

令和 5 年 6 月 9 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2019～2022

課題番号：19K22205

研究課題名（和文）電気化学的アミノ酸合成を実現するための複合無機ナノ触媒の創製

研究課題名（英文）Creation of inorganic composite nanocatalysts to realize electrochemical amino acid synthesis

研究代表者

山内 美穂（Yamauchi, Miho）

九州大学・先導物質化学研究所・教授

研究者番号：10372749

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、再生可能エネルギー由来の電気エネルギーを使ってアミノ酸を合成するための複合無機ナノ触媒の創製と電気化学反応システムの構築を行う。酸化チタンで表面を被覆したチタン電極として、水熱処理により表面にアナターゼ型酸化チタンを直接成長させたチタン製メッシュ（TiO₂-Ti）を作製した。最適化された反応条件では、アラニンが99%のファラデー効率で電気化学的に合成された。さらに、その他のアミノ酸の電解合成をおこなった。TiO₂-Ti電極を用いたアミノ酸電解合成は、アラニン以外の様々な性質の官能基を側鎖に持つアミノ酸の合成にも成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水を水素源とし、電気をエネルギー源とするアミノ酸生成反応は、より原始の地球環境に近い状態起こると考えられ、生命誕生に関わるアミノ酸の生成プロセスとして地球科学においても注目される。また、電気化学的アミノ酸合成は、再生可能電力を用いた様々な新規化学合成プロセスが開発される中で、特に、高付加価値の化学物質を作製するための重要な技術になると考えられる。

研究成果の概要（英文）：We prepared a composite inorganic nanocatalyst and constructed an electrochemical reaction system for synthesizing amino acids using electric energy derived from renewable energy. As a titanium electrode coated with titanium oxide, a titanium mesh (TiO₂-Ti) was fabricated by directly growing anatase-type titanium oxide on the surface by hydrothermal treatment. Under the optimized reaction conditions, alanine was electrochemically synthesized with a Faradaic efficiency of 99%. Furthermore, electrosynthesis of other amino acids was performed. Amino acid electrosynthesis using a TiO₂-Ti electrode can also be applied to the synthesis of amino acids having side chains with various functional groups other than alanine. Glycine, aspartic acid, glutamic acid, leucine (Leu), and phenylalanine were produced by reacting alpha-keto acids and NH₄OH as starting materials under the same conditions as in alanine synthesis. Valine, tyrosine, and isoleucine were electrochemically synthesized.

研究分野：固体物性化学、ナノ化学、触媒化学

キーワード：電解合成 アミノ酸 TiO₂ アルファ-ケト酸 アルファ-アミノ酸

1. 研究開始当初の背景

アミノ酸は、食品分野における旨味調味料や家畜用の飼料添加剤などの用途の拡大により、近年需要が大幅に増大している。現在、アミノ酸は主に発酵法により製造されている。発酵法では、サトウキビなどから得られる糖蜜を、アンモニアなどの窒素源存在下、微生物により発酵し、生産されたアミノ酸を発酵液から分離・精製する。発酵法には、生理活性のある L-体のアミノ酸を選択的に製造できる、植物原料であるため製造されるアミノ酸の食品としての安全性が高いなどの利点がある反面、食料である糖を原料に用いる、発酵過程において大量のエネルギー（主に発酵液への酸素の流通、および、発酵液の攪拌）、水、時間を消費するなどの欠点が存在する。従って、食料と競合しない原料を用い、短時間でエネルギー消費が少ないアミノ酸製造法の確立が望まれる。化学合成法では、石油由来の化学薬品を原料にして効率的に短時間でアミノ酸を製造することができる。最も確立された化学合成法は、アルデヒドにアンモニア、シアン化物を反応させることでアミノ酸を得るストレッカー法であり、一部のアミノ酸の工業生産に用いられている。しかしながら、食品や医薬品、飼料用途であるアミノ酸の製造過程において、毒性の高いシアン化合物を用いることが問題視されている。一方、 α -ケト酸の還元的アミノ化反応では、毒性を有する化学物質を使用せずに高収率でアミノ酸を製造することができる。現在のところ、原料である α -ケト酸の効率的で環境負荷の少ない製造方法はまだ十分に確立されていない。しかし、近年では食料と競合せず、環境負荷の少ない木質バイオマスの化学的な分解で、数多くのカルボン酸が製造可能であることが示されており、中には、一段階の単純な酸化還元反応で α -ケト酸へ変換可能なシュウ酸、グリコール酸、乳酸、リンゴ酸や 4-ヒドロキフェニル乳酸が含まれる。従って、一部のアミノ酸は木質バイオマス由来で製造されることが期待できる。 α -ケト酸の還元的アミノ化反応によるアミノ酸合成を電気化学的に行った例は、1950 年代後半より散発的に数例報告されているが、いずれも電極触媒に水銀、鉛などの有毒物質、もしくは、白金、パラジウムなどの貴金属が用いられている。さらに、いずれの報告においても電気化学反応のフアラデー効率 $50\text{-}80\%$ 程度で十分に高くなかった。

2. 研究の目的

再生可能エネルギーから作られる電力をエネルギー源として、環境負荷の少ない原料から有用物質の作製することは、持続可能な社会の実現に大きく貢献するものと考えられる。本研究では、再生可能エネルギー由来の電気エネルギーを使ってアミノ酸を合成するための複合無機ナノ触媒の創製と電気化学反応システムの構築を行う。電気化学的アミノ酸合成は、再生可能電力を用いた様々な新規化学合成プロセスが開発される中で、高付加価値の化学物質を作製するための重要な技術になると考えられる。アミノ酸は、アミノ基とカルボキシル基の両方の官能基を持つ有機化合物であり、生体のタンパク質の構成ユニットとなっている。水を水素源とし、電気をエネルギー源とするアミノ酸生成反応は、より原始の地球環境に近い状態起こると考えられ、生命誕生に関わるアミノ酸の生成プロセスとして地球科学においても注目される系である。

3. 研究の方法

カルボン酸と NH_3 からアミノ酸が生成する熱化学的反應では、 α -位がカルボニル基に置換されたカルボン酸である α -ケト酸と NH_3 が反応してイミンが生成し、さらに、還元剤との反応により

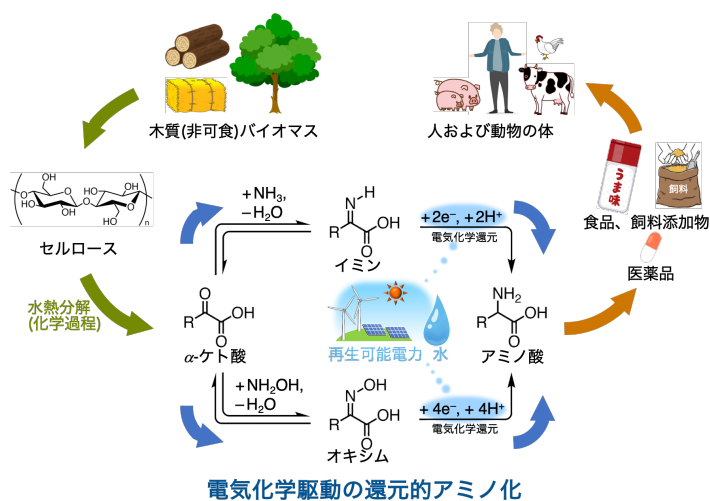


図1 本研究で実施するアラニン電解合成システム。

イミンが 2 電子還元されることで完了する。これを電気化学的に行うためには、カルボン酸の活性化能とイミンの還元能を有する電極触媒を作製する必要がある。カルボン酸は化学的に安定であるため、カルボン酸を活性化し、電気化学的に還元することは非常に困難である。また、水溶液中での反応では、水の還元による水素発生と競合するため、選択的にカルボン酸を活性化する電極触媒の探索が必要となる。我々は、これまでに、構造制御されたアナターゼ TiO_2 をカソードとすることで、水を水素源として電気化学的にカルボン酸を還元することにより高効率にアルコールを合成すること

に世界で初めて成功している。一般的に、金属の触媒表面では、水の還元が進行するため、カルボン酸還元が進行することはない。一方、アナターゼ TiO_2 上ではカルボン酸が吸着し、その還元反応が水の反応よりも速やかに進行することを明らかにした。さらに、表面積が大きなメッシュ上の Ti をチタン源として、メッシュ上に直接アナターゼ TiO_2 を成長させた $\text{TiO}_2\text{-Ti}$ メッシュカソードを用いることで、アルコールを連続的に合成することにも成功している。多様なカルボン酸に適用したところ、この $\text{TiO}_2\text{-Ti}$ メッシュカソードは、 α -ケト酸のカルボニル基の高い還元性能を有することが明らかとなってきた。したがって、 $\text{TiO}_2\text{-Ti}$ メッシュカソード上では、 α -ケト酸と NH_3 からのイミン生成とそれに引き続いておこるイミンの2電子還元反応が電気化学的に促進されると期待される (図 1)。

4. 研究成果

酸化チタンで表面を被覆したチタン電極として、水熱処理により表面にアナターゼ型酸化チタンを直接成長させたチタン製メッシュを既報の方法に従って作製した。以下にその詳細を示す。チタン製メッシュを、テフロン内筒型耐圧密閉容器に、1M NaOH 水溶液とともに封入し、220 °C で加熱・冷却した後、0、1 M HCl 水溶液およびイオン交換水で洗浄することで、 $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ で被覆されたチタンメッシュ、イオン交換水を入れて密閉し、再び加熱した。容器を室温まで冷ました後、イオン交換水およびエタノールで洗浄し、乾燥することで、 $\text{TiO}_2\text{-Ti}$ 電極を得た。また、図 2a のような二室セルに $\text{TiO}_2\text{-Ti}$ 電極を設置し、アミノ酸の電解合成をおこなった。

最初に、 NH_3 や NH_2OH を窒素源とする、糖の代謝物質であるピルビン酸からの生体内のエネルギー生産に関係するアラニンの合成をおこなった、図 1b、c に、ピルビン酸を含む $\text{NH}_3/(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 緩衝液 (pH 10)、およびピルビン酸と $(\text{NH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ を含む水溶液 (pH 0、53) 中における TiO_2/Ti メッシュ電極のサイクリックボルタモグラム (CV) を示す。どちらの CV においても、ピルビン酸の非存在下に比べて存在下では、可逆水素電極 (RHE) 基準で -0、2 V よりも低い電位領域において、顕著な電流密度の増加が観測された、従って、この電位領域においてピルビン酸もしくは、そのイミンやオキシムの電気化学的水素化が進行することがわかる、次に、2

室型電気化学セルを用いて、 NH_3 および NH_2OH の存在下、約 -0、40 V vs RHE の印加電位にてピルビン酸の電解水素化を行なった、反応後の生成物を分析すると、 NH_2OH を用いた場合はアラニンが 78% のファラデー効率で生成し、一方、 NH_3 の場合は、アラニンと乳酸がそれぞれ 28% と 24% のファラデー効率で生成することがわかった (図 2d)、ここで、ファラデー効率は、電気化学反応中に系に流れた電流量のうち、目的物の生成に使われたものの割合であり、生成物の選択性に相当する指標である、 NH_2OH 存在下においてアラニンがより選択的に得られるのは、 NH_2OH のピルビン酸に対する反応性が高く、中間体であるオキシムが定量的に生成するためである、

次に、 NH_2OH を窒素源として反応条件の最適化を行なったところ、アラニンへの選択性は、 NH_2OH の濃度および、pH、温度の影響を大きく受けることが明らかになった。ピルビン酸に対して 1、2 当量を超える NH_2OH が系中に存在する場合、アラニン生成効率は、 NH_2OH の濃度上昇とともに低下した (図 2e-i)、これは、ピルビン酸に対して過剰量の NH_2OH が系中に残存すると、 NH_2OH の還元が優先的に起こるためである、また、pH の低下とともにアラニン生成の選択

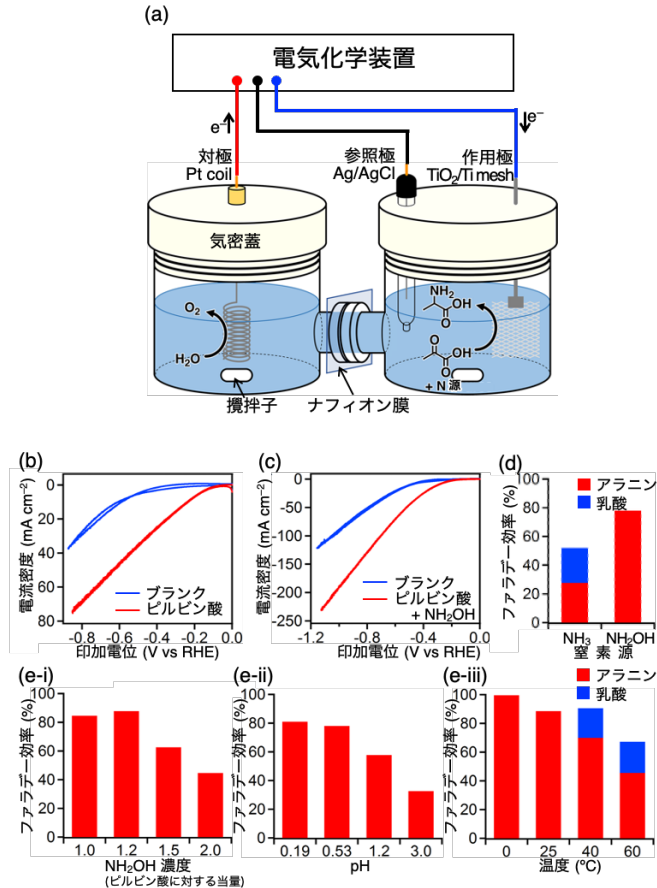


図 2 (a) アラニン電解合成システム、 TiO_2/Ti メッシュ電極の (b) NH_3 および (c) NH_2OH 共存下での CV、(d) NH_3 および NH_2OH 共存下でのピルビン酸還元によるアラニンおよび乳酸生成のファラデー効率、(e) NH_2OH 共存下でのピルビン酸還元におけるアラニンおよび乳酸生成のファラデー効率の (i) NH_2OH 濃度、(ii) pH、(iii) 温度依存性。

性が向上するのは (図 2e-ii)、オキシムのプロトン化により、アラニンの生成が加速されるためである、(参照：ピルビン酸オキシムプロトン化の pK_a は 1、3)、実際、オキシムの水素化のようなプロトン移動を伴う還元反応では、基質のプロトン化により酸化還元電位が貴側にシフトし、反応が加速されることが知られている、また、オキシムは酸性条件下の加熱により加水分解を受け、原料のケトンと NH_2OH を与えるため、高温において乳酸が副生成物として生じたものと考えられる (図 2e-iii)、最適化された反応条件では、アラニンが 99% のファラデー効率で電気化学的に合成された、

さらに、その他のアミノ酸の電解合成をおこなった。TiO₂-Ti 電極を用いたアミノ酸電解合成は、アラニン以外の様々な性質の官能基を側鎖に持つアミノ酸の合成にも適用できる。アラニン合成と同様な条件で、 α -ケト酸と NH_2OH を出発原料として反応を行うことで、グリシン (Gly)、アスパラギン酸 (Asp)、グルタミン酸 (Glu)、ロイシン (Leu)、フェニルアラニン (Phe)、バリン (Val)、チロシン (Tyr)、イソロイシン (Ile) を電気化学的に合成することに成功した、これらのうち、アスパラギン酸、フェニルアラニン、バリン、チロシン、イソロイシンは、初めて電気化学的に合成されたアミノ酸である。また、90% を超える高いファラデー効率でグリシン、アスパラギン酸、グルタミン酸、ロイシンが合成された、アラニンとグルタミン酸の合成のファラデー効率 (それぞれ 99、97%) はこれまでで最も高い値である、その他のアミノ酸については 60-87% と若干低い値となるのは、原料の α -ケト酸が水に溶けにくく、反応溶液中の原料の濃度が低くなるためである。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計9件（うち査読付論文 9件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 A. Chapman et al.	4. 巻 95
2. 論文標題 Achieving a Carbon Neutral Future through Advanced Functional Materials and Technologies	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Bull. Chem. Soc. Jpn.	6. 最初と最後の頁 73-103
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1246/bcsj.20210323	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 該当する
1. 著者名 H. Eguchi, K. Kato, G. Juhasz, M. Yamauchi	4. 巻 11
2. 論文標題 Selectivity Enhancement in Electrochemical Reduction of Oxalic Acid on Titanium Dioxide Nanoparticles Achieved by Shape and Energy-states Controls	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Catal. Sci. Technol.	6. 最初と最後の頁 7592-7597
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1246/cl.210454	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 M. Yamauchi	4. 巻 50
2. 論文標題 Inorganic Nanocatalysts for Hydrogenation Reactions Contributable to a Sustainable Material Supply	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chem. Lett.	6. 最初と最後の頁 1901-1908
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1246/cl.210454	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 M. Isegawa, A. Staykov, M. Yamauchi	4. 巻 125
2. 論文標題 Proton-Coupled Electron Transfer in Electrochemical Alanine Formation from Pyruvic Acid: Mechanism of Catalytic Reaction at Interface between TiO ₂ (101) and Water	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. C	6. 最初と最後の頁 12603-12613
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcc.1c01304	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 Fukushima Takashi, Higashi Manabu, Kitano Sho, Sugiyama Takeharu, Yamauchi Miho	4. 巻 351
2. 論文標題 Multiscale design for high-performance glycolic acid electro-synthesis cell: Preparation of nanoscale-IrO ₂ -applied Ti anode and optimization of cell assembling	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Catalysis Today	6. 最初と最後の頁 12 ~ 20
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cattod.2019.03.071	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 Fukushima Takashi, Yamauchi Miho	4. 巻 51
2. 論文標題 Electrosynthesis of glycine from bio-derivable oxalic acid	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Applied Electrochemistry	6. 最初と最後の頁 99 ~ 106
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10800-020-01428-x	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 Fukushima Takashi, Yamauchi Miho	4. 巻 55
2. 論文標題 Electrosynthesis of amino acids from biomass-derivable acids on titanium dioxide	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 14721 ~ 14724
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9cc07208j	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 Sadakiyo Masaaki, Hata Shinichi, Fukushima Takashi, Juh?sz Gergely, Yamauchi Miho	4. 巻 21
2. 論文標題 Electrochemical hydrogenation of non-aromatic carboxylic acid derivatives as a sustainable synthesis process: from catalyst design to device construction	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 5882 ~ 5889
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8CP07445C	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 Yamauchi M., Hata S., Eguchi H., Kitano S., Fukushima T., Higashi M., Sadakiyo M., Kato K.	4. 巻 9
2. 論文標題 Catalytic enhancement on Ti-Zr complex oxide particles for electrochemical hydrogenation of oxalic acid to produce an alcoholic compound by controlling electronic states and oxide structures	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Catalysis Science & Technology	6. 最初と最後の頁 6561 ~ 6565
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9CY01541H	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13件 (うち招待講演 13件 / うち国際学会 9件)

1. 発表者名 Miho Yamauchi
2. 発表標題 Efficient Hydrogenation Reactions for Energy Storage and Materials Conversion
3. 学会等名 44th International Conference on Coordination Chemistry (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山内美穂
2. 発表標題 無機ナノ触媒を用いた未来型物質変換
3. 学会等名 熊本大学産業ナノマテリアル研究所2022シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 M. Yamauchi
2. 発表標題 Inorganic Nanomaterials to Achieve Efficient Electrochemical Hydrogenation for Energy Storage and Materials Conversions
3. 学会等名 Pacifichem2021, Session123, "Catalytic addition and removal of hydrogen for upgrading oxidized bio-related and renewable compounds" (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 M. Yamauchi
2. 発表標題 Inorganic nanocatalysts for hydrogenation reactions toward sustainable material conversion
3. 学会等名 17th Japan-Taiwan Catalysis Symposium (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 M. Yamauchi
2. 発表標題 Inorganic nanocatalysts for hydrogenation reaction toward sustainable material conversion
3. 学会等名 2021 MIRA12.0 Workshop in Materials Science (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 M. Yamauchi
2. 発表標題 Inorganic Nanocatalysts for Efficient Material Conversion
3. 学会等名 The 23rd International Conference-School, Advanced Materials and Technologies 2021 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山内美穂
2. 発表標題 高効率物質変換のための無機ナノ粒子触媒の創製
3. 学会等名 "日本物理学会2020年秋季大会 領域9, 領域1, 領域7, 領域10, 領域11シンポジウム ハイロドジェノミクスー変幻自在な水素を活かすサイエンス" (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 M. Yamauchi
2. 発表標題 Nanomaterials to achieve electrochemical hydrogenation for efficient materials conversions
3. 学会等名 12th China-Japan Joint Symposium on Metal Cluster Compounds (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 M. Yamauchi
2. 発表標題 Inorganic Nanomaterials to Achieve Efficient Electrochemical Hydrogenation for Energy Storage and Materials Conversions
3. 学会等名 7th Asian Conference on Coordination Chemistry (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山内美穂
2. 発表標題 水素化を介した無機ナノ粒子上での高効率エネルギー変換
3. 学会等名 日本金属学会 2019年秋期講演大会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 M. Yamauchi
2. 発表標題 Inorganic Nanocatalysts to Achieve Efficient Electrochemical Hydrogenation for Energy Storage and Materials Conversions
3. 学会等名 ETA-ICAT joint symposium on catalysis (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 M. Yamauchi
2. 発表標題 Inorganic Nanocatalysts for Efficient Power Storage into liquid
3. 学会等名 2nd International Conference on Materials Science and Chemistry (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 M. Yamauchi
2. 発表標題 高効率物質変換のための無機ナノ粒子触媒の創製
3. 学会等名 日本物理学会 第75回年次大会 (2020年) (招待講演)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計7件

1. 著者名 福嶋 貴, 北野翔, 山内 美穂	4. 発行年 2020年
2. 出版社 クリーンテクノロジー, 解説, 日本工業出版	5. 総ページ数 4
3. 書名 アルコール溶液をキャリアとする高効率蓄電システム	

1. 著者名 福嶋 貴, 山内 美穂	4. 発行年 2020年
2. 出版社 月刊「化学」, 解説, 化学同人	5. 総ページ数 4
3. 書名 水とバイオマスからアミノ酸をつくる! - 発酵より簡便で既存の化学合成法より安全な合成プロセス	

1. 著者名 福嶋 貴, 山内 美穂	4. 発行年 2020年
2. 出版社 クリーンエネルギー, テクニカルレポート, 日本工業出版	5. 総ページ数 3
3. 書名 電気エネルギーを用いたバイオマス由来カルボン酸と水からの高効率なアミノ酸合成	

1. 著者名 福嶋 貴, 山内 美穂	4. 発行年 2020年
2. 出版社 バイオサイエンスとインダストリー (B&I), トピックス, (一財) バイオインダストリー協会	5. 総ページ数 1
3. 書名 a-ケト酸の電気化学的還元による効率的アミノ酸合成法	

1. 著者名 福嶋 貴, 北野 翔, 山内 美穂	4. 発行年 2019年
2. 出版社 化学工業社	5. 総ページ数 6
3. 書名 月刊「ケミカルエンジニアリング」	

1. 著者名 福嶋 貴, 北野 翔, 山内 美穂	4. 発行年 2020年
2. 出版社 化学工業社	5. 総ページ数 4
3. 書名 月刊「ケミカルエンジニアリング」	

1. 著者名 福嶋 貴, 山内 美穂	4. 発行年 2020年
2. 出版社 化学同人	5. 総ページ数 4
3. 書名 月刊「化学」	

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 電極触媒およびアミン化合物の製造方法	発明者 山内美穂、福嶋貴、 赤井翔	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、PCT/JP2020/ 8535	出願年 2020年	国内・外国の別 外国

〔取得〕 計0件

〔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
---------	---------