

機関番号：82509

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550172

研究課題名(和文)重合誘起相分離を利用した高性能固定化Pdナノ触媒の創製

研究課題名(英文)Fabrication of Palladium-Incorporated Porous Polymer Composites

研究代表者

加藤 慎治 (Kato, Shinji)

一般財団法人川村理化学研究所・高分子化学研究室・室長

研究者番号：10415458

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円、(間接経費) 1,260,000円

研究成果の概要(和文)：各世代ポリアミドアミン(PAMAM)デンドリマーを用いた集積化リガンド含有モノマー、および、それらの対照となる低分子性モノマーを種々合成し、それらを用いて、重合誘起相分離(PIPS)によりPdナノ粒子担持多孔性ポリマーを調製した。種々の解析結果より、ダイナミックなPIPSプロセスにおいて、Pd²⁺イオンからPd⁰へと還元反応が進行する中、Pd成分が「アセンブラー」として機能して低分子性モノマーが集積化できることが示された。しかし、一方では、触媒反応において、低分子性モノマーを用いたポリマーの場合、集積化リガンドモノマーのそれに比べ、Pd漏出抑制が劣るのが確認された。

研究成果の概要(英文)：This study investigated on ligand integration effect of poly(amidoamine) (PAMAM) dendrimers working in the solid composite systems, which was significant for stabilizing Pd nanoparticles (PdNPs). To carry forward this research, the PAMAM dendrimer (typically for the fourth generation) was modified with polymerizable functions and tied to polymer networks constituting porous composites through the polymerization-induced phase separation (PIPS) strategy. The obtained results indicate that creation of PdNPs is strongly affected by the dendrimer template. Also, the crucial importance from perspective of catalytic applications is strong suppression of Pd leaching for the dendrimer-utilized porous polymer composites. All these characteristics are in marked contrast to those of the composite that was fabricated with a non-integrated, small molecule ligand system.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学 機能物質化学

キーワード：触媒 Pdナノ粒子 多孔性ポリマー 重合誘起相分離

1. 研究開始当初の背景

パラジウム (Pd) は自然界随一の触媒性遷移金属として知られ、電子材料や医薬品など、多くの高付加価値化成品の合成触媒として実用に供されている。特に、グリーンサステナブルケミストリーの観点から、不溶性担体に固定化された Pd ナノ粒子 (PdNPs) 触媒が、リサイクル可能な低環境負荷型触媒として、基礎・応用の両面において活発に研究されている。一方で、高価な貴金属である Pd の使用量低減の観点からも、固定化 PdNPs 触媒は重要度の高い研究対象となっている。

固定化 PdNPs 触媒に求められる特性は、以下の3点である。

- (1) 均一分散系 (溶液系) で機能する Pd 触媒と比較して、その活性に遜色がない。
- (2) 固定化担体からの Pd 成分の不可逆的な脱離 (リーチング) が、高度に抑制できる。
- (3) 水系合成反応において、高活性触媒として使用できる。

研究開始当初、使用時に固定化担体から遊離した原子状 Pd またはクラスター状 Pd が触媒として機能する、高活性固定化 Pd 触媒の例が多く報告されていた¹⁾。これらにおいては、固定化 Pd 触媒は、触媒有効成分である遊離 Pd を反応系に供給する「リザーバ」としての役割を果たしている。すなわち、これらは不均一系触媒としての見かけはしているが、その触媒反応の本質は均一系である。したがって、反応系からの触媒の分離の困難さや、生成物中への Pd コンタミネーション等、均一系触媒が従来かかえる問題点を必然的に包含する。

このような観点より、均一系触媒に匹敵する高い触媒活性を維持したまま、反応系への Pd 成分洩れ出しを高度に抑制できる「不均一系触媒」が、強く求められることになる。その上で、水系触媒反応におけるリサイクル使用が達成されれば、環境負荷を極力抑えた新世代の Pd 触媒を開発することが可能となる。

2. 研究の目的

私たちのグループでは、ラジカル重合における成長鎖末端ラジカルが Pd イオンの還元剤として機能することに着目し、重合誘起相分離プロセスと Pd 還元反応を組み合わせた、新しい PdNPs 担持多孔性ポリマーの調製法の開発に成功している²⁾。この方法では、重合基を導入したポリアミドアミン (PAMAM) デンドリマーおよび Pd 塩の存在下、架橋性モノマーの加熱により重合相分離を誘起させることにより、小粒径 PdNPs が担持された多孔性ポリマーをワンポットで簡便に調製できる。得られた触媒ポリマーは、次のような特長を有する。

- (1) ポリマーと空孔が共連続的に絡み合った多孔構造を有し、高い比表面積、高い空隙率を有するメソ孔含有ポリマーである (BET 比表面積: $> 500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 平均細孔径: $< 10 \text{ nm}$)。
- (2) ポリマー中の PdNPs は、触媒性に優れた

(111) 面を結晶露出面として有する、直径 2 ~ 3 nm の小粒径粒子である。

(3) 水系 Suzuki-Miyaura 反応に対して高い活性を示し、また、良好にリサイクル使用が可能である。触媒ポリマーからの Pd 成分の不可逆的な脱離は、ほとんど起きない ($< 1.5 \text{ ppm}$)。

これらの特長は、重合反応と還元反応が拮抗して (協同的に) 起こる条件の中で、PdNPs の成長 (粒径や結晶性) が高度に制御された結果、達成できたものと考えられる。また、このポリマーはユニークな階層的 Pd キャプチャー構造 [マイクロスコピック網目 (ポリマー/空孔共連続構造) 分子状網目 (ポリマーネットワーク) 集積化リガンド (デンドリマー) PdNPs] を有しており、きわめて高い Pd 洩れ出し抑制効果を示す。

本ポリマー触媒における PdNPs の安定的担持には、重合基を導入した PAMAM デンドリマーが重要な役割を果たしている。それでは、相分離現象をともなうラジカル重合プロセスにおいて、比較的柔軟な骨格 (幹構造) を有する PAMAM デンドリマーは、どのような摂動を受けながら重合反応に関与し、また、どのような広がり構造をとってポリマー中に固定 (共重合) されているのであろうか。高分解能透過型電子顕微鏡 (HR-TEM) 観察から得られた PdNPs の粒子径と用いた PAMAM デンドリマーのサイズを照らし合わせた結果からは、1 分子の PAMAM デンドリマーが単独で PdNPs を安定化しているわけではないことが示唆された。すなわち、PAMAM デンドリマーが複数分子集合し、PdNPs を安定化しているものと考えられる。ただし、本系の場合、PAMAM デンドリマー各分子は周囲のポリマーマトリックスに共有結合で固定化されており、デンドリマーが数分子凝集した疑似分子として作用する。そこで、ダイナミックな重合誘起相分離プロセスにおいて、Pd^{II} イオンから Pd⁰ へと還元反応が進行する中、Pd 成分が「アセンブラー」として機能し、PAMAM デンドリマーの集合体が形成されたものと仮説を立てた。

以上の研究状況を踏まえ、本研究では、重合誘起相分離プロセスにおいて、Pd をアセンブラーとしたリガンド集積化システム的一般原理を導くべき取り組み、Pd 成分洩れ出しを高度に抑制でき、且つ、高い触媒活性を有する固定化 PdNPs 触媒の安定的調製法の確立を目指した。また、上記得られた知見をフィルム形態での重合相分離形成に応用し、PdNPs 担持多孔性ポリマーのフィルムを利用したハイスループット触媒システムの創製に取り組んだ。

3. 研究の方法

(1) PdNPs/リガンド複合体形成の機構およびその構造の解明

以下に示す項目について、PdNPs/リガンド複合体形成・構造、および、それに付随する触媒特性に対しておおよそ効果について検

討した。

1)リガンドモノマーの分子構造(分子サイズ・3次元のひろがり、等) - 先の研究で用いた dendritic 構造の必要性の有無を中心に、リガンド部位を含有する低分子モノマーの使用可否について。

2)ポリマーネットワークの構造(架橋点間距離・架橋点間のスペース構造、等)

3)多孔性ポリマーの微細構造(比表面積・細孔径・全細孔体積、等)

(2)PdNPs 担持多孔性ポリマーフィルムを利用したハイスループット触媒システムの創製

私たちの研究グループでは、UV 硬化性ポリマーを用い、フォトリソグラフィ手法により逐次積層型マイクロチャネル(mc)を作製することに成功している^{3,4)}。この方法の利点は、チャネル内壁(ボトム、ウォール、トップ)を構成するポリマー層の組成を目的に応じて任意・独立に制御できることにあり、テーラーメイド型 mc リアクタ作製への活用が期待できる。

そこで、上記の PdNPs 担持多孔性ポリマー調製に関する知見を生かし、UV 光ラジカル重合相分離により、高比表面積の PdNPs 担持多孔性フィルムを基材上に作製することを試みた。これは、PdNPs 担持フィルムをチャネル内壁(ボトム層)に組み込んだ mc リアクタの調製に用い、固定化 PdNPs によるフロー系ハイスループット触媒の創製を行うための前段の検討に位置づけられる。

4. 研究成果

(1) PdNPs/リガンド複合体形成の機構およびその構造の解明

1-1 ポリマーネットワーク構造の効果

重合誘起相分離プロセスと Pd 還元反応を組み合わせた PdNPs 担持多孔性ポリマーの調製において、架橋性モノマーの化学構造およびその比率を変えることにより、得られるポリマーの微細構造が劇的に変化することが確認された。

架橋性モノマーとして、エチレングリコールジメタクリレート(EG)、1,4-ブタンジオールジメタクリレート(BG)、および1,6-ヘキサジオールジメタクリレート(HX)を用いた。リガンドモノマーとしては、PAMAM dendritic 構造のような集積型リガンドをベースとしたタイプではなく、ジメチルエチレンジアミンによる低分子型モノマーを用いた。Fig.1 に、得られたポリマーの N₂ ガス吸脱着テストより求めた等温吸着線と細孔サイズ分布を示す。また、Fig.2 にそれぞれのポリマーの表面 SEM 画像を示す。等温吸着線より、N₂ 分子の吸着量がポリマーごとに大きく異なることが認められ、BET 比表面積値は、EG、BG、HX それぞれに対して、それぞれ、570、100、1.0 m² g⁻¹であった。このように、PIPS プロセスを経て調製される 多孔性ポリマ

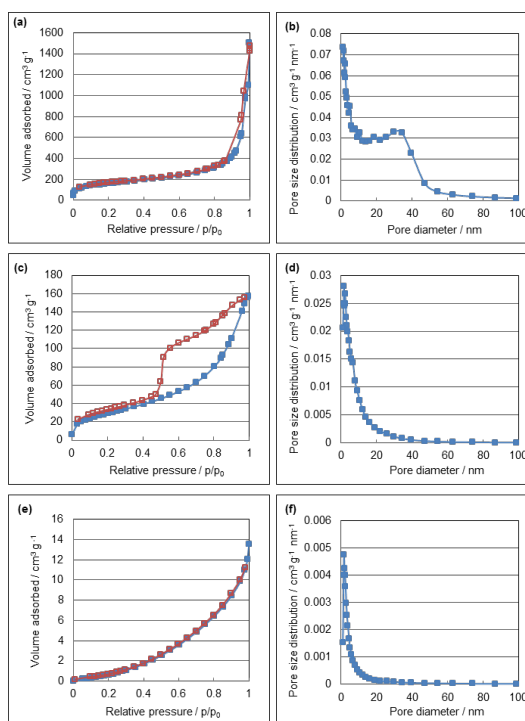


Fig.1 多孔性ポリマーのN₂ガス等温吸着線および細孔サイズ分布: (a)(b), EG; (c)(d), BG; (e)(f), HX.

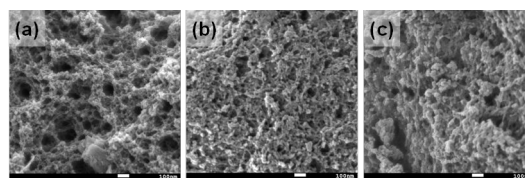


Fig.2 多孔性ポリマー表面のFE-SEM画像: (a), EG; (b), BG; (c), HX.

ーにおいて、架橋性モノマーの化学構造の違いにより、細孔プロファイルが大きく変化することが確認された。

触媒特性に大きく関連する PdNPs のモルフォロジーについて、TEM、広角 X 線回折分析(WAXS)、および、一酸化炭素(CO)被毒テストを行い評価した。TEM および WAXS から、3 種のポリマーでは等しく、(111)露出面を有する直径約 5.0 nm の結晶性 PdNPs が存在することが確認された。しかしながら、CO 吸着量はポリマーにより大きく異なり、その結果より、ポリマー調製時に仕込んだ Pd²⁺ に対して、EG では 21%もの高い割合で Pd 原子が表面に露出していることが見いだされたのに対し、BG では 8.4%、HX では 0.7%と大幅に低下した。これらの違いは、先に示したポリマー細孔プロファイルの結果を反映していることは明らかである。

これらのポリマーを 4'-bromoacetophenone と phenylboronic acid の水系 Suzuki-Miyaura カップリング反応の触媒として応用した結果(80%)、いずれも 2h で収率 90%に達し、優れた触媒性を示すことが確認された(Fig.3a)。また、いずれのポリマーも 5 回以上、同様の条件で触媒反応を行うことができ、良好な繰り返し使用が示された(Fig.3b)。しかしながら、

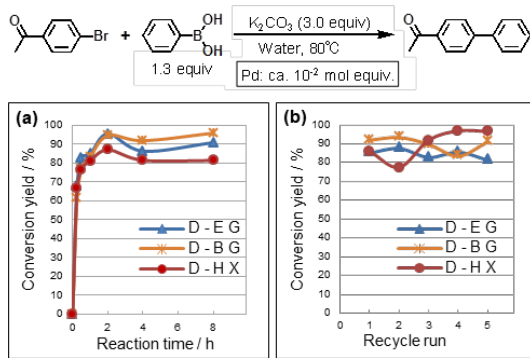


Fig.3 多孔性ポリマーの触媒作用
(水系Suzuki-Miyauraカップリング反応)

Hot filtration テストを行ったところ、EG、BG が 65%以上の高い収率を示し、反応液中への顕著な Pd 漏出(Pd リーチング)が示されたのに対し、HX では 1.1%であり、Pd リーチングの大きな抑制効果が確認された。これらの結果は、ICP-AES 分析による反応液中への Pd 定量評価結果からも支持された。

本結果は、架橋性モノマーの化学構造を変え、PIPS で得られる多孔性ポリマーの微細構造を制御することにより、低分子型リガンドモノマーを用いたポリマーにおいても PdNPs の安定化が達成され、Pd リーチングが抑制され触媒性に優れたポリマーを提供できることが示された。

1-2 リガンドモノマー/Pd 比の効果

次に、架橋性モノマーを EG に固定し、リガンドモノマーと Pd の比を変化させ、PdNPs モルフォロジーと触媒特性に及ぼす影響を詳細に調べた。リガンドモノマーとしては、集積化リガンドとして第 4 世代 PAMAM デンドリマー(G4-m)、低分子リガンドとして DMEn-m を用いた。

得られたポリマー(G4-p、DMEn-p)は、架橋性モノマーとして EG を用いたことより、たいへん大きな BET 比表面積を示す多孔性ポリマーであった(450-600 m² g⁻¹)。用いるリガンドモノマーの 3 級アミノ基量(^{tert}N unit)を固定して、加える Pd 量を変化させた実験から、両ポリマーシリーズで触媒特性に大きな違いがあることが見いだされた(Fig.4)。G4-p の場合、大きな Pd/^{tert}N 比のとき、たいへん優れた収率(>90%)で生成物が得られるのに対

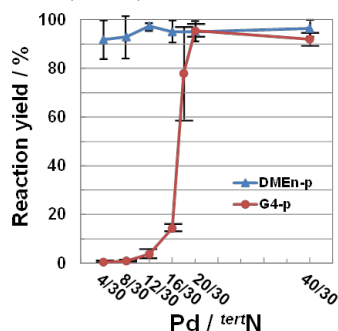


Fig.4 多孔性ポリマーの触媒作用
(水系Suzuki-Miyauraカップリング反応)

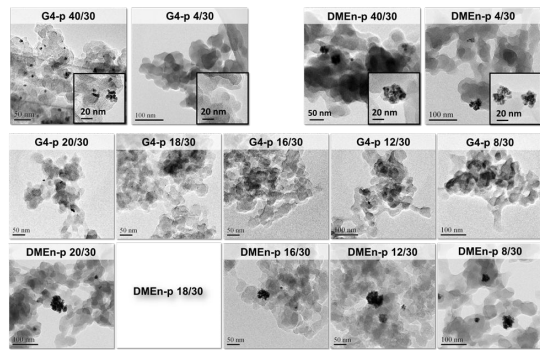


Fig.5 多孔性ポリマーのTEM画像

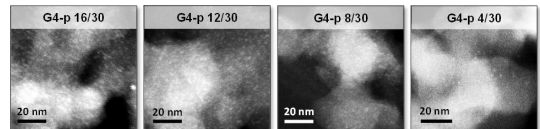


Fig.6 多孔性ポリマーのSTEM-HAADF画像

し、Pd/^{tert}N 比を減じていき、比が 1/2 を下回るあたりから、収率が急激に低下し、触媒活性がほぼ全面的に失われることが確認された。TEM(Fig.5)および STEM-HAADF(Fig.6)分析より、触媒活性の高いポリマーでは直径 2-5nm の PdNPs が観察されるのに対し、触媒活性がほぼ失われたポリマーでは、1nm 以下のサイズのクラスター様の Pd が存在することが示された。これらの結果は、PdNPs の生成が G4 テンプレートの影響を受け、強くサイズ制御が行われたことを反映しているものと思われる。PIPS 過程において、十分に Pd が供給されたとき、PdNPs が十分に成長し、ポリマーネットワーク中において複数個の G4-m がアセンブルされた集合体の中で PdNPs が安定化されているものと推察される。一方、Pd の供給が少ないとき、Pd 原子の集積は大きく制限され、各 G4-m の骨格中において孤立した小さな Pd クラスターの生成が促されたものと考えられる。それにより、Pd クラスターはポリマーネットワーク中、過度に構造遮蔽され、触媒活性が失われたのではないかと推定している。これらの推察は、CO 被毒テストから求めた露出 Pd 原子割合の結果からも支持された。また、G4-p の場合、Pd/^{tert}N 比に関わらず Pd リーチングが一切見られないという結果が得られた。これは、触媒反応の一切がポリマー担体上で行われていることを示唆しているものと思われ興味深い。

これと対照的に、DMEn-p は、いずれの Pd/^{tert}N 比においても高い触媒活性を示した。TEM から大きく成長した PdNPs (> 20nm)が観察され、DMEn-p における小粒径 PdNPs の安定化能力の欠如が示唆された。このような特性は、触媒プロセスにおける顕著な Pd リーチング現象へとつながり、すなわち、DMEn-p の触媒反応において、溶液中へ漏出した Pd 種の触媒作用が顕著に寄与していることが推察される。

以上の結果より、不溶性多孔性ポリマー担体中において、G4-mのような集積化リガンドの空間的広がりがPdNPs形成の制御、およびPdリーチングの強力な抑制につながったものと結論できる。

(2)PdNPs 担持多孔性ポリマーフィルムを利用したハイスループット触媒システムの創製

本検討では、PPフィルム上の塗布層内でUV光重合によってPIPSを行わせるため、光重合の早いタイムスケールにおいてポリマー/溶媒の相分離現象を誘起出来るかが多孔性ポリマー膜を形成するための鍵となる。そこで、PIPS過程における熱力学的な不安定性向上させることを意図し、デカン酸メチル(MeCap)に可溶性ポリマー(ポリイソブチルメタクリレート、 M_w 3.0×10^5 g mol⁻¹)を溶解させた溶液をポロゲンとして用いた。ポリマーと空孔が連続的に絡み合った多孔構造を有する薄膜が得られた(Fig.7)。また、TEM観察により、得られた薄膜のPdナノ粒子は、ca.5nmの少粒径であり、Pd(111)の結晶面を示す格子縞が確認できた(Fig.8)。薄膜作製直後のXPS結果から、Pd(0)とPd(II)の存在が確認された。このPd還元については、成長鎖末端ラジカルと1-ヒドロキシ-シクロヘキシルフェニル-ケトン(Irg184)によるUV照射にともない発生したフラグメントラジカルが、還元剤として作用したと考えられる。

この多孔性ポリマーフィルムを4'-bromoacetophenoneとphenylboronic acidの水系Suzuki-Miyauraカップリング反応(80)の触媒として応用した結果、反応開始7.5分で、収率が約90%に達することが示された(Fig.9左)。また、Hot filtrationテストによるPdリーチングの確認実験から、反応液中へのPd漏出がないことが確認された。この結果は、ICP-AES分析からも支持された。そして、収率に関しては、少なくとも5回目の反応において、収率90%を維持した(Fig.9右)。

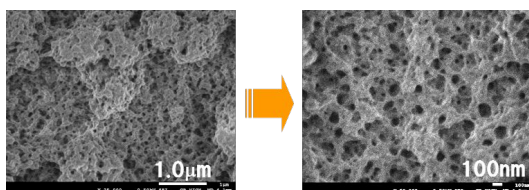


Fig.7 多孔性ポリマーフィルムの表面FE-SEM画像

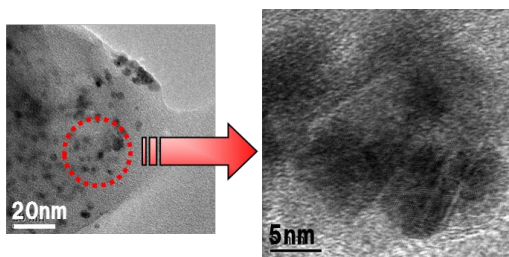


Fig.8 多孔性ポリマーフィルムのTEM画像

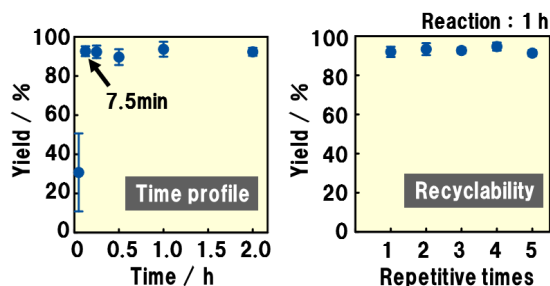


Fig.9 多孔性ポリマーフィルムの触媒作用 (水系Suzuki-Miyauraカップリング反応)

最後に、Pd担持量に対しての反応基質の割合を増加したところ、反応時間4hで触媒Turn-over number (TON)が、 2.0×10^5 回に達した。

5. 主な発表論文等 (研究代表者には下線)

[雑誌論文](計3件)

(1) Kato, Shinji; Sato, Aya Sato. Micro/nano-textured Polymer Coatings Fabricated by UV Curing-induced Phase Separation Technique: Creation of Superhydrophobic Surfaces. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 8613-8621.

(2) Yang, Yaoyao.; Ogasawara, Shin.; Li, Guang.; Kato, Shinji. Water Compatible Pd Nanoparticle Catalysts Supported on Microporous Polymers: Their Controllable Microstructure and Extremely Low Pd-Leaching Behaviour. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 3700-3705.

(3) Yang, Yaoyao.; Ogasawara, Shin.; Li, Guang.; Kato, Shinji. Critical Effects of Ligand Integration in Creating Palladium-Incorporated Porous Polymer Composites. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 5872-5880.

[学会発表](計18件)

(1) Kato, Shinji. Palladium Nanoparticles Captured in Micro/nanotextured Porous Polymers: A Tailor Made Catalyst for Heterogeneous Carbon Cross-Coupling Reactions. 2011 International Conference on Advanced Fibers and Polymer Materials (ICAFPM2011) (Invited) (Donghua University, Shanghai, China, 2011. 8.17).

(2) 小笠原伸、加藤慎治「ナノ相分離機構により調製されたPd担持多孔性ポリマーの微細構造と触媒作用」日本化学会第92春季年会(慶應義塾大学 横浜、平24. 3.28).

(3) 今関雪絵、小笠原伸、加藤慎治「Pd触媒ナノコート：繰り返し使用可能な高活性・高耐久性Pdフィルム触媒の開発」日本化学会第92春季年会(慶應義塾大学 横浜、平24.

3.28).

(4) 杨焱瑶、小笠原伸、加藤慎治「リーチングが高度に抑制された高分子固定化 Pd ナノ触媒の調製法：重合相分離過程におよぼす配位子・モノマーの効果と高分子の微細構造」第 61 回高分子学会年次大会 (パシフィコ横浜 横浜、平 24. 5.30).

(5) 小笠原伸、加藤慎治「Pd/ポリマーからなる多孔性ナノコンポジットの創製と微細構造評価」第 61 回高分子学会年次大会 (パシフィコ横浜 横浜、平 24. 5.31).

(6) 杨焱瑶、小笠原伸、加藤慎治「Pd ナノ粒子を含む多孔質ポリマーの形態制御とその触媒活性」第 61 回高分子討論会 (名古屋工業大学 名古屋、平 24. 9.19).

(7) 小笠原伸、加藤慎治「Pd ナノ粒子含有多孔質ポリマー：細孔構造と Pd ナノ粒子周辺の局所構造の評価」第 61 回高分子討論会 (名古屋工業大学 名古屋、平 24. 9.20).

(8) 加藤慎治、今関雪絵、小笠原伸「Pd 触媒ナノコート：高活性・高耐久性フィルム型 Pd ナノ触媒の開発」第 110 回 触媒討論会 (九州大学 福岡、平 24. 9.25).

(9) 加藤慎治、小笠原伸「Pd 触媒ナノコート：高活性・高耐久性 Pd フィルム触媒の開発」第 21 回ポリマー材料フォーラム (北九州国際会議場 福岡、平 24. 11.2).

(10) 小笠原伸、飯塚達也、池田篤志、加藤慎治「Pd 担持多孔性高分子の微細構造解析と高耐久性触媒としての応用」日本化学会 第 93 春季年会 (立命館大学 滋賀、平 25. 3.23).

(11) 杨焱瑶、小笠原伸、加藤慎治「Pd ナノ粒子担持多孔性高分子：固定化リガンド種の化学構造と触媒活性の相関」日本化学会 第 93 春季年会 (立命館大学 滋賀、平 25. 3.24).

(12) 麻田剛志、加藤慎治「Pd 触媒ナノコート：薄膜作製条件とその微細構造および触媒活性との相関」日本化学会 第 93 春季年会 (立命館大学 滋賀、平 25. 3.24).

(13) 杨焱瑶、小笠原伸、加藤慎治「Pd ナノ粒子担持多孔性高分子：固定化リガンド種の化学構造と触媒活性の相関の更なる考察」第 62 回高分子学会年次大会 (京都国際会館 京都、平 25. 5.29).

(14) 小笠原伸、加藤慎治「Pd 担持多孔性高分子の微細構造制御と高耐久性触媒への応用」第 2 回 JACI/GSC シンポジウム (メルパルク大阪 大阪、平 25. 6.7).

(15) Yang, Yaoyao; Kato, Shinji. Palladium Nanoparticles (PdNPs) Entrapped in Porous Polymer Matrices: Ligand Integration Effects on PdNPs Morphology and Catalytic Performances. The Sixteenth International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis (ISHHC-16) (Hokkaido University, Sapporo, 2013. 8.5).

(16) Kato, Shinji. PAMAM Dendrimer-Stabilized Pd Nanoparticles Captured in Porous Polymer Platforms: A Tailor-Made Catalyst Directing toward Future Progress in Green and Sustainable Chemistry. The Sixteenth International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis (ISHHC-16) (Hokkaido University, Sapporo, 2013. 8.8).

(17) 杨焱瑶、加藤慎治「Effects of Ligand Structure in Creating Palladium-incorporated Porous Polymer Composites」第 62 回高分子討論会 (金沢大学 金沢、平 25. 9.11).

(18) Kato, Shinji. Ligand Integration Effects in Creating Palladium-Incorporated Porous Polymer Composites. International Conference on Advanced Materials (IUMRS-ICAM 2013) (Invited) (Qingdao, China, 2013. 9.23).

〔図書〕(計 1 件)

(1) 加藤慎治、小笠原伸「リーチングを高度に抑制できる高分子固定化 Pd ナノ触媒の創製」「触媒の設計・反応制御事例集」, 第 6 章 第 1 節, (2013) 技術情報協会出版 (東京).

〔産業財産権〕
出願状況 (計 1 件)

名称：有機無機複合体膜、及びその製造方法
発明者：加藤慎治、小笠原伸
権利者：川村理化学研究所
種類：特許
番号：特願 2012-226951
出願年月日：2012 年 10 月 12 日
国内外の別：国内

6. 研究組織

(1)研究代表者
加藤 慎治
(川村理化学研究所 高分子化学研究室 室長)

研究者番号：10415458