

令和 4 年 6 月 7 日現在

機関番号：24403

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2021

課題番号：19K15344

研究課題名(和文) 体積膨張するソフト多孔性結晶の噴霧乾燥法における凝集体の構造制御と形成機構の解明

研究課題名(英文) Aggregate Structure Control in Spray Drying Process of Soft Porous Crystals

研究代表者

大崎 修司(Ohsaki, Shuji)

大阪府立大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：40802426

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：ソフト多孔性結晶(SPC)は構造転移(体積膨張)に伴い吸着量がステップ状に増加する特異な吸着挙動(ゲート吸着)を発現するため様々な応用が期待されている。しかし、合成される材料は微粒子であるためハンドリング性が悪く、それが開発・実用化の発展を妨げている。本研究では、種々の造粒法を用いて、体積変化するSPCの特性に適した凝集体を形成することで、従来までの課題の解決を試みた。実験的検討と数値解析の双方から、SPC凝集体形成メカニズムを理解するとともに、特異な吸着挙動を維持しながらハンドリング性能にも優れたSPCの設計に繋げる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来のSPCに関する研究は、「構造柔軟性を示す材料の探索」が先導してきた。その結果、多種多様なSPCが発見されてきたものの、ハンドリング性能の向上など実用化に必要なプロセス開発はほとんど行われていない。本研究は、このプロセス構築に焦点を当てた取り組みであり、得られる結果はSPCの実用化を先導するもので、社会的波及効果も期待される。また、ブラックボックスと見なされがちである凝集体形成メカニズムに焦点を当て、それを理論解析・体系化することは粉体工学の発展にも繋がる。

研究成果の概要(英文)：Soft porous crystals (SPCs) are expected to have various applications because of their unique adsorption behavior (gated adsorption), in which the adsorbed amount increases stepwise caused by structural transition (volume expansion). However, the synthesized SPCs have poor handling properties due to their fine particle size. This study attempted to solve this problem by using various granulation methods to form agglomerates suitable for the volume-changing properties of SPC. Through both experimental investigation and numerical analysis, the mechanism of SPC agglomerate formation and design SPCs with excellent handling performance while maintaining their unique adsorption behavior were investigated.

研究分野：化学工学・粉体工学

キーワード：Metal-organic framework ソフト多孔性結晶 攪拌造粒 流動層造粒 噴霧乾燥法 凝集体構造制御
ゲート吸着 数値流体計算

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、ソフト多孔性結晶 (Soft Porous Crystal; SPC) と称される新規多孔性材料が注目を浴びている。SPC は、金属イオンと有機配位子からなるナノ多孔性の有機金属錯体 (Metal-Organic Framework; MOF) の一種であり、サイズの揃ったナノ細孔が規則的に配列した結晶構造と大きな比表面積を有する。SPC の最大の特徴は、構造柔軟性を有することから、あるガス圧力で構造転移 (体積膨張) に伴い吸着量がステップ的に立ち上がる特異な吸着挙動 (ゲート吸着) を発現することである。このゲート吸着挙動は、SPC の一次粒子サイズに依存することが報告されており、任意のガス圧力でゲート吸着挙動を発現させる制御手法を確立されている。他の多孔性材料には見られないステップ状の吸着挙動を示し、かつ、その容易な制御性ゆえに、ガス分離や貯蔵、センサーなどへの応用が期待される。しかし、ゲート吸着を制御可能な SPC 粒子のサイズはナノからサブミクロンオーダーであり、このサイズの SPC 粒子の工業的応用に向けては、容器への付着や流動不良、粉立ちといったハンドリング性能の悪さや、吸着塔における粒子充填層をガスが流れる際の大きな圧力損失など解決すべき課題がある。

2. 研究の目的

以上の課題克服に向けたアプローチとして SPC 粒子の造粒プロセスの確立が挙げられる。一次粒子を凝集させた構造体を得る造粒操作により、流動性の向上や粒子充填層での圧力損失の低減が期待される。一般的な造粒法である攪拌造粒や圧縮造粒で得られる凝集体構造は重質で中実となりやすい。しかし、SPC 粒子の場合、中実な構造では、ガス拡散距離の増加による吸着速度の低下、体積変化を伴う構造転移挙動が抑制され、ゲート吸着挙動そのものを示さなくなる、などの問題が生じる。上記の問題解決には、例えば中空構造やポーラス構造といった凝集体構造の制御が必須となる。そこで、懸濁液を気体中に噴霧して急速に液滴を乾燥する過程で多様な構造を有する凝集体を連続的に作製可能な噴霧乾燥法に着目した。吸着に伴い構造転移する SPC 粒子に適した凝集体構造を見出し、その制御法を確立することを目指す。しかし、噴霧乾燥法では、得られる凝集体構造へ及ぼす影響因子の多さから、構造体の制御には経験則に頼らざるを得ないのが現状であり、凝集体形成メカニズムにおいて不明な点が多い。

以上の背景を受けて、本研究では SPC に適した凝集体構造の創製が可能な噴霧乾燥造粒プロセスを構築する。そのために、噴霧乾燥法の操作条件が得られる凝集体構造および物性に与える影響解析、および数値解析による噴霧乾燥法における凝集体形成メカニズムの解明を試みた。

3. 研究の方法

(1) SPC 粒子の凝集体構造制御と吸着特性評価

体積変化する SPC の特性に適した造粒物構造を得るための造粒プロセスの確立を目的とした第一歩として、ゲート吸着に伴う体積変化が小さい Zeolitic Imidazolate Framework-8 (ZIF-8) を対象とし、結合剤の種類と造粒方法を変更しつつ、造粒物構造の制御を試み、吸着挙動への影響を検討した。

ZIF-8 粒子は、原料である 2-メチルイミダゾール (MIM) 溶液と $Zn(NO_3)_2$ 水溶液にアンモニアを添加し、 $Zn:MIM:NH_3:H_2O = 1:2:32:157$ の原料濃度条件で混合し、30 秒間攪拌した後に 10 分静置した。得られた懸濁液は、遠心沈降を行い、上澄み液を除去する操作を 3 度繰り返して洗浄した。得られた $0.64 \mu m$ の ZIF-8 粒子を使用して造粒を行った。造粒方法として攪拌造粒と噴霧乾燥造粒を試みた。攪拌造粒には小型攪拌造粒器を用いた。ZIF-8 粒子と結合剤を予備攪拌と

して1分間攪拌し、結合液を5回に分けて加え、結合液を1回加えるごとに1分間攪拌した。その後、さらに10分程度攪拌し、造粒物を得た。周速度51 m/sとし、結合剤にはヒドロキシプロピルセルロース (HPC-L, 分子量:140000, HPC-SSL, 分子量:40000)を、結合液には脱イオン水を用いた。噴霧乾燥造粒には噴霧乾燥装置 (Spray Dryer; SD) を用いた。原料液はHPC-L水溶液にZIF-8を懸濁させて調製した。装置スケール (小型SDおよび中型SD) が造粒物の物性に与える影響を検討した。造粒物の評価には、乾式粒度分布測定,安息角測定,熱重量分析, N₂吸着等温線を測定し, BET表面積はN₂吸着等温線の $P/P_0 = 1 \times 10^{-4} - 2 \times 10^{-2}$ の範囲における吸着量をBET式でフィッティングすることで推算した。

(2) 数値解析による噴霧乾燥プロセスの液滴群蒸発速度の推定

CFDに分散相モデル (Discrete phase model; DPM) を組み込んだCFD-DPMカップリングモデルを用い,個々の液滴の蒸発速度に着目し,噴霧乾燥機内における液滴群の乾燥挙動を詳細に解析した。さらに,噴霧乾燥機の操作条件から液滴群の蒸発速度の推算を試みた。

計算領域は実機と同じスケールとし,計算は流体と液滴との相互作用を考慮した。液滴群の乾燥速度は,次式に示すD₂乗則に基づいて算出した蒸発速度定数Kで評価した。

$$-\frac{dD^2}{dt} = K \quad (1)$$

ここで, D, t, K はそれぞれ液滴径, 時間, 蒸発速度定数を表しており, 個々の液滴径の2乗 (D^2) の経時変化から, その傾きを K として求めた。本研究では, Table 1 に示す条件で数値計算を行った。表中の下線は標準的な計算条件を表しており, 1つの条件を変化させた際にその他の条件はこの標準条件で固定した。なお, 標準条件下で数値計算を行ったところ, 計算によって算出した流体出口温度及び乾燥塔内部の温度分布は実験結果とほぼ同等の値を示し, 本計算の妥当性を確認している。

Table 1 Calculation conditions.

Inlet drying air velocity	1.6, <u>2.1</u> , 2.6	[m/s]
Inlet spray air mass flow rate	4.34×10^{-4}	[kg/s]
Absolute humidity	<u>0.05063</u> , 0.09082, 0.1129	[kg/kg]
Outlet pressure	101325	[Pa]
Inlet drying air temperature	393, <u>423</u> , 453	[K]
Particle time step	1.0×10^{-5}	[s]
Liquid feed rate	1.67, <u>3.33</u> , 5.0	[$\times 10^{-5}$ kg/s]
Droplet size	15, <u>19.6</u> , 30	[μm]

4. 研究成果

(1) SPC粒子の凝集体構造制御と吸着特性評価

攪拌造粒において,異なる結合剤を用いて得られた造粒物の中位径を音波振動式ふるい分け測定器にて測定した。その結果,得られた造粒物の中位径は646.5 μm であった。さらに,造粒物の安息角を測定した結果 (Fig. 1(a),(b)), ZIF-8原末 (Fig. 1(a))と攪拌造粒で得られた造粒物 (Fig. 1(b))の安息角はそれぞれ56.3°, 31.2°であり,造粒プロセスによってZIF-8の流動性が改善された。また,噴霧乾燥造粒において,小型SDおよび中型SDにより得られた造粒物の中位径はそれぞれ17.7 μm , 77.8 μm であった。造粒物のSEM像から,小型SDでは中空構造の造粒物が中型SDでは中空かつしわ状の造粒物構造が確認している。得られた造粒物の安息角

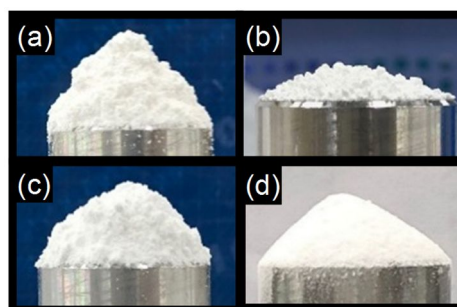


Fig. 2 Angles of repose of (a) ZIF-8 particles and ZIF-8 granules obtained with, (b) high-shear mixer, (c) small-sized spray-dryer, and (d) middle-sized spray-dryer.

は、小型 SD (Fig. 1(c)) では 57.1°であり、ZIF-8 原末と同程度であったが、中型 SD (Fig. 1(d)) では 44.7°と、ZIF-8 の流動性は改善された。

攪拌および噴霧乾燥造粒により得られた造粒物の N_2 吸着等温線 (77 K) を測定した結果を Fig. 2 に示す。いずれもゲート吸着挙動が維持されていることが分かる。また、ZIF-8 原末および攪拌造粒によって得られた造粒物の等温線から BET 表面積を算出すると、それぞれ 1733 m^2/g 、1288 m^2/g であり、ZIF-8 粒子に対する造粒物の BET 表面積の減少率は 25.7 % であった。この減少量には造粒物中の結合剤割合が含まれている。そこで、熱重量分析から、造粒物中の結合剤割合を推算した結果、15.8 % であった。このとき、BET 表面積の減少率と結合剤割合の差は 9.8 % となり、この値が造粒プロセス中に生じた正味の吸着量減少率であるといえる。同様に、小型 SD と中型 SD で得られた造粒物について、正味の吸着量減少率を求めたところ、それぞれ 5.1%、2.8% となった。いずれの場合においても、正味の吸着量減少率は正の値を示し、結合剤割合以上に BET 表面積が減少していた。この要因として、攪拌造粒では、造粒過程でせん断・圧密により、ZIF-8 細孔がつぶれており、噴霧乾燥造粒では、懸濁液の調整過程で、結合剤が細孔内に取り込まれてしまったことが挙げられる。また、攪拌造粒に比べて噴霧乾燥造粒のほうが正味の吸着量減少率が低い。このことから、噴霧乾燥造粒で得られる、疎な造粒物構造のほうが正味の吸着量減少率が小さくなることが示唆された。

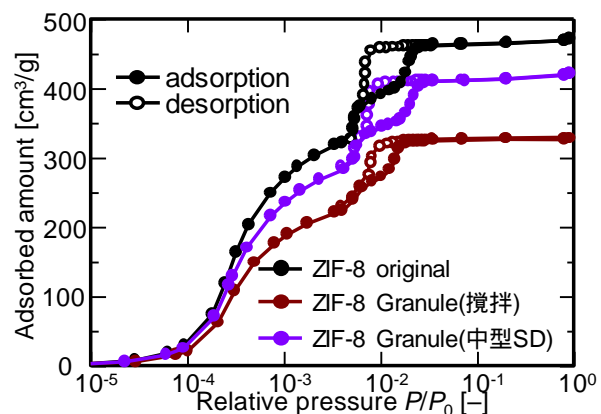


Fig. 2 N_2 adsorption isotherms of ZIF-8 particles and ZIF-8 granules at 77K.

ZIF-8 の攪拌および噴霧乾燥造粒を行った。いずれの造粒プロセスにおいても ZIF-8 の流動性は改善した[1]。また、攪拌造粒において、分子量の小さい高分子結合剤を用いると吸着量減少率が低いことを見出し、さらに、噴霧乾燥造粒で得られる造粒物の吸着量減少率が最も低いことが明らかとなり、SPC 粒子の造粒には噴霧乾燥法が有用であることが示唆された。

(2) 数値解析による噴霧乾燥プロセスの液滴群蒸発速度の推定

標準条件下における数値計算を行い、液滴径の 2 乗の経時変化から算出した蒸発速度定数 K の分布を Fig. 3(黒棒)に示す。 K の平均値は $5.639 \times 10^{-9} m^2/s$ であった。単一径で噴霧しているにもかかわらず、噴霧乾燥機内の液滴はそれぞれ異なる速度で乾燥していることが明らかとなった。噴霧された液滴群から任意に抽出した 2 つの液滴について、 D^2 と液滴-周囲流体間の温度差 (ΔT) の経時変化を確認した。乾燥過程において ΔT の変化が大きい条件では D^2 プロットが曲線になっているのに対し、 ΔT が一定の場合には D^2 プロットが直線に近いことが分かった。これより、 K は ΔT に依存しているといえる。また、噴霧乾燥機内部には流体温度分布が存在し、液滴がそれぞれ異なる飛跡を辿ることを確認しており、これによって ΔT が刻一刻と変化し、液滴群内で K の分布が生じることが示唆された。以上より、

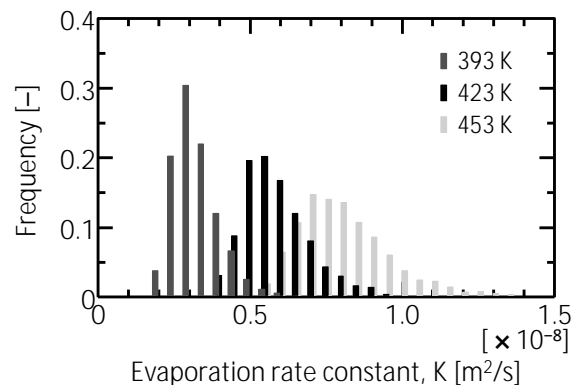


Fig. 3 Frequency distributions of evaporation rate constant K of each droplet.

噴霧乾燥機内部の液滴群は、周囲の流体温度が変化しない理想的な系とは異なり、その流体温度分布の影響によって、個々の液滴がそれぞれ異なる速度で乾燥することが明らかとなった。また、乾燥空気温度を 393, 423, 453 K に変化させた際の液滴乾燥時間分布及び K の分布を Fig. 3 に示す。液滴の平均乾燥時間は、0.120 秒 (393 K), 0.065 秒 (423 K), 0.046 秒 (453 K) であった。乾燥空気温度が高くなるほど液滴乾燥時間が短くなり、 K の値も大きくなった。 ΔT の経時変化から乾燥空気温度が高いほど ΔT が大きくなったことを確認しており、 ΔT の増加に伴い K が大きくなったと考えられる。乾燥空気温度の上昇によって液滴群の K が増大したことが、定量的に明らかとなった。

噴霧乾燥機の異なる操作条件 (乾燥空気, 液供給速度, 液滴径) で CFD-DPM 計算を行い、液滴径減少速度 K の平均値を算出した。さらに、得られた液滴径減少速度 K の無次元相関式を、次元解析により導出した。噴霧乾燥機の操作条件は、装置全体の熱効率 η と、液滴-流体間の熱移動を表す Nu 数の積として表すことができると仮定した。熱効率 η は液滴の蒸発に要する熱量 Q_{droplet} と流入熱量 Q_{inlet} との比である。以上より、液滴径減少速度 K は次の無次元式で表される。

$$K = \eta^a \times Nu = \eta^a \times k Re_d^b Pr^c Gr^d (W/H)^e \quad (2)$$

ここで、 Re_d, Pr, Gr, W, H はそれぞれ粒子レイノルズ数, プラントル数, グラスホフ数, 塔径および塔長を表しており、すべて操作条件により決定される値である。本研究では、噴霧乾燥機の操作条件を変更させて計算した結果から k, a, b, c, d, e を決定した (Fig. 4)。図より、本計算系において、噴霧乾燥機の操作条件から K を推算する無次元相関式を得ることができた。また、操作条件を同時に 2 水準 (乾燥空気温度 453 K, 流量 180 L/min) 変化させた場合にも、直線上に乗ることが確認

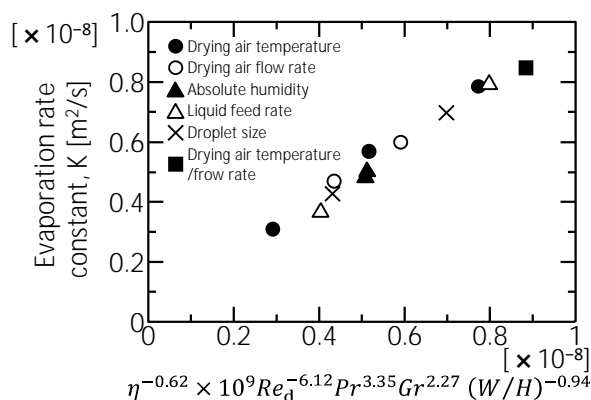


Fig. 4 D^2 -plots of droplets arranged with different distances between droplets in a simple cylinder.

できた。係数 $a-e$ の物理的意味の解明は必要ではあるが、提案する関係式を用いることにより、噴霧乾燥機の操作条件から液滴群の蒸発速度定数 K が予測可能といえる。

CFD-DPM カップリングモデルを用いて噴霧乾燥機内部の熱および流体挙動の数値解析を行った。その結果、乾燥塔内の液滴の運動および熱的挙動を詳細に解析可能となり、 ΔT の変化に伴って蒸発速度定数 K が変動することが明らかとなった。また、噴霧乾燥機の操作条件から K を推算する無次元相関式が得られた。[2,3]

5. 参考文献

- [1] S. Ohsaki, Y. Nakahara, H. Nakamura, S. Watano* "Flowability improvement of soft metal-organic framework particles by wet granulation". *Microporous and Mesoporous Materials*, **293**, 109785 (2020).
- [2] S. Okada, S. Ohsaki*, H. Nakamura, S. Watano* "Estimation of evaporation rate of water droplet group in spray drying process". *Chemical Engineering Science*, **227**, 15938 (2020).
- [3] S. Okada, S. Ohsaki*, H. Nakamura, S. Watano* "Numerical Study on Spray Drying Process: Effect of Nonuniform Temperature Field and Interaction between Droplets on Evaporation Rates of Individual Droplets". *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*, **69**, 102490 (2021).

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 0件）

1. 著者名 Ohsaki Shuji, Nakazawa Riki, Teranishi Akito, Nakamura Hideya, Watano Satoru	4. 巻 302
2. 論文標題 Control of gate adsorption characteristics of flexible metal-organic frameworks by crystal defect	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Microporous and Mesoporous Materials	6. 最初と最後の頁 110215
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.micromeso.2020.110215	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 Okada Sayaka, Ohsaki Shuji, Nakamura Hideya, Watano Satoru	4. 巻 227
2. 論文標題 Estimation of evaporation rate of water droplet group in spray drying process	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Engineering Science	6. 最初と最後の頁 115938
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.ces.2020.115938	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 Okada Sayaka, Ohsaki Shuji, Nakamura Hideya, Watano Satoru	4. 巻 69
2. 論文標題 Numerical Study on Spray Drying Process: Effect of Nonuniform Temperature Field and Interaction between Droplets on Evaporation Rates of Individual Droplets	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical and Pharmaceutical Bulletin	6. 最初と最後の頁 203 ~ 210
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1248/cpb.c20-00788	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 Ohsaki Shuji, Nakahara Yuka, Nakamura Hideya, Watano Satoru	4. 巻 293
2. 論文標題 Flowability improvement of soft metal-organic framework particles by wet granulation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Microporous and Mesoporous Materials	6. 最初と最後の頁 109785
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.micromeso.2019.109785	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16件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 6件）

1. 発表者名 大崎 修司, 岡田 清楓, 仲村 英也, 綿野 哲
2. 発表標題 数値シミュレーションによる噴霧乾燥プロセスの液滴群蒸発速度の推定
3. 学会等名 粉体工学会2020年度秋期研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Shuji Ohsaki, Riki Nakazawa, Akito Teranishi, Hideya Nakamura and Satoru Watano
2. 発表標題 Control of Gate Adsorption Characteristics of Flexible Metal-Organic Framework Particles By Crystal Defect
3. 学会等名 AIChE Annual Meeting 2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Shuji Ohsaki, Sayaka Okada, Hideya Nakamura and Satoru Watano
2. 発表標題 CFD-Dpm Simulations of Spray Drying Process: Drying Kinetics of Individual Droplets in Water Droplet Group
3. 学会等名 AIChE Annual Meeting 2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 S. Ohsaki, Y. Nakahara, H. Nakamura, S. Watano
2. 発表標題 High-Shear Granulation Process of Soft Porous Particles
3. 学会等名 PARTEC 2019 International Congress on Particle Technology (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 寺西 章人, 大崎 修司, 仲村 英也, 綿野 哲
2. 発表標題 特異的吸着挙動を示す多孔性粒子の凝集体構造制御と吸着特性評価
3. 学会等名 粉体工学会2019年度秋期研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岡田清楓, 大崎修司, 仲村英也, 綿野 哲
2. 発表標題 数値シミュレーションを用いた噴霧乾燥挙動の解析と粒子の物性制御
3. 学会等名 第36回製剤と粒子設計シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大崎 修司, 中澤 理紀, 寺西 章人, 仲村 英也, 綿野 哲
2. 発表標題 構造欠陥によるソフト多孔性錯体が示すステップ吸着挙動の制御
3. 学会等名 第33回日本吸着学会研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大崎 修司
2. 発表標題 特異的吸着挙動を示すソフト多孔性錯体粒子の凝集体構造制御
3. 学会等名 2019年度第2回粉体グリーンプロセス研究会講演会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Naoki Kaneda, Shuji Ohsaki, Hideya Nakamura, Satoru Watano
2. 発表標題 Numerical analysis of spray drying process: effect of droplet size distribution
3. 学会等名 8th Asian Particle Technology Symposium (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kohei Takaoka, Shuji Ohsaki, Hideya Nakamura, Satoru Watano
2. 発表標題 Shaping of flexible metal-organic framework particles by compaction
3. 学会等名 8th Asian Particle Technology Symposium (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大崎 修司, 岡田 清楓, 仲村 英也, 綿野 哲
2. 発表標題 数値解析による噴霧乾燥プロセスの液滴群蒸発速度の推定
3. 学会等名 第55回技術討論会 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大崎 修司, 寺西 章人, 仲村 英也, 綿野 哲
2. 発表標題 ソフト多孔性粒子の凝集体構造制御と吸着特性評価
3. 学会等名 化学工学会第52回秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大崎 修司, 寺西 章人, 仲村 英也, 綿野 哲
2. 発表標題 柔軟な多孔性配位錯体粒子の凝集体構造制御と吸着特性評価
3. 学会等名 第34回日本吸着学会研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大崎 修司, 中澤 理紀, 仲村 英也, 綿野 哲
2. 発表標題 結晶欠陥によるフレキシブル多孔性金属錯体が示す特異的吸着挙動の制御
3. 学会等名 分離技術会 年会2021 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大崎 修司
2. 発表標題 粒子合成・乾燥・打錠に関する最新研究の紹介
3. 学会等名 第8回「粉体の機械的単位操作に関する参加型講演会」(招待講演)
4. 発表年 2021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

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
---------	---------