#### 研究成果報告書 科学研究費助成事業

今和 4 年 6 月 10 日現在

機関番号: 11201

研究種目: 基盤研究(B)(一般)

研究期間: 2018~2021

課題番号: 18H01782

研究課題名(和文)黒鉛層間を利用した金属ナノシートの調製と触媒作用

研究課題名(英文)Preparation, structure and catalysis of metal nanosheets intercalated graphite

layers

研究代表者

白井 誠之(Shirai, Masayuki)

岩手大学・理工学部・教授

研究者番号:70250850

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 13,300,000円

研究成果の概要(和文):金属塩化物と黒鉛の混合物を塩素処理と水素処理することにより、貴金属微粒子を黒鉛層間に形成させた。白金では厚みが1-3nm、幅5-300nmのシート状の微粒子(ナノシート)、イリジウムでは厚み1-3 nm、直径1-15nmのディスク状の微粒子(ナノディスク)、パラジウムでは球状の直径2 nmの球状の微粒子(ナノパーティクル)が黒鉛層間に形成できることを明らかにした。層間に形成された微粒子はシンナムアル デビド水素化反応において、黒鉛表面に担持された微粒子とは異なった活性および選択性を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義 医薬品や高分子などの化学原料は石油から合成されている。より高効率でかつ選択的に化学反応を進行させるために担持金属触媒が広く用いられている。担持金属触媒では金属微粒子の形状やサイズがその触媒作用(活性、選択性、耐久性)と密接に関係している。換言すれば担持金属触媒の微粒子の設計が化学反応の制御につながる。本研究では黒鉛層間を利用して活性、選択性が高いナノサイズの二次元微粒子の合成に成功した。本研究により得られた知見は、化学工業プロセス用触媒開発に大きく貢献するものである。

研究成果の概要(英文): Graphite-intercalated noble metal particles (M-GIC) were obtained by the hydrogen reduction of metal chloride intercalated between graphite layers, the latter was prepared by the treatment of the mixture of metal chloride and graphite powder under chlorine atmosphere. Two-dimensional platinum nanosheets with 1-3 nm thickness and 5-300 nm width were formed between graphite layers. Iridium nanodisks with 1-3 nm thickness and 1-15 nm diameter, and spherical palladium náno particles with diameter 2 nm were obtained between graphite layérs. The noble metal particles between the graphite layers showed higher selectivity and activity than those on the graphite surface in cinnamaldehyde hydrogenation.

研究分野: 触媒化学

キーワード: 黒鉛層間化合物

#### 1.研究開始当初の背景

医薬品原料や高分子原料などの化成品原料合成プロセスにおいて担持金属触媒が広く用いられている。担持金属触媒は担持金属微粒子の触媒作用は担体への担持構造と密接に関係している。金属微粒子の表面原子の配列や、担体との相互作用による電子状態などが、その触媒作用(特に選択性)に大きく影響する。即ち、金属微粒子の構造を変えることで、その触媒作用が制御できる。

層状化合物である黒鉛は、それぞれの黒鉛層(グラフェン)において炭素原子が sp<sup>2</sup>軌道で共 有結合し、層内での炭素原子間では電子が共役している。また層と層の間はVan der Waal 力に より相互作用している。黒鉛層間にはイオンや分子などの化合物が存在できる場が存在し、種々 の化合物を黒鉛に挿入した黒鉛層間化合物が合成されている(炭素材料学会編:黒鉛層間化合物 (1990)リアライズ社, M.S.Dresselhaus and G.Dresselhouse, Adv. Phys. 51, 1-186 (2002). )。 特に、層間に存在する化学種(インターカラント)が層間内部で二次元的に周期性を有する場合 や、化合物が挿入している層(インターカラント層)と黒鉛層との間に一定の周期性を有する場 合(ステージ構造)なども報告されている。真空中や塩素雰囲気下で、金属塩化物の蒸気を、加 熱した黒鉛に触れさせることにより、貴金属塩化物を黒鉛層間に挿入することができる。申請者 は、塩化白金(1V)と粉末黒鉛の混合物を高圧の塩素下で熱処理すると塩化白金 黒鉛層間化合 物ができること、塩化白金 黒鉛層間化合物を水素還元処理すると 1-3 nm の厚みを有する白金 微粒子(白金ナノシート)が構成できること、白金ナノシートの横には空間が観測されることを 世界で初めて示した (Shirai et al., Chem., Commun., 623 (2000))。更に、白金ナノシートに は多数の六角形の穴や 120°で折れ曲がった縁を有することを見出した。この塩化物の挿入と還 元による手法は白金以外にも種々の貴金属塩化物にも広く適用できるものと考えられる。また、 この黒鉛層間金属微粒子を固体触媒として用いると、基質の白金への吸着が黒鉛層に規制され るため、黒鉛表面に担持された球状の微粒子とは異なった触媒作用の発現が期待される。

#### 2.研究の目的

## (1)黒鉛層間金属微粒子の合成と構造

黒鉛層間に貴金属塩化物を挿入し、得られる金属塩化物 黒鉛層間化合物を還元処理することで金属微粒子を層間に有する黒鉛層間化合物を合成する。透過型電子顕微鏡観察により金属微粒子の構造を明らかにする。調製条件と構造から黒鉛層間での金属微粒子の形成機構について明らかにする。

# (2)黒鉛層間金属微粒子の触媒作用

黒鉛層間金属微粒子の水素化触媒能を調べる。黒鉛表面に担持された金属微粒子の触媒作用と比較することで、黒鉛層間にある金属微粒子の触媒作用の特異性を明らかにする。

## 3.研究の方法

#### (1)試料調製

貴金属金属塩化物の黒鉛層間への挿入には、高圧下で黒鉛と貴金属塩化物を熱処理する必要がある。最大温度 773 K、 最大圧力 0.4 MPa の塩素処理が可能な石英およびパイレックス製の耐圧容器を作成した。安全対策のために、装置全体をアクリル板で防護するシステムとした。

黒鉛粉末を種々の金属塩化物と混合し脱気後、塩素下で熱処理した。得られた金属塩化物 - 黒鉛層間化合物はガラス製循環型装置を用いて水素還元処理し、黒鉛層間金属微粒子を調製した。 (2)水素化触媒反応

触媒能の評価としてバッチ型反応器を用いて、超臨界二酸化炭素および有機溶媒中でのシンナムアルデヒド(UAL)の水素化反応を行った(スキーム1)。

スキーム1 シンナムアルデヒド水素化反応

## 4. 研究成果

# (1)黒鉛層間白金ナノシートの合成、構造、水素化触媒作用

白金導入量 5-15wt%の塩化白金(IV)と黒鉛粉末の混合物を、石英セル中で 0.3 MPa、723 K の 塩素下で 7 日間処理した (PtCl<sub>4</sub>-GlC)。PtCl<sub>4</sub>-GlCを 573 K、40 kPa の水素雰囲気下で 1 時間処理した Pt-GlC(白金導入量 5wt%)の TEM 像を図 1 に示す。六角形の穴や 120°で折れ曲がった縁

を有するシート状の白金微粒子が観察される。シートの幅は 5-300nm で六角形の穴の大きさは一様ではないが、六角形の辺は互いに 120°であり、穴の辺や縁の方向(AB、BC、CA)はシート内で並行である(図1(a-b))。また、同一試料には、2 nm の厚みを有する棒状の白金粒子が、0.335 nm の黒鉛層と平行に存在している像も観測される(図1(c-d))。図1 (a-b)は黒鉛層間化合物を上から見た像(top view) 図1(c-d)は黒鉛層間化合物を横から見た像(side view)であると考えている。15wt%まで白金導入量を変えても六角形の穴や 120°の縁を有し、厚さ 2-3 nm のシート状白金微粒子が観測された。Pt-GIC は、塩化白金が上下の黒鉛層に挟まれた空間において、黒鉛層の炭素原子の六角網目構造に沿いながら白金が還元凝集するために、六角形の穴や 120°で折れ曲がった縁を有すると考えられる。塩化白金を含浸担持し水素還元処理した黒鉛担持白金(Pt/Gmix)の TEM 像では、大小様々な白金粒子が黒鉛上に担持されている様子が観測された。Pt/Gmixでは、白金が空間的な制約を受けずに還元凝集している。

超臨界二酸化炭素溶媒中の 5wt% Pt-GIC および 5wt% Pt/Gmix を用いたシンナムアルデヒドの水素化反応結果を図 2 に示す(反応条件 UAL:2 mmol、触媒量:0.02 g、反応温度:50 、水素:5 MPa、二酸化炭素:10 MPa)。Pt/Gmix は Pt-GIC より高い水素化速度を示した。生成物選択性については、Pt-GIC がシンナミルアルコール(UOL)へ高い選択性を示した。Pt/Gmix において、UAL 分子が溶媒相から白金表面サイトへ自由な方向から吸着できるが、Pt-GIC では溶媒相に溶解した UAL 分子が黒鉛層間に挿入し、白金ナノシートの端面に吸着することで反応が進行するため、Pt-GIC による反応速度は Pt/Gmix より小さくなるためと考えられる。シンナムアルデヒド水素化反応機構をスキーム 1 に示す。UAL 分子はベンゼン環、アルデヒド基(C=O)、炭素間二重結合(C=C)の3種の不飽和結合を有する。貴金属触媒を用いる低温水素化反応では、C=Oと C=C の二つの不飽和結合の水素化反応が進行するが、黒鉛層間ではシンナムアルデヒド分子の末端にある C=O の方が、C=C よりも吸着が容易であるために、高いシンナミルアルコール選択性が得られたものと考えている。

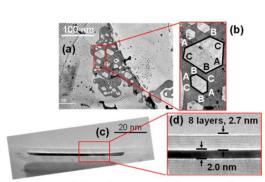


図1 黒鉛層間白金ナノシート(白金量5wt%)のTEM像

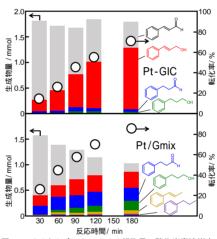


図2 Pt-GICおよびPt/Gmixによる超臨界二酸化炭素溶媒中の シンナムアルデヒド水素化反応

#### (2)黒鉛層間イリジウムナノディスクの調製、構造、水素化触媒作用

黒鉛層間にあるイリジウム粒子(Ir-GIC)の触媒作用について、表面に担持されたイリジウム粒子と比較した。超臨界二酸化炭素溶媒中でのUALの水素化反応を行った結果を図4に示す(水素化反応条件 UAL:2 mmol、触媒量:0.05 g、反応温度:50 、水素:5 MPa、二酸化炭素:10 MPa)。黒鉛層間にイリジウム微粒子が形成されているIr-GIC では反応時間が十分に経過しても90%以上の高いシンナミルアルコール選択性を示すが、黒鉛表面にイリジウム微粒子が担持されているIr/Gmix では、UOLの他に3-フェニルプロピオンアルデヒド(SAL)や3-フェニル-1-プロパノール(SOL)が生成する。Ir-GIC 触媒はPt-GIC 触媒と同様に、黒鉛層間ではシンナムアルデヒド分子の末端にある C=0 の方が、C=C よりも吸着が容易であるために、高い UOL 選択性が得られた。

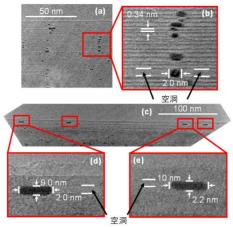


図3 黒鉛層間イリジウムナノディスク(イリジウム量5wt%)のTEM像

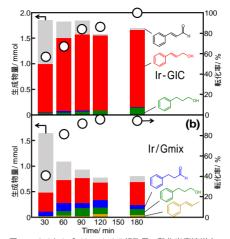


図4 Ir-GICおよびIr/Gmixによる超臨界二酸化炭素溶媒中の シンナムアルデヒド水素化反応

# (3)黒鉛層間パラジウムナノパーティクルの調製、構造、水素化触媒作用

白金およびイリジウムと同様の方法で、黒鉛層間パラジウム金属微粒子の合成を行った。パラジウム導入量 1 wt %の塩化パラジウムと黒鉛粉末の混合物を、石英セル中で 0.3 MPa、723 K の塩素下で 7 日間処理し( $PdCl_2$ -GIC) 更にガラス製循環型装置を用い 40 kPa、573 K の水素雰囲気下で熱処理することで、黒鉛層間パラジウム金属微粒子 (Pd-GIC) を調製した。Pd-GIC の TEM像を図 5 C に示す。黒鉛表面にパラジウム微粒子は観測されず (9 C 6

1wt% Pd-GIC および含浸法で調製した Pd/Gmix による n-ヘプタン中での UOL の水素化反応を図 6 に示す (反応条件 UAL:2 mmol、触媒量:0.02 g、反応温度:50 、水素:1 MPa、n-ヘプタン:20 mL)。Pd-GIC を用いた場合の水素化反応初速度は Pd/Gmix より高い活性を示した。どちらの触媒を用いても SAL への高い選択性を示した。白金やイリジウムと異なり、黒鉛層間のパラジウムは黒鉛表面上のパラジウムよりも高い活性を示した。水素化反応後に回収した触媒の TEM 観察を行うと、Pd-GIC では、球状のパラジウム微粒子が反応後も黒鉛層間に挿入されていること、粒子サイズに変化がないことが示された。一方、Pd/Gmix では反応後に粒子径が増大していることが分かった。Pd-GIC では黒鉛層間によってパラジウム金属が保護されるために、粒子の変化が起こらず高い活性を維持したものと考えている。

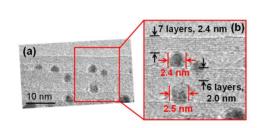


図5 黒鉛層間パラジウムナノパーティクル(パラジウム量5wt%)のTEM像

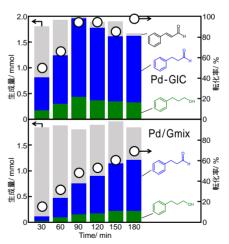


図6 Pd-GICおよびPd/Gmix触媒による n-ヘプタン 中のシンナムアルデヒド水素化反応

# 5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件(うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件)

[雑誌論文] 計5件(うち査読付論文 5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	4 . 巻
Kato Shusuke, Nanao Hidetaka, Shirai Masayuki	48
2.論文標題	5.発行年
Craphite Intercalated Iridium Nanodisks for Cinnamaldehyde Hydrogenation	2019年
	6 PARI P. 6 T
3 . 雑誌名	6.最初と最後の頁
Chemistry Letters	1262 ~ 1265
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	<u></u>   査読の有無
10.1246/cl.190527	有
オープンアクセス	国際共著
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	-
1.著者名	4 . 巻
Masayuki Shirai, Yusuke Yamazaki, Kazuki Takahashi, and Hidetaka Nanao	47
2 . 論文標題	5.発行年
Hydrogen reduction and chloride oxidation behaviors of platinum species between graphite interlayer speces	2018年
3.雑誌名	6.最初と最後の頁
Chemistry Letters	1094-1096
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	<u></u>
10.1246/cl.180484	有
オープンアクセス	国際共著
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	-
	4 . 巻
Masayuki SHIRAI	19
2 . 論文標題	5.発行年
Platinum Nanosheets between Graphite Layers	2019年
3 . 雑誌名	6.最初と最後の頁
The Chemical record	1263-1271
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	査読の有無
対の単以冊又のDOT ( デンタルオンシェクト 高級加丁 )	直読の有無
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	4 . 巻
M.Sodeno, S.Kato, H.Nanao, and M.Shirai	375
2.論文標題	5 . 発行年
Preparation and Structural Characterization of Platinum Nanosheets Intercalated between Graphite Powder with High Surface Area	2021年
3 . 雑誌名	6.最初と最後の頁
Catalysis Today	48-55
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	査読の有無
10.1016/j.cattod.2020.04.038	有
オープンアクセス	国際共著
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	-

1 . 著者名	4.巻
M.Shirai, K.Kubo, M.Sodeno, and H.Nanao	16
2 . 論文標題	5 . 発行年
Platinum Nanosheets Intercalated into Natural and Artificial Graphite powder	2021年
3.雑誌名	6.最初と最後の頁
Chemistry - An Asian Journal	2035-2040
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子)	査読の有無
10.1002/asia.202100504	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27件(うち招待講演 5件/うち国際学会 5件)

1.発表者名

Masayuki SHIRAI

2 . 発表標題

PREPARATION AND HYDROGENAION PERFORMANCE OF METAL NANO SHEETS INTERCALATED BETWEEN GRAPHITE LAYERS

3 . 学会等名

The 8th Asia Pacific Congress on Catalysis (招待講演) (国際学会)

4 . 発表年 2019年

1.発表者名

Masayuki SHIRAI

2 . 発表標題

Structure and Catalysis of Two-dimensional Metal Nanoparticles between Graphite Layers

3.学会等名

A Workshop on "Green Synthesis and Catalysis Technology (招待講演) (国際学会)

4.発表年

2019年

1.発表者名

加藤嵩介、七尾英孝、白井誠之

2 . 発表標題

黒鉛層間イリジウム微粒子の構造と シンナムアルデヒドの水素化反応活性

3 . 学会等名

触媒学会第124回触媒討論会

4.発表年

2019年

2. 発表標題 Preparation and structure of rhodium-graphite composite
3.学会等名 2019年度 化学系学協会東北大会
4.発表年 2019年
1.発表者名 林滉太,七尾英孝,白井誠之
2. 発表標題 Preparation and structure of ruthenium-graphite composite
3 . 学会等名 2019年度 化学系学協会東北大会
4 . 発表年 2019年
1 . 発表者名 Mika Sodeno, Kota Hayashi, Shusuke Kato, Yusuke Yamazaki, Hidetaka Nanao, and Masayuki Shirai
2 . 発表標題 Preparation and Cinnamaldehyde Hydrogenation Performance of Platinum Nanosheets Between Graphite Layer
3 . 学会等名 Recent Progress in Graphene & 2D Materials Research
4 . 発表年 2019年
1 . 発表者名 Masayuki Shirai, Mika Sodeno, Kota Hayashi, Shusuke Kato, Yusuke Yamazaki, and Hidetaka Nanao
2. 発表標題 Two-dimensional Platinum Nanosheets Between Graphite Layer
3.学会等名 Recent Progress in Graphene & 2D Materials Research
4 . 発表年 2019年

1.発表者名 袖野美果,七尾英孝,白井誠之
2 . 発表標題 黒鉛層間金属パラジウム粒子の調製およびキャラクタリゼーション
3.学会等名 第46回炭素材料学会
4 . 発表年 2019年
1.発表者名 白井誠之,袖野美果,山崎悠輔,七尾英孝
2 . 発表標題 黒鉛層間における白金種の還元凝集と酸化分散挙動
3.学会等名 第46回炭素材料学会
4 . 発表年 2019年
1.発表者名 袖野美果,七尾英孝,白井誠之
2 . 発表標題 黒鉛小片を利用した白金ナノシートの調製、構造、水素化触媒
3 . 学会等名 第10回福島地区CEセミナー
4 . 発表年 2019年
1.発表者名 袖野美果,加藤嵩介,七尾英孝,白井誠之
2.発表標題 黒鉛層間白金ナノシート微粒子の調製と構造
3.学会等名表面技術協会東北支部講演会
4 . 発表年 2019年

1.発表者名 白井誠之
2 . 発表標題 黒鉛層間を利用した二次元微粒子の調製と触媒利用
3.学会等名 2019年度千葉大学ソフト分子活性化セミナー(招待講演)
4 . 発表年 2019年
1.発表者名 袖野美果,加藤嵩介,山崎悠輔,七尾英孝,白井誠之
2 . 発表標題 Preparation and structure of platinum-graphene composite
3.学会等名 平成30年度 化学系学協会東北大会
4 . 発表年 2018年
1.発表者名 林滉太,加藤嵩介,山崎悠輔,七尾英孝,白井誠之
2. 発表標題 Preparation and structure of gold-graphite composite
3.学会等名 平成30年度 化学系学協会東北大会
4 . 発表年 2018年
1.発表者名 山崎悠輔,七尾英孝,白井誠之
2 . 発表標題 白金 - 黒鉛層間化合物の調製条件とシンナムアルデヒド水素化反応活性
3.学会等名 第122回触媒討論会
4 . 発表年 2018年

1.発表者名
加藤嵩介,七尾英孝,白井誠之
2 . 発表標題
イリジウム - 黒鉛複合物の調製条件とシンナムアルデヒド水素化反応活性
3.学会等名
第122回触媒討論会
4.発表年
2018年
·
1 . 発表者名
・・グスロロー 袖野美果,七尾英孝,白井誠之
间到天水,心尼八子,口开哪么
2.発表標題
グラファイト小片を用いた白金-黒鉛層間化合物の調製およびキャラクタリゼーション
ノンファー・37ーでNV VC日並 赤野自由ID日TWV剛衣USOTTアファブで フョン
3.学会等名
第45回炭素材料学会
4.発表年
2018年
E010
1.発表者名
林滉太,七尾英孝,白井誠之
你成 <b>点,</b> [尼央子, 口开聊之
2.発表標題
黒鉛層間における金微粒子形成
杰姆(自luluu) プロ 可称性 1 パル
3.学会等名
3 · 子云守石 第45回炭素材料学会
刀™UIII伙允がU↑↑↑↑五
4 . 発表年
4 · 九农牛 2019年
2018年
4
1 . 発表者名
Masayuki SHIRAI
2. 水土+
2.発表標題
Cinnamaldehyde hydrogenation over platinum nanosheets intercalated graphite
2. <b>兴</b> 人然为
3.学会等名
International Symposium on Catalysis and Fine Chemicals
4. 発表年
2018年

1.発表者名	
加藤嵩介,七尾英孝,白井誠之	
2.発表標題	
黒鉛担持イリジウム微粒子の構造とシンナムアルデヒド水素化反応	
無知1211 1 フラフス MATE 1 の間とこうファムナルテニト 小奈 TO 大心	
2 24 4 77 77	
3 . 学会等名	
平成30年度日本表面真空学会東北・北海道支部学術講演会	
4.発表年	
2018年	
1.発表者名	
袖野美果,七尾英孝,白井誠之	
2.発表標題	
黒鉛小片を用いた黒鉛層間白金ナノシートの調製	
3.学会等名	
マ成30年度日本表面真空学会東北・北海道支部学術講演会	
〒1850年12日平农闽县工于云木心:4万层区区中于河南京云	
4 発生生	
4 . 発表年	
2018年	
1.発表者名	
M.Shirai	
2.発表標題	
Structure and Catalysis of Two-dimensional Metal Nano Particles Intercalated between Graphite Layers	
3 . 学会等名	٦
International Webinar on Industrial Catalysis(招待講演)(国際学会)	
4 . 発表年	
2020年	
2020 -	
. White	
1.発表者名	
袖野美果、七尾英孝、白井誠之	
2.発表標題	
黒鉛層間パラジウムナノ粒子の調製およびシンナムアルデヒド水素化反応	
2 24 4 25 4 5	
3 . 学会等名	
触媒学会第126回触媒討論会	
4.発表年	
4 . 発表年 2020年	

1 . 発表者名 白井誠之
2 . 発表標題 黒鉛層間二次元金属ナノ粒子の調製と触媒利用
3.学会等名 2020年度 第3回 CPC研究会(招待講演)
4 . 発表年 2020年
1 . 発表者名 Tomoki Sobu, Mika Sodeno, Hidetaka Nanao and Masayuki Shirai
2.発表標題 Iridium nano disks intercalated between graphite layers
3.学会等名 Pacifichem2021(国際学会)
4 . 発表年 2021年
1.発表者名 Structure and Catalysis of Two-dimensional Platinum Nano Sheets between Graphite Layers
2 . 発表標題 Mika Sodeno, Hidetaka Nanao, and Masayuki Shirai
3.学会等名 Pacifichem2021(国際学会)
4 . 発表年 2021年
1.発表者名
T. 光衣有名 工藤さくら,蘇武智樹,林滉太,谷口賢吉,Etty Kusumawati,七尾英孝,白井誠之
2 . 発表標題 黒鉛層間ルテニウムナノシートの調製
3 . 学会等名 令和3年度化学系学協会東北大会
4 . 発表年 2021年

ĺ	図書)	計	†0件
ĺ	図書)	計	†0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6.研究組織

	• WI 7 L MAINEW		
	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
	七尾 英孝	岩手大学・理工学部・准教授	
研究分担者	(Nanao Hidetaka)		
	(50312509)	(11201)	

	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
	日吉 範人	国立研究開発法人産業技術総合研究所・化学プロセス研究部	
		門・研究グループ長	
連			
携			
	(Hiyoshi Norihito)		
研究	(,		
者			
	(50415733)	(82626)	

# 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
六回りいは丁酉	1LT 기 에 기대였다.