

令和 5 年 8 月 3 日現在

機関番号：14301

研究種目：国際共同研究加速基金（国際共同研究強化(A））

研究期間：2019～2022

課題番号：18KK0411

研究課題名（和文）フロー式自己集積を利用した多孔性錯体微粒子のソフト集合体形成とその特性評価

研究課題名（英文）Self-Assembly of Soft MOF Particles into Hierarchical Porous Structures

研究代表者

渡邊 哲（Satoshi, WATANABE）

京都大学・工学研究科・准教授

研究者番号：80402957

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 11,700,000円

渡航期間： 2ヶ月

研究成果の概要（和文）：柔軟性多孔性配位錯体(Soft Metal-Organic Framework; Soft MOF)と呼ばれる多孔性材料は、その構造柔軟性がもたらす構造転移に起因する特異な吸着挙動を示すことから注目を集めている。しかし、吸着材としての実用化に向けては、その特異な吸着特性を損なわない成形手法の確立が求められる。本研究では、Soft MOF粒子を構成要素として、シェルで被覆することによる機能性の向上と、自己集積過程を活用したマクロな集合体形成プロセスの構築に取り組んだ。

研究成果の学術的意義や社会的意義

Soft MOFは、新規な吸着材としてここ10-15年の間で急速にその存在感を増している。特に、ナノ粒子にすることでバルク結晶には見られない吸着特性を示すが、ナノ粒子化によって、ハンドリングは難しくなり、またペレット化にも工夫が求められる。本研究における、階層型の多孔構造を利用したペレット化手法は、吸着材としてのSoft MOFの実用化を大いに加速させるものと期待される。

研究成果の概要（英文）：Soft metal-organic frameworks (MOFs) are an emerging nanoporous material that exhibits peculiar adsorption characteristics due to the flexibility of crystal frameworks. However, for practical applications as adsorbents, it is strongly required to establish a shaping technique that does not degrade the adsorption characteristics. In this study, we tackled the core-shell structure formation, in which soft MOF particles are core, to improve their functionality and the establishment of a self-assembly process to fabricate macroscopic aggregated structures.

研究分野：コロイド分散系工学

キーワード：Metal-organic framework 自己集積 コアシェル粒子 ゲート吸着 スラッグ流

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 様式 F-19-1

### 1. 研究開始当初の背景

クリーンなエネルギーを安定的に供給可能な分散型エネルギーシステムの構築に向け、気体貯蔵材として柔軟性多孔性配位錯体(Soft Metal-Organic Framework; Soft MOF)と呼ばれる多孔性材料が注目されている。Soft MOF は、金属イオンと有機配位子から成る多孔性の有機金属錯体(Metal-Organic Framework; MOF)の1種で、その構造の柔軟性ゆえに無孔構造から多孔構造へとステップ状に構造転移することが特徴である。近年、ゲート吸着圧が Soft MOF 粒子サイズにより変化することが報告されたことで、粒子サイズによりゲート吸着圧を制御すべく、Soft MOF のナノ粒子化の研究が盛んであるが、サイズと形状を制御した合成は実現できていない。さらに、既存の研究に欠けているのが、応用を見据えた材料創製という視点である。Soft MOF のナノ粒子化は、吸着特性を高めるために粒子サイズを小さくするほど、粉体としてのハンドリングは難しくなり実用から遠ざかるという、ジレンマを内包している。従って、単分散な Soft MOF ナノ粒子合成だけでなく、粒子個々の吸着機能を損なわずにそれらをサブミリ～ミリスケールの集合体へと組み上げる、合成と集積プロセスの構築が求められる。

研究代表者らは、そのためのアプローチとして、まず MOF ナノ粒子からなる充填率の高い球状集合体を作製し、その集合体をさらに階層状に組み立てる構造に着目している(図1)。球状集合体内部は高い充填率であるため吸着量の向上が期待できる。また、球状集合体間の隙間はマクロ孔として機能し、物質移動特性を向上させると考えられる。このような階層構造を有するペレット作製の第一段階として、球状粒子集合体の作製が必要となる。研究代表者らは、フッ素系オイルと MOF の一種である Zeolitic Imidazolate Framework-8 (ZIF-8)の懸濁液の2液をマイクロ流体デバイスに注入し、交差流路で混合することで作製した ZIF-8 懸濁液の液滴を室温で1週間以上乾燥させることにより、粒子集合体を得ることに成功している。しかし、この粒子集合体の作製プロセスに用いたマイクロ流体デバイスは、連続運転に不向きであることから一度の実験で得られる粒子集合体量が限られており、大量作製が困難であることが課題となっている。

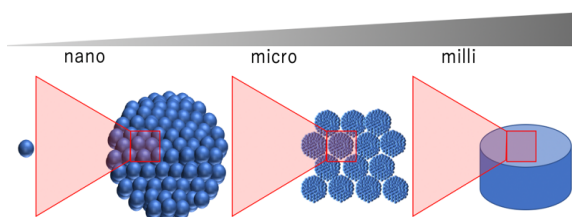


図1 階層構造を用いたペレット化

### 2. 研究の目的

本研究では、Soft MOF の実用化を視野に、Soft MOF 粒子を構成単位とした集積複合化プロセスの構築に取り組む。通常、吸着材をカラムに充填する際は、圧力損失の観点から粉状ではなく、0.5-1mm 程度のペレットやビーズ状に成形される。しかし、Soft MOF は一般に機械的強度が低いため、成形過程で結晶構造が破壊される恐れがある。また、仮に上手く成形できたとしても、ペレット化に伴う吸着機能の低下が問題となる。すなわち、Soft MOF が示す特異な吸着挙動は体積変化を伴うため、密な充填は構造転移を抑制してしまう。これは、ペレット内部において隣接する粒子やバインダーに起因する外力が構造変形を阻害するためと考えられる。そこで、本研究では、Soft MOF 粒子を被覆することで、ペレット内部において Soft MOF 粒子と他の物体との直接の接触を防ぐような、コアシェル型の Soft MOF 粒子の合成を試みた。さらに、図1のコンセプトを実現した大量合成を目指すべく、マイクロ流体デバイスに代わる手法として、スラグ流を用いて MOF ナノ粒子懸濁液のエマルジョンを調製することで、簡便かつ高速な粒子集合体作製プロセスの確立を目指した。

### 3. 研究の方法

#### (1) Soft MOF ELM-12 のシリカシェルによる被覆

Soft MOF として、ELM-12 を選択した。ELM-12 の合成は、 $[Cu^{2+}] = 30 \text{ mM}$  水溶液と  $[bipyridine] = 60 \text{ mM}$  エタノール溶液を、 $20 \text{ }^\circ\text{C}$  の反応温度条件で、混合することにより行った。合成した ELM-12 粒子はコア粒子として用いた(図2)。ELM-12 コア-シリカシェル粒子の作製手順(Z. Li *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **25**, 5631-5639)を参考に実験を行った。ELM-12 粒子 90.3 mg を 33.0 mL の水と 26.0 mL のエタノールの混合溶媒に分散させ、そこにセチルトリメチルアンモニウムクロリド(CTAC) 0.55 mL を加え 20 分攪拌した後、0.1 M  $\text{NH}_3$  水溶液を pH が 10 になるまで加えた。最後にテトラエトキシシラン(TEOS) 0.40 mL を加え、室温で 2 時間攪拌した。得られた懸濁液を吸引濾過することで回収した粒子はエタノールで洗浄し、真空乾燥機で乾燥させた後、SEM, XRD で評価した。

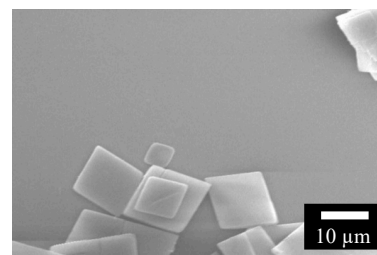


図2 ELM-12 粒子の SEM 像

#### (2) ELM-11 コア-ELM-12 シェルのコアシェル型粒子の合成

多孔性のシェルで Soft MOF を被覆する系についての検討も行った。ELM-12 はピラーが  $\text{CF}_3\text{SO}_3$  であること以外は ELM-11 と同じ組成の Soft MOF である。コアシェル粒子の合成は、コア粒子合成過程とコア粒子表面でのシェル形成過程の 2 ステップで行った。ELM-11 粒子は、

[Cu(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]=200 mM の水溶液と[bipyridine]=400 mM のメタノール溶液を、スターラー(1500 rpm)で攪拌しながら混合、反応させることで合成した。得られた粒子は、反応液を吸引ろ過することで回収し、水で洗浄した後に減圧下で乾燥した。ELM-11@ELM-12 粒子は、[bipyridine]=80 mM, ELM-11 粒子重量濃度 40 g/L のエタノール懸濁液と[Cu(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]=40 mM の水溶液を、スターラー(1500 rpm)で攪拌しながら混合、反応させ、ELM-11@ELM-12 粒子を合成した。得られた粒子は、反応懸濁液を吸引ろ過することで回収し、エタノールで洗浄した後に減圧下で乾燥した。得られた粒子は XRD, SEM-EDX, ICP 発光分光分析法, 吸着等温線測定(CO<sub>2</sub>@273 K), 吸着速度測定(H<sub>2</sub>O@298 K)によって評価した。吸着等温線および吸着速度を測定する際には、粒子を 10 Pa 以下で 12 時間 373 K に加熱し溶媒を脱着する前処理を行った。

### (3) Soft MOF 粒子の球状集合体の形成

本検討では、Soft MOF のモデル系として過去の検討例に倣い ZIF-8 を採用した。球状集合体の形成法としては、スプレードライ法も有力であり検討を行ったが、本法は 5-15 wt% という高濃度の Soft MOF 粒子懸濁液が必要であること、そして得られる集合体のサイズのばらつきが大きくなることがわかった。そこで、本研究では、スラグ流を利用した以下の手法を採用した。界面活性剤を加えた油相と、水とメタノールの混合液を分散媒とする粒子懸濁液を T 字継手により混合させることでスラグ流を生成し、シャーレで回収することで粒子懸濁液のエマルジョンとした(図3)。このエマルジョンを室温で 1 日~1 週間乾燥させ、油相や界面活性剤が集合体形成に与える影響を検討した。懸濁液中の粒子には ZIF-8 とシリカの 2 種類を用いた。ここで、ZIF-8 は、平均粒子径 190 nm のものを用いた。油相にドデカンを用いる場合は、界面活性剤に Span-80 (20 wt%) と分散媒に体積比 3:1 の水/メタノール混合液を用いた。フッ素系オイル (HFE-7500) を用いる場合は、フッ素系界面活性剤 (008-FluoroSurfactant, 0.05 wt%) と体積比 1:1 の水/メタノール混合液を用いた。懸濁液の粒子分率  $\phi$  は 2~10 w/v%, チューブ内径  $W$  は 1~1.5 mm の範囲で変化させた。

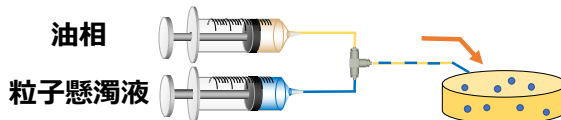


図3 スラグ流を利用したエマルジョンの調製

## 4. 研究成果

### (1) Soft MOF 粒子のシリカシェル包摂手法の検討

まず検討したのは、適切な分散媒の選定である。というのも、ELM-12 粒子を水/エタノール溶媒中で攪拌すると、ELM-12 粒子は溶解し、青色溶液となったためである。そこで、種々の水/エタノール比で混合した溶媒に、ELM-12 粒子を分散させた懸濁液の上澄み液中の Cu<sup>2+</sup>濃度を UV-vis スペクトルから測定したところ、少量でも水を含む溶媒には ELM-12 粒子が溶解してしまうことがわかった。これでは、シリカシェル形成反応を ELM-12 粒子の存在下で実施することが困難である。シリカシェルを形成するためには界面活性剤が必要であるが、それが有効に作用するためには、水を含む溶媒中でなくてはならないので、他の有機溶媒を使うこともできない。そこで、本研究では Cu<sup>2+</sup> と bipyridine の飽和溶液、つまり ELM-12 粒子合成後の反応溶液をそのままコアシェル粒子作製時に使用することで、水の存在下でも ELM-12 が溶解しない状況を実現した。

更なる困難は、ELM-12 と界面活性剤 CTAC との反応性であった。ELM-12 反応溶液に CTAC を混合すると、直ちに溶液の色が青色から水色に変化した。得られた粒子を XRD 解析すると、ELM-12 は CTAC によって異種の結晶になることがわかった(図4)。これは、ELM-12 中の Cu<sup>2+</sup>が CTAC 中の Cl<sup>-</sup>と反応したためと考えられる。そこで、あらかじめ CTAC に硝酸銀を加え、Cl<sup>-</sup>を AgCl として除去することで、界面活性剤添加後も ELM-12 粒子の結晶構造を維持できることを確認した(図4)。

さらにシリカ形成に必要な NH<sub>3</sub> と ELM-12 との反応性も問題である。溶媒、界面活性剤の条件を調節した反応溶液に NH<sub>3</sub> 水溶液を加えると、溶液は深青色の溶液になった。これは、ELM-12 中の Cu<sup>2+</sup>と NH<sub>3</sub> が錯体を形成し、ELM-12 粒子が溶出したためと考えられる。そこで反応温度を上昇させ、かつ、反応時間を長くすることで、中性条件下でもシリカが析出する状況を実現した。

以上の考察を踏まえて、ELM-12 反応溶液中に Cl<sup>-</sup>を除去した CTAC を添加し、60 °C, 1 day 攪拌することで得られた粒子を図5に示す。ELM-12 表面の一部に粒子が析出しており(図5 a 矢印)、元素マッピングからその

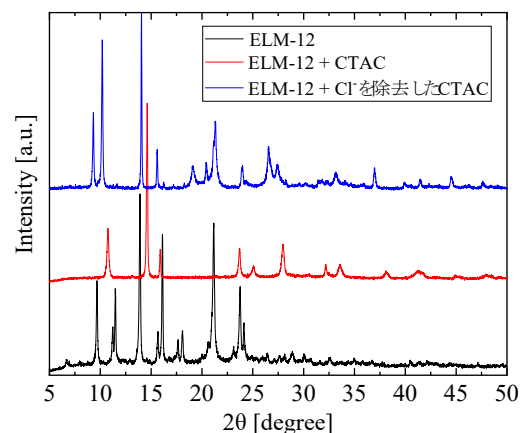


図4 CTACによるELM-12の結晶構造変化

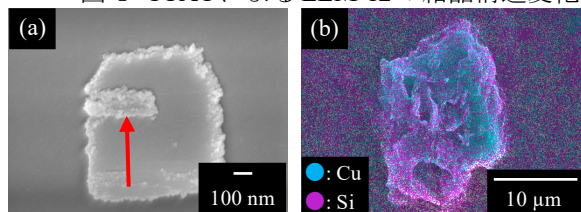


図5 ELM-12 コア-シリカシェル粒子の(a)SEM 像と(b)EDX 像

析出物はシリカであることがわかった(図 5 b)。このことから、部分的ではあるが、ELM-12 粒子表面がシリカによって被覆されていることが確認された。

このように、ELM-12 コア-シリカシェル作製過程において、溶媒、界面活性剤、pH 条件を調節することで、溶媒中で不安定な ELM-12 粒子の表面への部分的なシリカ析出に成功した。しかしながら、反応条件に制約が大きく、さらなる被覆率の向上やシェル厚み制御には大きな困難が予想される。そこで、シリカ被覆から多孔性のメソポーラスシリカによる被覆へと展開するのではなく、多孔性シェルとして Soft MOF での被覆を以下で試みた。

## (2) ELM-11@ELM-12 コアシェル粒子の合成と吸着特性評価

合成で得られたコアシェル型粒子の XRD パターンを図 6 a に示す。合成した粒子の回折ピークはいずれも ELM-11 の水を含んだ形態である pre-ELM-11 と ELM-12 の XRD パターンに帰属することから、得られた粒子中に存在する結晶性の物質は pre-ELM-11 と ELM-12 のみであることが確認された。この合成粒子の SEM-EDX 測定を行ったところ、pre-ELM-11 粒子ではフッ素元素、ELM-12 粒子では硫黄元素が強く検出されるのに対して、合成粒子では同一粒子内にフッ素元素と硫黄元素ともに強く検出されたことから、pre-ELM-11 が ELM-12 に被覆された ELM-11@ELM-12 粒子が合成されていることを確認した。

この ELM-11@ELM-12 粒子の吸着特性を調べたところ、コア粒子である ELM-11 の欠点を補う特性を示すことが明らかとなった。その欠点とは、ELM-11 の水分に対する耐性の低さで、水分子の吸脱着によって、ELM-11 の吸着容量が減少してしまうことがわかっている。図 6 b には、ICP の結果から算出した合成粒子の混成比で ELM-11 粒子と ELM-12 粒子を混ぜたサンプルの 273 K における CO<sub>2</sub> 吸着等温線を示すが、水分子が関与しない場合は、両者に吸着挙動に違いはなく、コアシェル化の影響は見られなかった。しかし、等温線測定後のサンプルを大気に暴露した後に再度測定したところ、ELM-11 粒子と ELM-12 粒子を混ぜたサンプルの吸着量減少に比べて、ELM-11@ELM-12 粒子の吸着量減少は軽減されていることが分かった(図 6 c)。このことから、ELM-11@ELM-12 では ELM-12 シェルによって吸着量の減少が軽減されたと考えられる。1 回目の吸着等温線測定後に大気に暴露したサンプルの XRD パターンを測定したところ、強度比  $R$  が ELM-11 粒子と ELM-12 粒子を混ぜたサンプルでは 0.60 と ELM-11 単体の大気暴露後とほぼ一致したのに対して、ELM-11@ELM-12 では 0.36 と低下していることが分かった。さらに、これらの粒子の H<sub>2</sub>O 吸着速度測定を行ったところ、ELM-11 と比較して ELM-11@ELM-12 の吸着速度は小さいことが分かった(図 6 d)。以上の結果から、ELM-12 シェルによる水の吸着速度の緩和が、副生成物の生成を抑制し細孔容量の維持につながるということが明らかとなった。

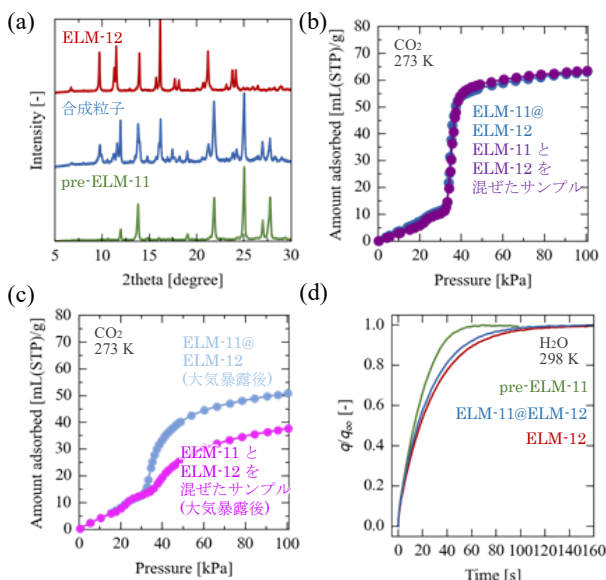


図 6 ELM-11@ELM-12 の(a)XRD パターン、(b)(c) 1, 2 回目の CO<sub>2</sub> 吸着等温線、(d)H<sub>2</sub>O 吸着速度測定( $q$ : 吸着量,  $q_{\infty}$ : 飽和吸着量)

## (3) 液液スラグ流を用いた微粒子自己集積体の作製と特性評価

ドデカン油相として用いた場合、ZIF-8 粒子懸濁液のエマルションは乾燥後も集合体が形成されず、液全体が白く濁っていったが、シリカ粒子懸濁液のエマルションは液滴が徐々に収縮していく様子が観察された。エマルションの状態を顕微鏡で観察したところ、ZIF-8 粒子はエマルション界面から連続相へと拡散する一方で(図 7 a)、シリカ粒子はエマルション内に留まる様子が観察された。シリカ粒子懸濁液のエマルションを乾燥させると、粒子集合体の形成が確認できた(図 7 b)。エマルション界面で起こる粒子の拡散は以下の過程が考えられる。分散相では粒子がブラウン運動による拡散で懸濁液滴表面に不可逆的に吸着する。この状態で Span-80 による可溶化が起こることで、逆ミセルの脱着とともに液滴表面の粒子が連続相へ拡散していくと考えら

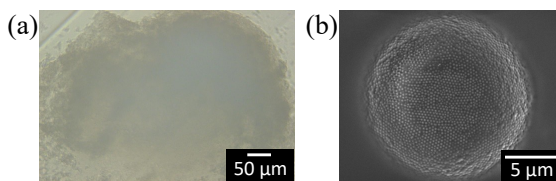


図 7 (a)エマルション内部の ZIF-8 粒子 (b)シリカ粒子集合体の SEM 像

れる。ここで、ZIF-8 粒子は、水の接触角が  $86^\circ$  と親水性でも撥水性でもないため、連続相側へ突き出る部分が大きくなり、粒子が逆ミセルに取り込まれる確率を高めていると考えられる。一方、シリカは接触角の小さい親水性粒子であるため逆ミセルに取り込まれにくく、拡散せずに粒子集合体を形成したと考えられる。

上記の拡散機構を踏まえると、ZIF-8 粒子とより親和性が低い油相を使用することで、エマルション界面からの粒子拡散を抑制できると考えられる。そこで、表面張力の小さいフッ素系オイルを油相に用い、さらに逆ミセルが形成されにくいよう低い界面活性剤濃度で実験を行ったところ、安定な ZIF-8 粒子エマルションが形成され、粒子の拡散は生じなかった。このエマルションを乾燥させることで、ZIF-8 粒子集合体を作製することに成功した(図 8 a)。懸濁液中の粒子分率  $\phi=5 \text{ w/v}\%$ 、チューブ内径  $W=1 \text{ mm}$  の条件で作製した粒子集合体の直径  $D_p$  は  $0.77 \pm 0.17 \text{ mm}$  であった(図 8 b)。 $\phi$  および  $W$  を変化させて  $D_p$  を測定したところ、 $\phi$  や  $W$  が大きくなるにつれて  $D_p$  が増加した。これは、 $\phi$  や  $W$  の増加によって集合体を構成する粒子数が増加したためと考えられる。また、 $W$  を増加させて  $D_p$  を大きくした場合、粒子集合体の形状は球状から楕円状になった。これは、 $W$  を増加させることでエマルション中の懸濁液の液滴が大きくなり、重力の影響を強く受け垂直方向に収縮したためと考えられる。集合体の内部構造を水銀圧入法で評価したところ、形状によらずどの集合体も最密充填に近い高密度な構造であった。フッ素系オイルは蒸発速度が速く室温でも 1 日程度で高密度な集合体を作製することができるため、集合体の大量作製の観点からも有効な手法である。

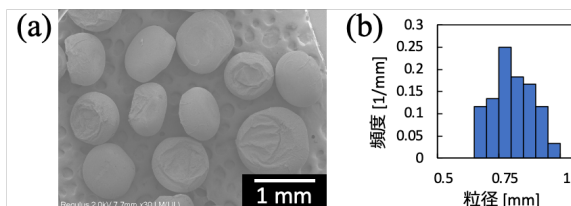


図 8 ZIF-8 粒子集合体

さらに、平衡吸着量  $q_\infty$  に対する時刻  $t$  での吸着量  $q(t)$  の比を吸着率として、異なる  $D_p$  の集合体について測定した(図 9)。吸着率 0.4 程度まではどの集合体も粉末と同様の立ち上がり挙動を見せた。しかし、それ以降の飽和吸着までの速度は  $5.8 \text{ mm}$  の集合体は粉末より大幅に遅くなる一方で、 $1.2 \text{ mm}$  の集合体は粉末と同程度であった。これは、集合体は表面の粒子から順に吸着していくため、立ち上がり時は粉末と同様の吸着挙動となるが、 $D_p$  が大きくなると集合体内部への拡散抵抗が支配的となったためと考えられる。この結果より、少なくとも  $D_p=1.2 \text{ mm}$  程の大きさであれば、集合体内部の拡散は十分に速いことがわかる。これは、速度論的吸着特性の観点から、この集合体が階層構造のユニットとして適切に機能することを意味する。

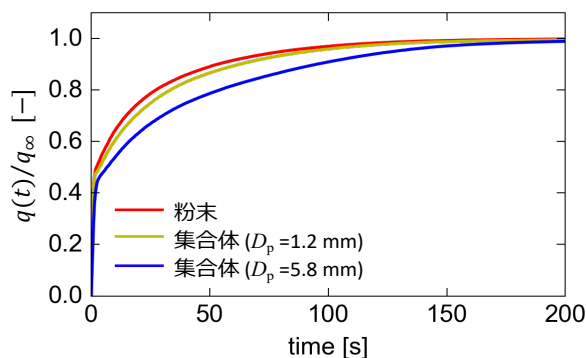


図 9 粉末と集合体の吸着速度

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Watanabe Satoshi, Hiraide Shotaro, Kunimitsu Hayato, Fujiwara Atsushi, Miyahara Minoru T.	4. 巻 9
2. 論文標題 Mechanism of CO2 Capacity Reduction of Flexible Metal-Organic Framework Caused by Water Adsorption	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Frontiers in Materials	6. 最初と最後の頁 825592
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3389/fmats.2022.825592	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 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 1件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 渡邊哲, 平出翔太郎, 國光隼, 藤原篤史, 宮原稔
2. 発表標題 ソフト多孔性錯体(ELM-11)の大気暴露による細孔容量減少のメカニズム解明
3. 学会等名 化学工学会第87年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 渡邊哲, 國光隼, 藤原篤史, 宮原稔
2. 発表標題 ソフト多孔性錯体(ELM-11)の大気暴露による細孔容量減少の原因究明と解決手法の提案
3. 学会等名 第72回コロイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Satoshi Watanabe, Atsushi Fujiwara, Junwei Wang, Minoru T. Miyahara, Nicolas Vogel
2. 発表標題 Self-Assembly of Metal-Organic Framework Particles into Spherical Superstructures Using Microfluidic Device
3. 学会等名 The 8th Asian Particle Technology Symposium (APT2021)（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 國光 隼, 藤原 篤史, 渡邊 哲, 宮原 稔
2. 発表標題 多孔性配位錯体複合粒子の創製と吸着特性評価
3. 学会等名 2020年度粉体工学会秋期研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Satoshi Watanabe
2. 発表標題 Self-assembly of MOF nanoparticles into hierarchically porous suprastructures
3. 学会等名 化学工学会第86年会 (国際シンポジウム) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 藤原篤史, Junwei Wang, 宮原 稔, Nicolas Vogel, 渡邊 哲
2. 発表標題 吸着特性制御を目的とした多孔性配位錯体微粒子の球状集積構造の作製
3. 学会等名 第55回粉体工学会夏期シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Atsushi Fujiwara, Junwei Wang, Minoru T. Miyahara, Nicolas Vogel, and Satoshi Watanabe
2. 発表標題 Self-Assembly of ZIF-8 Particles into Hierarchically Micro/Mesoporous Suprastructures Using Microfluidic Device
3. 学会等名 18th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Atsushi Fujiwara, Junwei Wang, Minoru T. Miyahara, Nicolas Vogel, and Satoshi Watanabe
2. 発表標題 Self-Assembly of ZIF-8 Particles into Hierarchically Porous Suprastructures Using Microfluidic Device
3. 学会等名 Okinawa Colloids 2019
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔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
主たる渡航先の主たる海外共同研究者	ヴォーゲル ニコラス  (Vogel Nicolas)	エアランゲン大学・Institute of Particle Technology・Associate Professor	

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		
ドイツ	University of Erlangen-Nuremberg		