

令和 3 年 6 月 9 日現在

機関番号：12102

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17H01342

研究課題名(和文)窒素ドーブカーボン触媒の機能解明とボトムアップ合成

研究課題名(英文)Functional characterization and bottom-up synthesis of nitrogen-doped carbon catalysts

研究代表者

中村 潤児 (Nakamura, Junji)

筑波大学・数理物質系・教授

研究者番号：40227905

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 34,000,000円

研究成果の概要(和文)：窒素ドーブカーボン触媒は白金を使用しない燃料電池カソード触媒として最も期待されている。我々は、2016年にピリジニック窒素が活性点を形成することを世界に先駆けて報告した(Science誌、2016年)。本研究では、ピリジン型窒素を含む分子をグラファイト表面に付着させたwell-definedなモデル触媒を用いた実験を行った。その結果、ピリジン型窒素含有分子を用いたボトムアップ型の触媒設計が可能であることが明らかになった。また、ピリジン型窒素近傍の疎水性が触媒活性向上に必須であることが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

窒素ドーブカーボンは燃料電池のカソード極の白金代替触媒として注目されているが、実用触媒の開発には触媒設計指針の確立が必要である。我々は、表面科学的手法を駆使した実験によってピリジン型窒素がORR活性点を形成していることを明らかにした。本研究では、ピリジン型窒素を含む分子をカーボン触媒担体に付着させたモデル触媒を用いて活性点の性質やメカニズムを解明する方法論を導いた。また、活性点付近の疎水性が触媒設計において極めて重要であることを明らかにした。これらの研究成果は、窒素ドーブカーボンの学術的研究として意義があり、さらに燃料電池触媒の普及にも貢献するものである。

研究成果の概要(英文)：Nitrogen-doped carbon catalyst is the most promising fuel cell catalyst that does not use platinum. We have previously reported that pyridinic nitrogen forms an active site in 2016 (Science). In this study, we conducted experiments using a well-defined model catalyst in which molecules containing pyridinic nitrogen were adsorbed on graphite surfaces. It was clarified that a bottom-up catalyst design using pyridine-type nitrogen-containing molecules is possible. It was also clarified that hydrophobicity in the vicinity of pyridinic nitrogen is essential for improving the catalytic activity.

研究分野：触媒化学、表面科学

キーワード：燃料電池 酸素還元反応 白金代替触媒 窒素ドーブカーボン触媒 反応メカニズム カーボンブラック DFT

1. 研究開始当初の背景

近年、カーボンナノチューブ(CNT)やグラフェンといったナノカーボンが、新しい触媒材料として注目されている。これらのナノカーボンを使うと、燃料電池電極触媒で使われる高価な Pt の使用量削減や Pt 代替触媒の調製が可能となるからである。高機能・高活性なナノカーボン触媒の開発を目指した研究が活発に行われているなかで、研究代表者はナノカーボン触媒研究を先導し、2004 年に Pt を担持した CNT 触媒の高い電極触媒活性を報告し、2009 年にはグラフェンに Pt を担持した触媒について報告した (Nano Letters)。その後、白金代替触媒として窒素ドーパカーボン触媒の活性点に関する研究を始めた。窒素ドーパカーボン触媒は、酸素を還元するカソード極 ($O_2 + 4e^- + 4H^+ \rightarrow 2H_2O$) で用いられる。図 1 に示すようにドーパ窒素には大別するとグラファイト型窒素とピリジン型窒素に分けられるが、どちらの窒素種が活性点を形成するかは不明であった。研究代表者は、本研究開始直前の 2016 年 1 月に Science 誌で、ピリジン型窒素が活性点を形成することを報告した。この論文は、2021 年 6 月現在で引用回数が 2300 件以上に上っている。

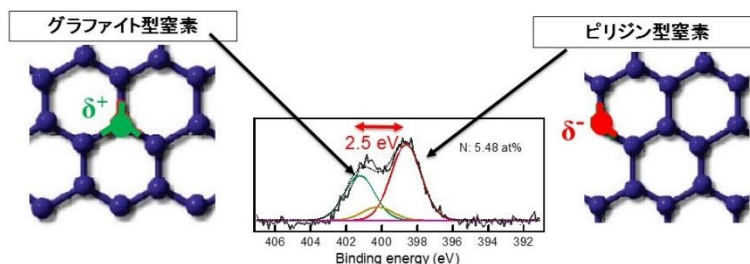


図1 グラファイト型窒素とピリジン型窒素の構造と N1s X 線光電子分光 (XPS)スペクトル N 1s スペクトルで両者は容易に区別できる

一方、グラファイト系カーボンにおける酸塩基の概念について、研究代表者は、 p_z 非結合性軌道の重要性を提唱してきた。すなわち、 p_z

非結合性軌道は、炭素の電荷によってエネルギー準位がシフトし、「占有状態」や「非占有状態」になり得る。化学の言葉に直すと、「塩基」や「酸」に変化する訳である。

本研究では、グラファイト系カーボンへの窒素ドーパによる酸点または塩基点の形成についてメカニズム解明、ピリジン型窒素含有分子を用いたボトムアップ型の触媒設計を目指すこととした。

2. 研究の目的

- (1) 酸性分子および塩基性分子が、それぞれ、占有および非占有の p_z 非結合性軌道と相互作用することを証明する。走査トンネル顕微鏡 (STM) および走査トンネル分光法 (STS) を用いて、グラファイトやグラフェンの欠陥やドーパ元素周辺の炭素原子の局所電子状態を測定すると同時に、酸性分子や塩基性分子の吸着実験で、反応サイトを直接観測し特定する。この実験を基に高活性な窒素ドーパカーボン触媒の設計指針を導く。
- (2) 種々の構造の窒素含有有機分子をカーボン担体やグラファイト表面に吸着させてボトムアップ的に窒素含有カーボン触媒を調製する。また、高活性な 3 次元の窒素ドーパグラフェン触媒を調製する。特に、触媒設計指針の研究項目と触媒高活性化の研究項目とを連動して研究を推進する。

3. 研究の方法

- (1) ボトムアップ型触媒調製
高配向性熱分解グラファイトにピリジン型窒素含有分子を滴下吸着させて、STM および STS で観察した。また、回転電極法によって酸素還元活性を調べた。さらに、 CO_2 分子を吸着させて吸着状態および吸着エネルギーを調べた。
- (2) 籠状の窒素ドーパ触媒の調製
NaCl 微結晶をグラフェンと混合し、アンモニアを用いてピリジン型窒素をドーパして、籠状の窒素ドーパグラフェン触媒を調製した。触媒活性は、回転電極法および MEA 発電試験によって測定した。触媒のキャラクタリゼーションとして、XPS、ラマン分光、XRD、接触角測定、SEM 観察を行った。

4. 研究成果

以下、代表的な結果を報告する。

(1) ボトムアップ型触媒設計

従来のカーボンへの窒素ドーピング手法ではドーピング窒素種の選択性のコントロールができないため、新しい窒素ドーピング手法を発展させる必要がある。そこで、我々はピリジン型窒素の選択的ドーピング手法として、ピリジン型窒素を含有している芳香族系有機分子を、グラファイト系炭素表面に吸着させる方法について調べた。ピリジン型窒素を選択的にドーピングされたカーボン触媒を調製できる可能性がある。

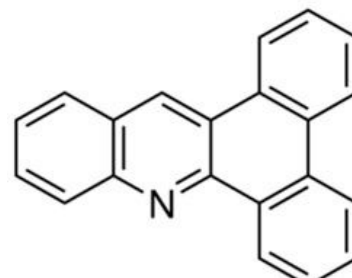


図2 ジベンゾアクリジン分子 (DA 分子)

本研究では、図2に示すジベンズ [a,c] アクリジン (以下、DA と記す) 分子を始めに用いた。この DA 分子を高配向性熱分解グラファイト (HOPG) 表面に滴下吸着させたところ、図3に示すように規則性の高い吸着構造を示すことが STM によって明らかになった。グラファイトと DA 分子は、吸着エネルギーの見積もり (26 kcal/mol) から -CH 相互作用によって吸着するものと結論された。さらに、酸素還元活性を調べた結果、図4に示すように DA/HOPG 触媒がピリジン型窒素をグラファイト表面にドーピングした触媒 (pyri-HOPG) と同程度の活性を示すことが明らかとなった。すなわち、グラファイトに窒素を高温でドーピングする代わりに窒素含有分子をグラファイト表面に吸着させるだけで触媒になり得ることが明らかとなった。

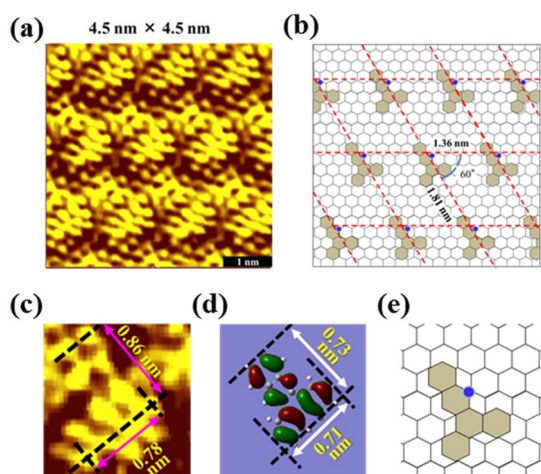


図3 HOPG にジベンゾアクリジン分子を吸着させたボトムアップモデル触媒

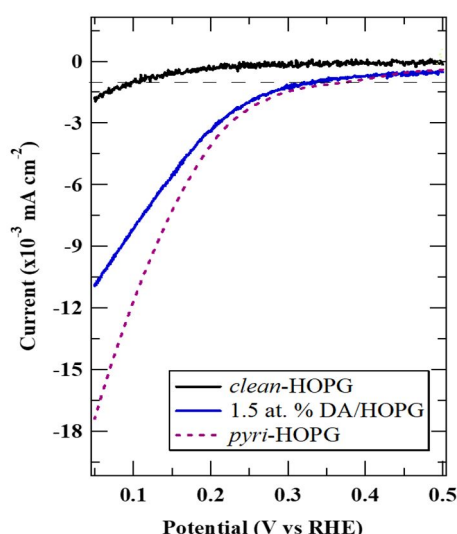


図4 ORR 試験結果: (黒線) clean-HOPG、(青線) 1.5 at.%DA/HOPG、(茶色点線)

(2) 高活性な籠状窒素ドーピンググラフェン触媒の発見

本研究では、グラフェンを籠状の構造にして、 μm の空隙を有する窒素ドーピングカーボン触媒を調製した。グラフェンにピリジン型窒素をアンモニアなどを用いてドーピングする場合、750 程度の高温を必要とするが、その際にグラフェン同士のスタッキングが生じてしまう。本研究では、触媒の疎水性が活性向上の鍵となるという着想から、図5に示すように、NaCl 微結晶をスペーサーとして、窒素ドーピングの際のスタッキングを防いだ。NaCl 微結晶を用いないで調製した触媒 (NrGO: N-doped reduced graphene oxide) と、この籠状触媒 (caged-NrGO) について、ラマン分光および XPS 測定実験を行ったところ、図6に示すように結果に大きな違いは見られなかった。しかし、SEM 観察においては、明らかな違いが現れ、caged NrGO には空隙が多数存在していることがわかった。また、caged-NrGO での接触角 (127°) は NrGO での接触角 (92°) よりも大きい。水と混合した場合に caged-NrGO は明らかに親和性が良くないことがわかった。回転電極実験および MEA 発電実験において caged-NrGO は NrGO に比べて非常に高い活性を示した。活性向上に対して2つの要因が考えられる。まず、疎水性の籠状構造には、反応物である O_2 分子の局所分圧が増し、見かけ上活性が向上するものと考えられる。もう一つは、酸性電解質中ではピリジン型の窒素は直ちにプロトン化してピリジニウム (pyri-NH⁺) が生成するが、親水性ではピリジニウムの水和によって安定化し、還元電位が低下することが考えられる。

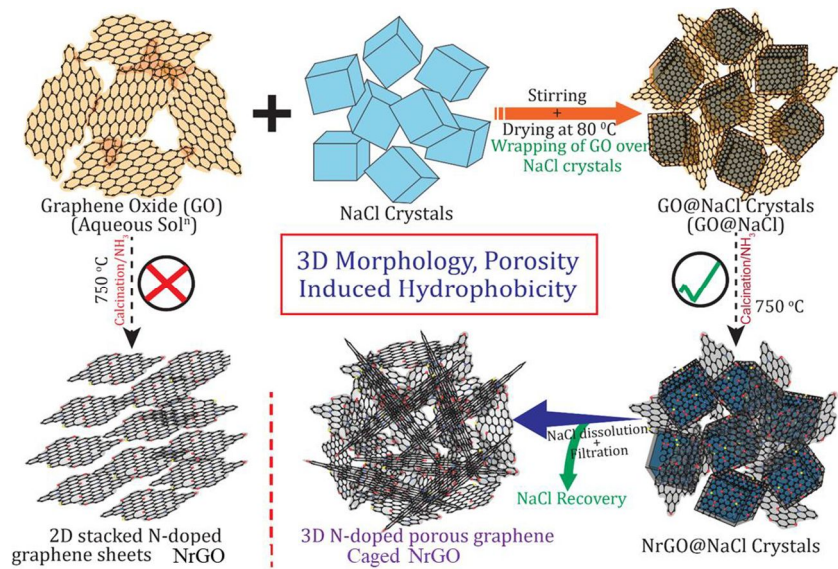


図5 籠状窒素ドーブグラフェン触媒の調製

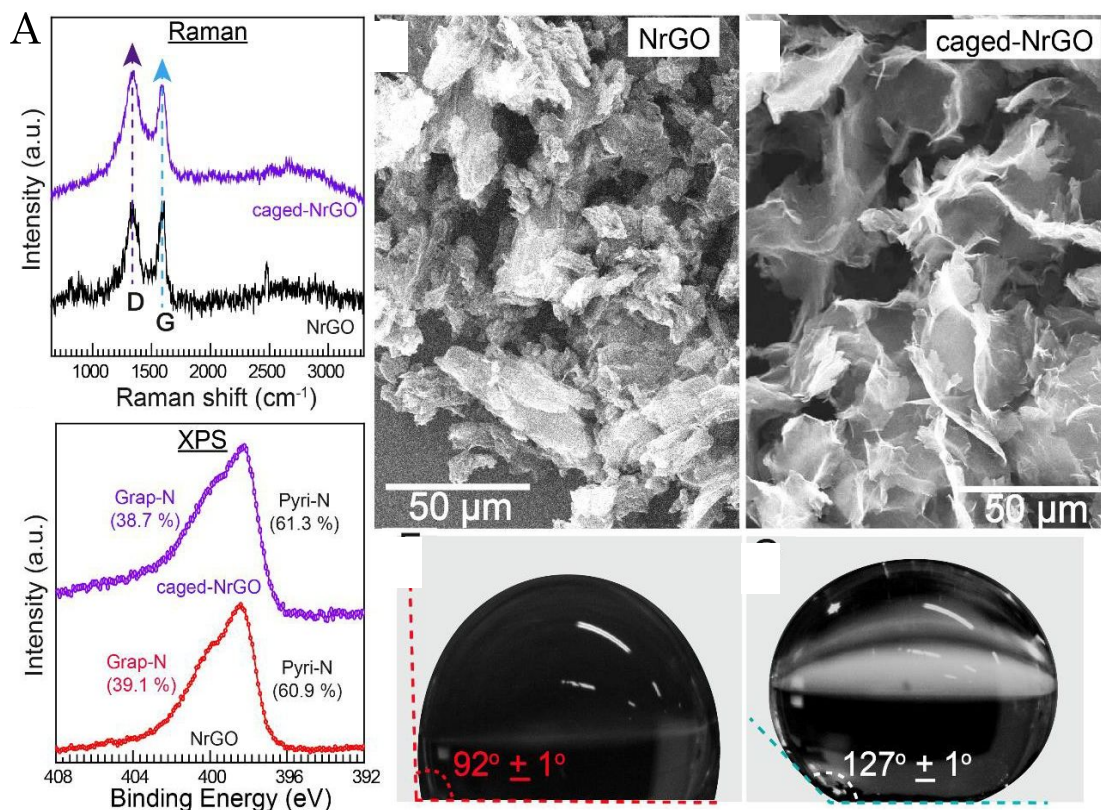


図6 籠状窒素ドーブグラフェン触媒のキャラクターゼーション

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 Takahashi Ryota, Harigai Toru, Tanimoto Tsuyoshi, Takikawa Hirofumi, Setaka Toshiya, Nakamura Junji, Suda Yoshiyuki	4. 巻 102
2. 論文標題 Nitrogen doping of carbon nanoballoons by radiofrequency magnetron plasma and evaluation of their oxygen reduction reaction activity	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Electronics and Communications in Japan	6. 最初と最後の頁 3~10
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/ecj.12172	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 Takeyasu Kotaro, Nakamura Junji	4. 巻 2019
2. 論文標題 Local electronic structure and activity of nitrogen-doped carbon	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 TANSO	6. 最初と最後の頁 204~210
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7209/tanso.2019.204	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 Santosh K. Singh, Kotaro Takeyasu, Junji Nakamura	4. 巻 31
2. 論文標題 Active Sites and Mechanism of Oxygen Reduction Reaction Electrocatalysis on Nitrogen Doped Carbon Materials	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Advanced Materials	6. 最初と最後の頁 1804297
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adma.201804297	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 Riku Shibuya, Takahiro Kondo, Junji Nakamura	4. 巻 10
2. 論文標題 Bottom Up Design of Nitrogen Containing Carbon Catalysts for the Oxygen Reduction Reaction	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ChemCatChem	6. 最初と最後の頁 2019-2023
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cctc.201701928	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42件（うち招待講演 16件 / うち国際学会 13件）

1. 発表者名 中村潤児
2. 発表標題 モデル触媒をつくって活性点を探る
3. 学会等名 第59回オーロラセミナー（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Kotaro Takeyasu
2. 発表標題 Effective local structure and reaction mechanisms for bottom-up designed metal-free ORR catalyst
3. 学会等名 International Congress on Pure & Applied Chemistry Yangon (ICPAC Yangon) 2019（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 武安光太郎
2. 発表標題 Recent improvement of N-doped graphene catalysts for oxygen reduction reaction by hydrophobization
3. 学会等名 ポスト「京」重点課題5 第2回若手勉強会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中村潤児
2. 発表標題 表面科学的手法によるモデル触媒の活性点および反応機構の解明
3. 学会等名 第124回触媒討論会（触媒学会 学会賞学術部門 受賞講演）（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 武安光太郎, S. K. Singh, 古川萌子, 下山雄人, 中村潤児
2. 発表標題 窒素ドーブグラフェン触媒における酸素吸着
3. 学会等名 NIMSナノシミュレーションワークショップ2019 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中村潤児
2. 発表標題 表面科学の手法で解き明かす触媒機能のメカニズム 燃料電池, メタノール製造から生物代謝機構への展開
3. 学会等名 化学系学協会北海道支部2020年冬季研究発表会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 中村潤児
2. 発表標題 Active site of nitrogen-doped carbon catalysts for fuel cell
3. 学会等名 第59回 フラレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 引田悠介, 秋光上歩, 武安光太郎, 近藤剛弘, 中村潤児
2. 発表標題 ピリジン型窒素ドーブカーボンモデル触媒での酸素還元反応素過程
3. 学会等名 第124回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 古川萌子, SINGH, Santosh, 武安光太郎, 森利之, 中村潤児
2. 発表標題 親水性・疎水性制御による窒素ドーブグラフェン触媒の高性能化
3. 学会等名 第124回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 武安光太郎, SINGH, Santosh, 下山雄人, 古川萌子, 中村潤児
2. 発表標題 窒素ドーブカーボン触媒の構造制御による酸素還元反応律速段階の変化
3. 学会等名 第124回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 久保一史, SINGH, Santosh, 古川萌子, 武安光太郎, 中村潤児
2. 発表標題 窒素ドーブグラフェン触媒での酸素還元反応素過程
3. 学会等名 第124回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 秋光上歩, 引田悠介, 渋谷陸, 武安光太郎, 近藤剛弘, 中村潤児
2. 発表標題 窒素ドーブカーボンモデル電極触媒における酸素還元反応メカニズム
3. 学会等名 第124回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 金成翔, 武安光太郎, 中村潤児
2. 発表標題 フラビン酵素の酸素還元反応活性及び反応選択性におけるpH の効果
3. 学会等名 2019年日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 秋光上歩, 引田悠介, 渋谷陸, 武安光太郎, 近藤剛弘, 中村潤児
2. 発表標題 窒素ドーブカーボンを用いたポトムアップモデル電極触媒の局所電子状態
3. 学会等名 2019年日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 引田悠介, 秋光上歩, 武安光太郎, 近藤剛弘, 中村潤児
2. 発表標題 窒素ドーブカーボンモデル触媒を用いた酸素還元反応素過程の表面科学的解析
3. 学会等名 2019年日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 久保一史, シンサントーシュ, 古川萌子, 引田悠介, 武安光太郎, 中村潤児
2. 発表標題 反応条件下における窒素ドーブグラフェン触媒表面の分光
3. 学会等名 2019年日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 秋光上歩, 引田悠介, 渋谷陸, 武安光太郎, 近藤剛弘, 中村潤児
2. 発表標題 窒素ドーブカーボンモデル電極触媒の表面電子状態
3. 学会等名 第13回 表面・界面スペクトロスコピー 2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 引田悠介, 秋光上歩, 武安光太郎, 近藤剛弘, 中村潤児
2. 発表標題 窒素ドーブカーボンモデル触媒における酸素還元反応素過程
3. 学会等名 第13回 表面・界面スペクトロスコピー 2019 (Student prize受賞)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Junji Nakamura
2. 発表標題 Mechanism of Oxygen Reduction Reaction on Nitrogen-doped Carbon Catalysts
3. 学会等名 AVS 66th International Symposium & Exhibition (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Junji Nakamura
2. 発表標題 Model catalyst studies using surface science techniques
3. 学会等名 Tailored surfaces in operando conditions (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中村潤児
2. 発表標題 表面科学的手法による窒素ドーブカーボン触媒の機能解析
3. 学会等名 第10回岩澤コンファレンス サステナブル社会のための最先端触媒化学・表面科学(招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Junji Nakamura
2. 発表標題 Model study of nitrogen-doped carbon catalysts for oxygen reduction reaction
3. 学会等名 International Congress on Pure & Applied Chemistry Langkawi (ICPAC Langkawi) 2018(招待講演)(国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 古川萌子, SINGH,Santosh, 武安光太郎, 中村潤児
2. 発表標題 ピリジン型窒素含有分子を用いた酸素還元触媒のボトムアップデザイン
3. 学会等名 第122回触媒討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 秋光上歩, 渋谷陸, 武安光太郎, 近藤剛弘, 中村潤児
2. 発表標題 ピリジン型窒素含有分子を用いたグラファイト担持モデル電極触媒
3. 学会等名 第122回触媒討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 武安光太郎, 下山雄人, 古川萌子, SINGH, Santosh, 中村潤児
2. 発表標題 ピリジン型窒素含有分子を用いた酸素還元反応触媒における活性機構
3. 学会等名 第122回触媒討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 引田悠介, 秋光上歩, 武安光太郎, 近藤剛弘, 中村潤児
2. 発表標題 ピリジン型窒素含有分子吸着 HOPG モデル触媒における窒素の電子状態
3. 学会等名 2018年日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 武安光太郎, 下山雄人, 古川萌子, シンサントーシュ, 中村潤児
2. 発表標題 ピリジン型窒素含有分子を用いた酸素還元反応触媒の活性における電子状態効果
3. 学会等名 2018年日本表面真空学会学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 武安光太郎, 下山雄人, 古川萌子, Santosh. K. Singh, 中村潤児
2. 発表標題 芳香族分子をベースとした酸素還元反応触媒の活性構造
3. 学会等名 表面・界面分光ロスコピー2018
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takahiro Kondo, Junji Nakamura
2. 発表標題 Catalyst Design for Oxygen Reduction Reaction Using Pyridinic Nitrogen-Doped Carbon Materials
3. 学会等名 233rd ECS Meeting (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Moeko FURUKAWA, Riku SHIBUYA, Kotaro TAKEYASU, Junji NAKAMURA
2. 発表標題 Bottom-up design of ORR catalyst using pyridinic nitrogen containing molecules and carbon nanotubes
3. 学会等名 The 8th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT8) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 T. Kondo, R. Shibuya, J. Nakamura
2. 発表標題 Bottom-up design of nitrogen-containing carbon catalysts for the oxygen reduction reaction
3. 学会等名 34th European conference on surface science (ECOSS34) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 T. Akimitsu, R. Shibuya, K. Takeyasu, T. Kondo and J. Nakamura
2. 発表標題 Mechanism of Oxygen Reduction Reaction Studied with Model Catalysts of Pyridinic-N Containing Molecules on HOPG
3. 学会等名 31st International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Junji Nakamura
2. 発表標題 Fuel cell catalysts using graphene
3. 学会等名 The 18th International Symposium on Laser Precision Microfabrication (LPM2017) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 中村潤児
2. 発表標題 モデル触媒の活性サイトと反応メカニズム
3. 学会等名 日本表面科学会 (招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 中村潤児
2. 発表標題 白金フリー燃料電池の実用化前進：炭素触媒の活性点解明
3. 学会等名 日本表面科学会 (招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 中村潤児
2. 発表標題 酸素還元反応に対する窒素ドーパ炭素触媒の活性点
3. 学会等名 触媒学会 (招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 近藤剛弘
2. 発表標題 酸素還元反応に対する窒素ドーブ炭素材料の触媒活性点
3. 学会等名 触媒学会 (招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 渋谷陸
2. 発表標題 窒素含有共役系分子で修飾したグラファイト電極の酸素還元活性能
3. 学会等名 触媒学会 (招待講演)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Junji Nakamura
2. 発表標題 Active sites of nitrogen-doped carbon materials for oxygen reduction reaction
3. 学会等名 16th Korea-Japan Symposium on Catalysis & 3rd International Symposium of Institute for Catalysis, KADERU 2-7 (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Junji Nakamura
2. 発表標題 Oxygen reduction reaction by pyridinic nitrogen-containing carbon electrocatalysts
3. 学会等名 ECOSS-33 (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Riku Shibuya
2. 発表標題 Oxygen Reduction Reaction of Graphite Decorated by the Pyridinic-Nitrogen Contained Molecules with High Density
3. 学会等名 American Vacuum Society (AVS) 64th International Symposium & Exhibition (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Riku Shibuya
2. 発表標題 Bottom-up design of N-containing carbon catalyst for oxygen reduction reaction
3. 学会等名 The 5th Ito International Research Conference (国際学会)
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Riku Shibuya, Takahiro Kondo, Junji Nakamura	4. 発行年 2018年
2. 出版社 Wiley VCH Verlag GmbH & Co. KGaA	5. 総ページ数 23
3. 書名 Active Sites in Nitrogen Doped Carbon Materials for Oxygen Reduction Reaction	

〔産業財産権〕

〔その他〕

筑波大学数理物質系 触媒表面科学研究グループ http://www.ims.tsukuba.ac.jp/~nakamura_lab/index.html

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	近藤 剛弘 (Kondo Takahiro) (70373305)	筑波大学・数理物質系・准教授 (12102)	
研究分担者	神原 貴樹 (Kanbara Takaki) (90204809)	筑波大学・数理物質系・教授 (12102)	

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