

平成 21 年 6 月 26 日現在

研究種目：若手研究 (B)

研究期間：2006 ~ 2008

課題番号：18760498

研究課題名 (和文) 熱処理を必要としない手法による二硼化マグネシウム線材の高性能化

研究課題名 (英文) Improvement for magnesium diboride tapes via *ex-situ* PIT process

研究代表者

中根 茂行 (NAKANE TAKAYUKI)

独立行政法人 物質・材料研究機構・超伝導材料センター・主任研究員

研究者番号：40354302

研究成果の概要：

熱処理を必要としない手法 (*Ex-situ* 法) で作製する MgB<sub>2</sub> 超伝導線材の研究を行い、この線材の高性能化には、研究当初に重要視されていた結晶性の低い MgB<sub>2</sub> 粉体ではなく、粒内の臨界電流密度が高く表面劣化が少ない粉体を原料に用いることが重要であることを明らかにした。また、MgB<sub>2</sub> 粉体の作製手法を化学的に行う新規技術を開発し、通常 600 度以上で作製する MgB<sub>2</sub> 粉体を 200 度未満の低温で調整することに成功した。この技術は、原理的にナノ微粒子化や大量合成が可能な上に、入手困難なボロン粉末を必要としない等の利点もある。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	1,600,000	0	1,600,000
2007年度	1,500,000	0	1,500,000
2008年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	150,000	3,750,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属物性

キーワード：超伝導材料・素子、化学工学

## 1. 研究開始当初の背景

金属超伝導体の中で最も超伝導転移温度 ( $T_c$ ) が高い物質 “MgB<sub>2</sub>” は、次世代超伝導線材に要求されている 20K 以上の高温でも利用できる可能性があり、特性の優れた線材も比較的容易に作製できるので、次世代 MRI 等の多くの研究分野から線材化とその実用化が期待されている。また、線材化が可能な超伝導体の中で唯一、軽元素のみで構成されており、この特徴を活かした軽量線材や低放射化線材の実現という観点でも期待されている。

MgB<sub>2</sub> 線材は、通常、パウダーインチューブ (PIT) 法で作製されるが、PIT 法には、出発原料粉に Mg や B など MgB<sub>2</sub> の原材料を用いて、線材化した後に熱処理を施すことで金属シース材の中に超伝導コア部を得る In-situ 法と、MgB<sub>2</sub> 粉末そのものを出発原料粉に用いる Ex-situ 法の 2 種類がある。

Ex-situ 法で作製した MgB<sub>2</sub> 線材は、熱処理を施さなくても超伝導線材として活用できるので、熱処理時に生じるシース材との反応や、曲げなどで超伝導コア部に欠陥が生じる

可能性を気にする必要がなく、理論的にもコア密度の高い線材化を作製できるので、シース材選択の柔軟性や、リアクト・アンド・ワインド活用、多芯化や細線化に対するメリットなど、実用化を考えた場合の魅力が非常に大きい。

しかし、*ex-situ* MgB<sub>2</sub>線材は、超伝導線材の性能として最も重要である臨界電流密度 ( $J_c$ ) が低かったので、本研究を開始する以前は、*Ex-situ* 法は高性能な MgB<sub>2</sub>線材を作製するには向かない手法と言われていた。この見解に対し筆者は、独自の観点で研究を行い、当時の最高性能を有する *in-situ* MgB<sub>2</sub>線材と同等の  $J_c$  を示す線材を *Ex-situ* 法で作製し、*Ex-situ* 法でも高性能な MgB<sub>2</sub>線材を作製できることを実証した。この研究で重要なのは、「*Ex-situ* 法でも適切な粉体を原料粉に用いれば高性能な MgB<sub>2</sub>線材を作製できる」ということを示す明確な結果が得られたことである。しかし、この研究で *Ex-situ* 法に利用した粉体は、*in-situ* 線材の超伝導コア部を大量に集めて粉砕・混合して得た MgB<sub>2</sub> 粉であり、工業的に実用的なものではない。また、「高性能な MgB<sub>2</sub>線材を作製するには、どのような粉体が必要であるのか？粉体を作製する場合、粉体のどの部分に特に気を使う必要があるのか？」といった疑問にも明確な回答をできなかった。

そもそも、研究開始当初、*ex-situ* MgB<sub>2</sub>線材は高性能化が望めないと信じられていたので、ほとんど研究されておらず、作製等に関する知見は、MgB<sub>2</sub> 発見当初の時代までさかのぼらなければならず、有用な知見が極めて少ない上に、実験方法も十分に確立されていなかった。また、研究に要する評価技術も限られていたので多角的にデータを論ずることさえ難しい状態だった。

そこで本研究では、実用化に有利な *Ex-situ* 法で高性能かつ実用的な MgB<sub>2</sub>線材を作製できるようにするため、*ex-situ* MgB<sub>2</sub>線材に関する研究を行い、研究に要する知見と基盤技術の発展を目指した。

## 2. 研究の目的

本研究では、実用化が期待される MgB<sub>2</sub>線材について、工業的なメリットの多い *Ex-situ* 法で高性能な線材を作製できるようにすることが目標であり、そのために要する知見と基盤技術を発展させることが目的である。具体的には、(1) 高性能な *ex-situ* MgB<sub>2</sub>線材の作製に要する MgB<sub>2</sub>原料粉体の作製指針の確立と、(2) 将来的に工業化が期待できるような MgB<sub>2</sub>粉体の作製技術の開発を目指した。また研究過程で、線材や粉体試料の評価・解

析に対して活用される一般的な技術が当該分野には乏しく、線材や粉体試料の特性を多角的に論じる研究基盤が弱いことを痛感したので、(3) 従来の評価技術の見直しや新規の評価技術の導入にも意識的に努めた。

## 3. 研究の方法

### (1) MgB<sub>2</sub>原料粉体の作製指針

MgH<sub>2</sub>とアモルファス B を 1 : 2 で混合し、ペレットにして電気炉で焼結した後、乳鉢で粉砕混合することで MgB<sub>2</sub>粉を得ることができる。そこで本研究では、ペレット化する際の成型圧、焼成する時の温度と時間を変化させ、異なる条件で作製した数種類の MgB<sub>2</sub>粉を準備した。そして、これらの MgB<sub>2</sub>粉体を用いて *ex-situ* MgB<sub>2</sub>線材を作製し、臨界電流密度 ( $J_c$ ) をはじめとする諸特性を評価した。この結果を、系統的に比較検討することで、高性能な *ex-situ*線材を作製する上で注意すべきパラメータを調べ、粉体の作製指針を得ることに努めた。

### (2) MgB<sub>2</sub>粉体の作製技術の開発

筆者は、大量合成が見込める作製手法としては化学的手法が好ましいと考えた。ここには、研究開始当初から現在に至るまで、米国の戦略物質に対する輸出規制の問題で、それまでの当該分野において、「最適」と目されていた B 粉末が入手できなくなったという事情も関係している。MgB<sub>2</sub>線材は、原料に使用する B 粉が極めて重要で、カタログ性能には差異がなくても、異なるメーカーの B 粉を使用すると線材の臨界電流特性が大幅に異なる。そして、優れた性能が得られるのは、入手できなくなった B 粉末だけだった。こうした事情により、当該研究分野では、これまで使用していた B 粉末を利用せずに MgB<sub>2</sub>線材の更なる高性能化を目指す必要性が生じている。この課題の克服に対し、MgB<sub>2</sub>の B 原料に B 粉以外のものを使用できる作製ルートが開拓されれば、非常に有意義な成果となる。こうした理由により、多様な B 化合物を原料に使用できる化学的手法を重視した。

MgB<sub>2</sub>粉体を化学的な手法で作製する基本技術には、金属交換反応に着目した。MgCl<sub>2</sub>を K で還元する環流処理を施すと、非常に反応性の高い Mg 微粉末を作製できる。本研究ではこの高活性 Mg と同様の方法で得られると予想される高活性 B を反応させることで、高品質な MgB<sub>2</sub>粉体を作製すること計画し、MgB<sub>2</sub>粉体を得るための最適な作製条件を割り出すべく、試行錯誤を繰り返す化学実験を行った。

### (3) 新規評価技術の導入

この課題は、研究過程で必要に迫られて遂行した研究である。まず、*ex-situ* MgB<sub>2</sub> 線材の超伝導コアについて、粒界結合性の優劣と、その違いの原因となる支配因子を解析するための評価指針の提案を行った。具体的には、意図的に粒界結合性を変えた MgB<sub>2</sub> 線材を作製し、その超伝導コアの粒界結合性を、一般的に粒界結合性の評価手法として利用されているいくつかの手法で評価した。粒界結合性は、MgB<sub>2</sub> 粉体の表面劣化状態や、充填圧力、不純物量などで変えることができる。粒界結合性の変化の検出能力は、原因と評価手法によって、異なるので、その特徴を系統的に調べれば、粒界結合性の優劣と、その違いの原因となる支配因子を解析する大まかな評価指針が得られると期待した。

研究の進展に伴い、*ex-situ* MgB<sub>2</sub> 線材の原料に用いる MgB<sub>2</sub> 粉体の表面の劣化状態を簡便に評価できる手法の必要性を感じた。そこで筆者は、ラマン分光法に着目した。MgB<sub>2</sub> はラマン活性であるのに対し、MgO はラマン不活性である特徴と、ラマン分光法は、試料の極表面の中距離秩序状態を評価する手法である特徴を利用すれば、MgB<sub>2</sub> 粉の最表面にある MgB<sub>2</sub> が劣化して生じたアモルファス状態の MgO 層を検出・議論できるのではないかと考えたからである。

一方、粉体作製の研究で微量に生成された MgB<sub>2</sub> の量を議論する場合、不純物の多い状況下では、X 線回折法には検出能力に限界があり、多量の不純物中の微量な目的物質を評価できる手法が必要となった。そこで申請者は、X 線回折法が主として Mg の相状態に対して試料を評価していることを踏まえ、B の相状態を評価できる手法として、固体 NMR 法に着目した。B 粉体と MgB<sub>2</sub> の NMR スペクトルは、ピーク位置が異なるので、その比を調べれば、不純物中に存在する B 量と MgB<sub>2</sub> 量の比を推測し、MgB<sub>2</sub> の生成に対する反応条件の良否を判断する手法に活用できるのではないかと考えた。

#### 4. 研究成果

##### (1) MgB<sub>2</sub> 原料粉体の作製指針

異なる条件で作製した MgB<sub>2</sub> 粉を用いて *ex-situ* MgB<sub>2</sub> 線材を作製し、粉体の作製条件と  $J_c$ - $B$  特性の関係を調べたところ、ペレットの成型圧を高くすると、線材の  $J_c$ - $B$  特性が飛躍的に向上することが判った(図1)。高圧力で成型したペレットを原料とする線材と低圧力で成型したペレットを原料とする線材の超伝導コアを比較したところ、両者の常伝導状態における電気抵抗率に違いがあり、高圧力で成型したペレットを原料とする超伝導コアの常伝導抵抗率は、非常に低い値を示すことが明らかになった。(3)で研究した固体 NMR を使って、MgB<sub>2</sub> 粉中の不純物量を比較

したところ、常伝導抵抗率の違いは不純物などに起因しない本質的なものであることを確認し、次に同じく(3)で研究した評価指針に則って、両者の粒界結合性が異なる原因を究明したところ、粉体粒の表面劣化に起因する粒間結合性だけでなく、粒内の特性にも差異があり、それが *ex-situ* 線材の特性の優劣に影響を及ぼしている可能性が高いことを突き止めた。

一方、焼成時間や焼成温度の違いは、MgB<sub>2</sub> 粉の結晶性に影響を及ぼすものの  $J_c$ - $B$  特性を飛躍的に向上させるパラメータではなく、むしろ  $J_c$ - $B$  プロットした際の曲線の傾きに影響を及ぼすことが判った。

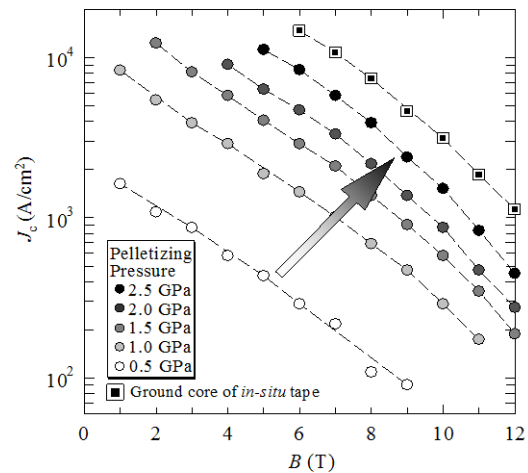


図1 異なる圧力で成型したペレットを原料とする粉体から作製した MgB<sub>2</sub> 線材の  $J_c$ - $B$  特性

研究開始当初は、MgB<sub>2</sub> 線材の特性向上には MgB<sub>2</sub> の結晶性を低下させて上部臨界磁場及び不可逆磁場特性を向上させることが重要と目されていたが、一連の研究で、*ex-situ* MgB<sub>2</sub> 線材の高性能化には、粒界結合性を向上させる方が重要であることを明らかにした。また、この目的に対してはペレットを高圧力で成型した場合のように、反応を十分に進行させて表面劣化がし難い粉体を作製することが必要であるという知見も得た。

ちなみに、本研究過程で、原料粉を高圧力で成型し、MgB<sub>2</sub> の焼成条件について調べたところ、成型圧の増加に伴い、MgB<sub>2</sub> の生成温度が低下し、従来の研究では 600 度付近まで加熱しなければならないと考えられていた MgB<sub>2</sub> が 450 度でも作製できることを見出し、一般に普及している MgB<sub>2</sub> の状態図は見直す必要があることも明らかにした。この温度レベルでの低温焼成化は、コスト的な効果だけでなく作製装置の開発などに対して技術的な選択肢を拡げることにも有効なので、この結果も非常に有意義な成果である。

##### (2) MgB<sub>2</sub> 粉体の作製技術の開発

本研究では、まず、溶媒として選択したテ

トヒドロフラン (THF) 中に  $MgCl_2$  を溶解させて K を加え、温度を 120 度にセットしたホットプレート上で環流するところから始めた。この実験により、大気中で発火するレベルの高活性な Mg を得ることに成功した。次に、この反応系にアモルファス B 粉を適量加え、得られた粉体を焼成する試みを行った。その結果、磁化測定を行うと  $MgB_2$  に起因する超伝導転移を観測できる粉体を得られた。しかし、非常に再現性が低く、それ故、作製条件の最適化は困難を極めたが、グローブボックス内の雰囲気制御や化学反応に使用する装置を改良して、反応系の脱酸素雰囲気化を徹底することで改善を試みたところ、確実に磁化測定で超伝導転移が観測できる粉体を得られるようにはなっていない。しかし、この粉体も X 線回折などによる相の同定作業は利用できず、 $MgB_2$  の収量を上げる実験に苦勞した。この間に、B 原料の変更や、反応媒体の変更、還元剤である K の変更、化学反応に使用する器具の改良などを試みて、 $MgB_2$  粉体を得るための糸口をつかむ努力をしたが、有効な結果は得られなかった。

そこで、環流しながら金属交換反応の進行を見守る、これまでの実験方法を見直し、全ての原材料を耐圧容器に入れて密封して加熱する水熱合成法 (水は使用しないが) を採用した。水熱合成法では、環流用の器具の取り付け作業等が不用で、一度容器を密封してしまえば、容器内に水や酸素がそれ以上混入する可能性がないので、脱酸素雰囲気維持が容易だったことも好都合であった。

水熱合成法では、まず、 $MgCl_2$  とアモルファス B 粉を THF に溶解させ、K で還元する反応を 120 度で 24 時間行い、得られた粉体を環流実験の時と同様のプロセスで熱処理する実験を行った。最終的に得られる粉体からは超伝導転移を観測できなかったが、ここで、環流実験では反応直後の溶液中の粉体は超伝導転移を示さないのに対し、水熱合成後の溶液中の粉体には  $T_c = 38$  K の超伝導相が存在することを見出した。これは、非常に有意義な成果である。従来の研究では  $MgB_2$  の粉体は、600 度付近まで加熱しなければ得られないと考えられており、これに対し、筆者らは高压処理と 200 時間の熱処理を施せば 450 度でも  $MgB_2$  相が得られる旨を報告したが、今回の結果は、それよりも遙かに低温かつ短時間で  $MgB_2$  相が得られる可能性を実証している。また、一般的に 600 度未満の温度で焼成した  $MgB_2$  相は、焼成温度の低さに起因して結晶性が悪く、 $T_c$  も 30K 付近になるのに対し、本研究で得た粉体は  $T_c = 38$  K で結晶性が高いことを示唆しており、劣化しづらい安定した相であることを期待できる。

そこで次に、水熱合成後の溶液中の粉体に焦点を絞り、改めて  $MgB_2$  の収量をあげる研究

に着手した。その結果、加熱時間の増加は、主として  $MgB_2$  の結晶性等に影響を及ぼすのに対し、加熱温度の増加は、収量の増加に寄与するらしいことを突き止めた。特に、加熱温度を 180 度にすると、反応速度がかなり上昇し、残留 Mg がなくなることが判った (図 2)。THF の臨界点を考慮し、反応直後の容器内の汚れ具合から察すると、おそらく 180 度以上では溶媒が亜臨界流体となっており、それに伴って溶質の溶解度等に変化が生じたことや、高温高压条件による反応性の増大がプラスに寄与したものと思われる。

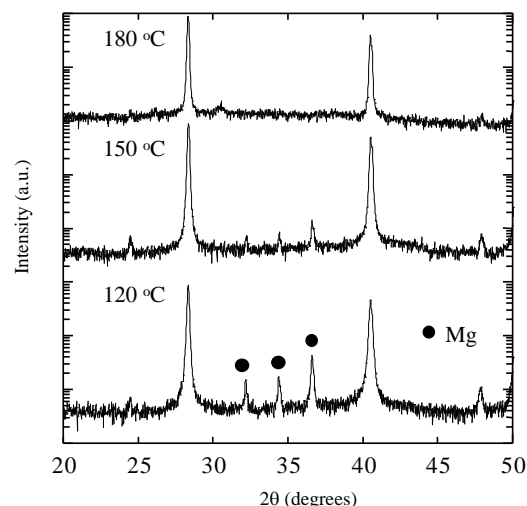


図 2 各温度で合成した粉体の XRD パターン

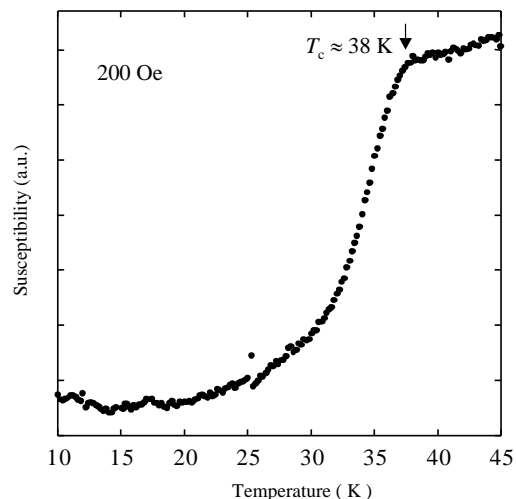


図 3  $B_2O_3$  から作製した粉体の帯磁率

現在は、生成した Mg がボロン粉末と十分に反応できていないことなどを考慮して、B 源に単元素粉末ではなく様々な B 化合物を使用して  $MgCl_2$  と同様に K で還元する実験を試みており、研究の幅が広がりがつつある。例えば、環流実験では良好な結果が得られなかった  $MgCl_2$  と毒性のない  $B_2O_3$  の混合体でも  $MgB_2$  相が得られることを確認した結果は有望である (図 3)。また、それと同時に溶液中の粉

体から  $MgB_2$  を選別するフィルター処理に関する研究にも化学的手法、物理的手法の両面から着手することを計画している。一連の研究は、いまだ収束できない状態にはあるが、研究目標であった  $MgB_2$  粉体の新しい化学的な作製ルートへの糸口となる成果であり、更に、同技術はナノ微粒粒子化を実現できる可能性も秘めている有望な結果である。したがって、申請期間は過ぎてしまったが、研究を継続して最適 B 原料の選択、収量の増大、高純度化処理法の開発を目指し、工業的に有意義な成果を得たいと考えている。

### (3) 新規評価技術の導入

意図的に粒界結合性を変えた *ex-situ*  $MgB_2$  線材の超伝導コアについて、常伝導状態における電気抵抗率の温度依存性、超伝導転移時における電気抵抗率の電流依存性、超伝導転移時における AC 帯磁率の振幅磁場依存性を測定し、粒界結合性を評価したところ。常伝導抵抗値は、粒界結合性の変化に対し非常に敏感である反面、 $J_c$  などが全く変化しないレベルの僅かな粒界結合性の変化でも大きく異なる場合や、不純物の種類によってかなりの誤差を生じる可能性があることが判った。電流依存性や AC 帯磁率は、定量的な評価や感度の面では常伝導抵抗値よりも利便性が劣るものの、試料の  $J_c$  変化に対して妥当な結果を与え、信頼性という意味では有効であることが判った。また、電流依存性が  $MgB_2$  粒間の粒間結合性の変化に敏感であるのに対して、AC 帯磁率が粒内の粒界結合性の変化に敏感であるなど、粒界結合性を変化させる要因によってそれぞれのデータの感度が異なることが判った。そして、こうした特徴を踏まえて、各手法で評価した *ex-situ*  $MgB_2$  線材の超伝導コアの粒界結合性のデータを比較すれば、粒界結合性を変化させた要因を推測できる評価指針を得ることに成功した。この成果は、*ex-situ*  $MgB_2$  線材の  $J_c$  向上に対して一番重要なパラメータである粒界結合性を議論する上で非常に有意義なものである。

一方、本研究では、 $MgB_2$  粉体の表面の劣化状態を評価する上でラマン分光法が非常に簡便でありながら有効であることも実証した。予想通り、 $MgB_2$  粉体表面の劣化層はラマン不活性であり、十分に劣化した  $MgB_2$  粉体をラマン分光法で評価すると、本来、検出されるべき  $MgB_2$  のピークが観測できなくなることを明らかにした(図4)。今まで TEM でしか評価できなかった  $MgB_2$  粉体の表面の劣化状態をもっと簡便に評価できることを示した本成果は、出発原料に使用する  $MgB_2$  粉体の品質を、線材化せずに簡便に判断できる技術として工業的に有効である。現在は、これを更に定量的に議論できるような標準的な測定方法を確立させる研究を行っている。

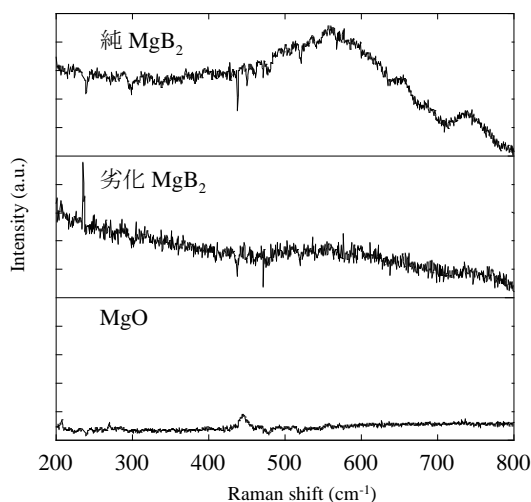


図4  $MgB_2$  粉のラマンスペクトル

最後に固体 NMR 法による B 粉の評価であるが、予想通り、 $MgB_2$  化した B 粉と未反応の B 粉の比率を検出して反応状態が評価できただけでなく、XRD を用いて残留 Mg 粉から未反応粉体について議論するよりも感度が良い可能性があることも判った。本手法は、当初期待したとおり、不純物の多い状況下で X 線回折法では議論しづらい微量に生成された  $MgB_2$  の量を、検出、評価できる手法としても有効であるので、今後の  $MgB_2$  の生成に対する反応条件の良否を判断するツールとして積極的に活用すべきものであり、それを実証した本研究の副次的な成果は、当該研究分野にとっては非常に有意義なものである。

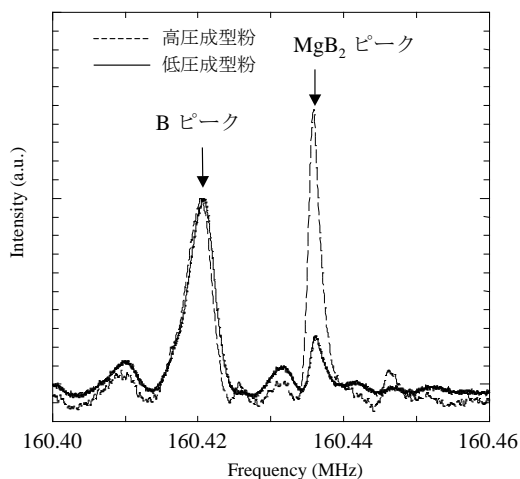


図5 反応性の低い B 粉と  $MgH_2$  粉を混合し、異なる圧力でペレット成形し、焼成したときの  $MgB_2$  粉の NMR スペクトル。B ピークで規格化すると、低圧成型粉では、 $MgB_2$  の生成が遅いことがわかる。

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者に

は下線)

〔雑誌論文〕(計3件)

- ① T. Nakane and H. Kumakura, Evaluation of the effect of area factors on the grain connectivity of *ex-situ* MgB<sub>2</sub> cores, IEEE Trans. Appl. Supercond., -, -, 2009, in press
- ② T. Nakane and H. Kumakura, Preparation of MgB<sub>2</sub> powder for *ex-situ* tape with high  $J_c$ - $B$  performance, Journal of Materials Research, **23**, 486-493, 2008, 査読有
- ③ T. Nakane, K. Takahashi, T. Kuroda and H. Kumakura, Pressurizing effect for the precursor mixtures of starting MgB<sub>2</sub> powder on the  $J_c$ - $B$  performance of product *ex-situ* tape, Physica C, **468**, 1805-1808, 2008, 査読有

〔学会発表〕(計9件)

- ① T. Nakane, A. Asthana, K. Hashi, M. Murakami, K. Takahashi, H. Abe, T. Shimizu, H. Kitaguchi and H. Kumakura, Fabrication and Evaluation of MgB<sub>2</sub> Tapes via *Ex-Situ* PIT Technique, The IUMRS-international Conference in Asia 2008, 2008.12.10, 名古屋
- ② T. Nakane, K. Hashi, M. Murakami, H. Abe, T. Shimizu and H. Kumakura, <sup>11</sup>B NMR study for the evaluation of residual boron in MgB<sub>2</sub> tape, 21th International Symposium on Superconductivity, 2008.10.28, つくば
- ③ T. Nakane and H. Kumakura, Fabrication and the evaluation of *ex-situ* MgB<sub>2</sub> tapes with different grain connectivity, 2008 Applied Superconducting Conference, 2008.08.18, シカゴ
- ④ T. Nakane and H. Kumakura, Guideline for the fabrication and the evaluation of the grain connectivity for obtaining *ex-situ* MgB<sub>2</sub> tapes with high  $J_c$ - $B$  performance, IUMRS-international Conference on Electronic Materials 2008, 2008.07.28, シドニー
- ⑤ 中根茂行, A. Asthana, 高橋健一郎, 黒田恒生, 熊倉浩明, *Ex-situ* 線材用 MgB<sub>2</sub> 粉体の作製指針, 2007 年度秋季低温工

学・超電導学会, 2007.11.20, 仙台

- ⑥ T. Nakane, K. Takahashi, T. Kuroda and H. Kumakura, Pressurizing effect for the precursor mixtures of starting MgB<sub>2</sub> powder on the  $J_c$ - $B$  performance of product *ex-situ* tape, 20th International Symposium on Superconductivity, 2007.11.06, つくば
- ⑦ T. Nakane and H. Kumakura, Fabricating guideline for starting powder of *ex-situ* MgB<sub>2</sub> tape, European Conference on Applied Superconductivity 2007, 2007.09.18, ブリュッセル
- ⑧ T. Nakane and H. Kumakura, Investigation of the superconductive MgB<sub>2</sub> tape for improving the  $J_c$ - $B$  performance, The Doyama Symposium on Advanced Materials, 2007.09.06, 東京
- ⑨ 中根茂行, 黒田恒生, 熊倉浩明, *Ex-situ* MgB<sub>2</sub> 線材用の粉体の作製, 2007 年度春季低温工学・超電導学会, 2007.05.16, 千葉

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

中根 茂行 (NAKANE TAKAYUKI)  
独立行政法人 物質・材料研究機構・超伝導材料センター・主任研究員  
研究者番号: 40354302

### (2) 研究分担者

なし ( )

研究者番号:

### (3) 連携研究者

なし ( )

研究者番号:

