-supported Catalysts Modified using an Organophosphonic Acid
3. 学会等名 The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (PACRIM13) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 米田 哲也, 伊藤 賢一
2. 発表標題 末端にアジド基を有する有機ホスホン酸で表面修飾したアルミナ担持白金触媒 による水中でのクロロフェノールの水素化脱塩素反応
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔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	小泉 公志郎 (KOIZUMI Koshiro) (10312042)	日本大学・理工学部・准教授 (32665)	

6. 研究組織（つづき）

	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	伊藤 賢一 (ITO Ken-ichi) (10373002)	日本大学・理工学部・准教授 (32665)	

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