

令和 5 年 6 月 9 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05683

研究課題名（和文）固体電解質材料合成の多様化と全固体リチウム硫黄電池への応用

研究課題名（英文）Diversification of Solid Electrolyte Material Synthesis and Application to All-Solid-State Lithium Sulfur Batteries

研究代表者

鈴木 耕太 (Kota, Suzuki)

東京工業大学・科学技術創成研究院・准教授

研究者番号：40708492

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：Li<sub>10</sub>MP<sub>2</sub>S<sub>12</sub> (M=Si, Ge, Sn, P)系材料の大量合成を検討し、アルゴン気流下での熱処理により、一回の合成で5 g程度の高品質な結晶相が得られる条件を確立した。Li<sub>10</sub>GeP<sub>2</sub>S<sub>12</sub>材料の溶解析出プロセスを検証し、一般的な電池化プロセスに対応するためには、複数の課題を解決する必要があることを見いだした。硫黄-カーボン-固体電解質からなる正極複合体において、硫黄含有量を増大させた、高エネルギー密度正極を構築した。また、複合体に用いるカーボンや固体電解質の粒子サイズ、さらには種々の添加剤が電池性能へ与える影響も検証し、硫黄活物質の利用率とサイクル特性の向上を達成した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

硫化物系固体電解質の課題となっている、大量合成や液相プロセスへの展開について、基礎的な技術確立し、その課題も明らかにした。さらに、その先の応用となる全固体型リチウム硫黄電池へと展開し、高エネルギー密度型電池の実現に向けた基礎研究も進めた。複合体作成における様々な制御パラメータが電池性能に与える影響を確認し、今後の開発の方向性を示した。電気自動車用途として最も期待されている硫化物系の固体電解質において、生産技術や品質管理における重要な知見を与えており、社会的意義も大きい。

研究成果の概要（英文）：The mass synthesis of Li<sub>10</sub>MP<sub>2</sub>S<sub>12</sub> (M=Si, Ge, Sn, P) solid electrolytes was investigated, and conditions were established to obtain high-quality Li<sub>10</sub>GeP<sub>2</sub>S<sub>12</sub> crystalline phases of about 5 g in a single synthesis by a thermal treatment process under argon gas flow. It was also verified that the dissolution and deposition process of Li<sub>10</sub>GeP<sub>2</sub>S<sub>12</sub> material. As a result, it was found that several issues need to be solved to make the requirements compatible with existing battery fabrication processes. The construction of a high energy density cathode with increased sulfur content in a cathode composite consisting of sulfur-carbon-solid electrolyte was demonstrated. The effects of carbon and solid electrolyte particle sizes used in the composite and various additives on battery performance were also examined. Optimization of the variable parameters improved the utilization of sulfur-active material and enhanced the cycle characteristics.

研究分野：無機材料化学

キーワード：リチウム硫黄電池 全固体電池 固体電解質 正極複合体

## 1. 研究開始当初の背景

高容量な硫黄活物質(1,672 mAh/g)を用いた全固体型のリチウム硫黄電池は、次世代電池の1つとして期待されている(*Electrochem. Commun.* 5, 701, 2003)。硫黄はイオン・電子絶縁性であるため、硫黄-カーボン-固体電解質からなる正極複合体を合成し、イオン・電子伝導ネットワークを形成する必要がある。研究代表者は三次元骨格を有するメソポーラスカーボンの細孔内へと硫黄を導入することで、カーボン壁が硫黄の体積変化を緩和できると考え、10-100 nmの細孔を有するカーボンレプリカ(CR)を用いた正極複合体の合成に取り組んできた(*J. Power Sources* 330, 120, 2016)。特に、固体電解質を細孔内部に導入することで、イオン導電経路の構築が可能であるという着想の基 (*ACS Applied Energy Materials* 1, 2373-2377, (2018).他)、固体電解質を溶媒に溶解させ再析出させる液相法に注目して研究を進めてきた。しかし液相実験には数多くのパラメーターが存在するため、その最適化が容易ではない。また、その当時イオン導電率の高いLi<sub>10</sub>GeP<sub>2</sub>S<sub>12</sub>系電解質は真空封入法により、一回の合成で500 mg程度を得ていた。この収量を液相実験へと用いる場合、1ないしは2条件程度の検討が限度であり研究進捗の律速となっていた。そのため、固体電解質供給量を大幅に増大させるため、固体電解質材料合成の多様化が急務であると考えて、不活性気流下での合成の予備検討を進めていた。これにより合成に必要な実験ステップは減少し、さらに収量は5倍程度まで増大できる目処が立っていた。

本研究を実施して不活性気流下合成をさらに発展させ、Ge系Li<sub>10</sub>GeP<sub>2</sub>S<sub>12</sub>材料に限らず多様な固体電解質組成への応用を検討し、さらにキルン炉などを用いたさらなる合成量の増大(>10 g/合成)を実現することが出来れば、液相実験の多くのパラメーターを一度の合成で検討することが可能になり、硫黄正極複合体の最適化が大きく加速できると考えた。また、電解質合成の多様化や電極複合体の合成手法は、硫黄電池に限らず固体電池作りの基本的な技術に対応するため、将来の電池テクノロジー発展に寄与することを期待した。

## 2. 研究の目的

研究代表者が確立した、硫黄-カーボン-固体電解質からなる正極複合体の基本構造を利用し、構成材料や複合化条件を最適化することで、種々の電気化学性能の向上を目標とした。高性能な全固体リチウム硫黄電池実現のため、(I) 固体電解質材料合成の多様化を実現し、(II) 液相法を用いて、三次元規則配列したメソ孔を有するカーボンレプリカ(CR)内へ、硫黄活物質、固体電解質を導入した正極複合体を合成した。電解質材料合成のブレイクスルーにより、多様な組成、重量比、処理条件の硫黄正極複合体を作製し、反応可逆性、出力特性、エネルギー密度に優れた全固体リチウム硫黄電池を実現することを計画した。具体的には次の3項目の達成を目指した。

- (i) 固体電解質材料合成の多様化による、電解質供給量の増大
- (ii) 様々な複合体作製条件のスクリーニング
- (iii) 電池性能評価とフィードバックによる高性能化

## 3. 研究の方法

Li<sub>10</sub>GeP<sub>2</sub>S<sub>12</sub>型固体電解質は固相法で合成した。化学量論比で秤量した出発物質を、機械混合法で処理し、電解質合成の前駆体を得た。得られた前駆体を、真空雰囲気およびアルゴン気流下で焼成することで、固体電解質を得た。焼成後の粉末は、X線回折測定により相同定と結晶構造の解析を行った。また、交流インピーダンス測定からイオン導電率の評価を行った。得られた固体電解質を有機溶媒中で攪拌した後、吸引濾過、乾燥、焼成のプロセスを行い、液相からの再析出の可能性を検討した。得られた固体電解質を用いて、硫黄-カーボン-固体電解質からなる正極複合体を作成し、セパレーター電解質、In-Li負極と組み合わせたテストセルを組み、電気化学特性の評価を行った。

## 4. 研究成果

### ・固体電解質の合成の多様化に関する成果

Li<sub>10</sub>GeP<sub>2</sub>S<sub>12</sub>系固体電解質の大量合成を検討し、アルゴン気流下での熱処理プロセスにより、一回の合成で5 g程度の高品質なLi<sub>10</sub>GeP<sub>2</sub>S<sub>12</sub>結晶相が得られる条件を確立した。また、Li<sub>10</sub>GeP<sub>2</sub>S<sub>12</sub>材料を真空封入法で合成すると、組成式Li<sub>10+k</sub>Ge<sub>1+k</sub>P<sub>2-k</sub>S<sub>12</sub>において、kが0.05から0.50の範囲で固溶体を得られることが分かっているが、アルゴン気流下での合成においても同様の固溶体を得られることを確認出来た。このことから、アルゴン気流下での熱処理プロセスが十分な汎化性を有することが確認できた。

一方で、各組成試料のイオン導電率を詳細に調べると、アルゴン気流下での合成において、わずかではあるがイオン導電率が高い傾向があることが分かった(図1)。この起源を明らかにするため、X線回折で格子定数、発光分光分析法で化学組成、非分散型赤外線吸収法で酸素含有量を調べたが、合成プロセスに依存する明確な差は検出されなかった。そのため、STEM/EDXで組成分布の解析を行った結果、数十nmスケールの元素分布に差があることが分かった。アルゴン気流下合成において、より均一な元素分布が確認されており、これによって粒界抵抗が低減した

ことで、正味のイオン導電率が向上した可能性がある。詳細なメカニズム解明には至っていないが、アルゴン気流下での合成で、より均質な  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  系固体電解質を効率良く合成できる可能性がある。

また、それぞれの合成プロセスで得られた  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  材料を固体電解質として用い、全固体電池を作製して充放電試験を行った。どちらの電池においても 10 サイクルに渡り可逆的な充放電が可能であり、合成法による顕著な変化は確認されなかった。さらに、本合成手法は Ge を同族元素に置き換えた Li-M-P-S 系電解質にも応用可能であることが分かった。

$\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  系での成果を基に、前駆体処理、熱処理温度、ガス純度などのプロセス検討により、アルゴン気流下で合成可能な  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  系固体電解質の多様性を開拓した。組成として Li-M-P-S (M = Ge, Si, Sn, P) を対象とした。M = Ge, Sn, Sn-Si に関しては  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  型構造相が再現よく得られる条件を見いだすことができ、得られた試料のイオン導電率は従来の真空封入法で合成した試料と同程度の値となることを確認した。さらに、M=Si 系については、硫黄の一部を酸素やハロゲンで置き換えることで、アルゴン気流下で目的とする結晶相が得られることを見いだした。

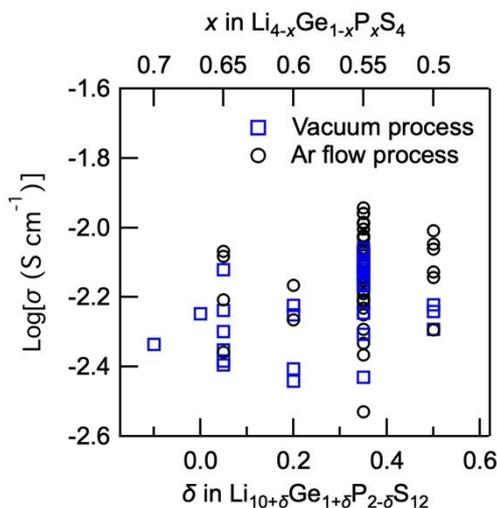


図 1 異なる手法で合成した  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  系固体電解質のイオン導電率とその組成依存性

#### ・ $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 固体電解質の溶解析出に関する成果

$\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  電解質の液相合成について検討を行った。真空封入法もしくはアルゴン気流下で合成した  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  粉末を、複数の有機溶媒(DME, THF, MeOH)に対して溶解させる実験を行った。溶媒に対して 10wt%の固体電解質を添加し、アルゴン雰囲気グローブボックス内で 24 時間攪拌を行った。いずれの溶媒においても、粉末が溶媒に完全に溶解した均一溶液は得られなかった。溶媒が DME および THF の場合、攪拌後も攪拌前と同じ乳白色の分散溶液であった。吸引濾過を行い X 線回折測定による相同定を行った結果、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  は溶解せず、結晶相を維持することを確認した。さらに、これらの粉末を真空乾燥した後にイオン導電率を調べると、室温で  $10^{-3}$  S/cm オーダーの値が確認され、攪拌前とほぼ同一の物性を維持することが分かった。以上から、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  粉末は DME および THF に溶解せず、溶解析出反応への展開は困難であることが分かった。一方で、溶媒が MeOH の場合は、攪拌後に黒色の懸濁液へと変化した。また、吸引濾過の後に X 線回折測定を行うと、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  結晶相由来するピークがほぼ消失した。このことから、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  粉末は MeOH へと部分的に溶解したと考えられる。そのため、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  粉末の MeOH に対する重量比率を低下させながら検証を進めた。

溶媒に対して 3wt%以下の場合、粒子が完全に溶解した均一溶液が得られた。吸引濾過と真空乾燥(200°C)後の X 線回折図形では、回折ピークは観測されなかった。このことから、溶解および析出プロセスを経て、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  が非晶質へと変化したことが確認された。得られた非晶質粉末を  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  合成条件と同じ、550 °C、8 h の条件で熱処理すると、 $\text{Li}_4\text{GeS}_4$  と  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  結晶の混相が得られることが分かった。MeOH 溶媒中で  $\text{PS}_4^{3-}$  と OH 基が反応し、陰イオン交換反応が進行して  $\text{PO}_4^{3-}$  へと変化したと考えられる。この  $\text{PS}_4^{3-}$  の分解反応を抑制するため、攪拌時間の最適化を検討した。最終的に、攪拌時間を 2 h 以下とすることで、熱処理後に  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  型の結晶相が主相として得られることを見いだした(図 2)。また、得られた  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  粉末のイオン導電率は  $10^{-3}$  S/cm オーダーであり、溶解析出プロセス前と同程度の値となることを確認した。 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  電解質において、初めて溶媒への溶解析出プロセスを確立したが、飽和溶解度が小さいこと、2 h 以内に析出を開始する必要があること、550 °C と

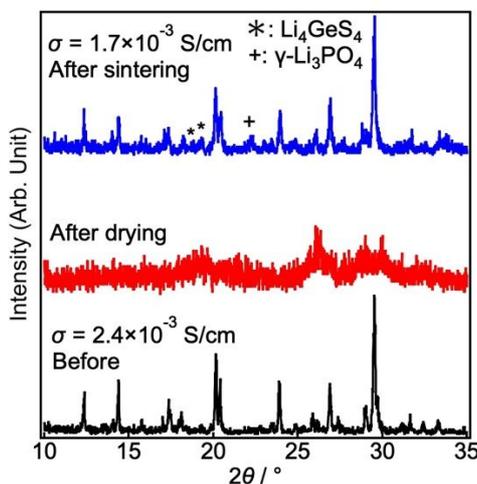


図 2 液相プロセス前と液相プロセス、熱処理後の  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  系固体電解質の X 線回折図形

いう高温熱処理が必要であること、など複合体作成プロセスへの応用には多くの課題が残されること分かった。

#### ・正極複合体の作成と電池性能向上に関する成果

硫黄-カーボン-固体電解質からなる正極複合体を作成し、様々なパラメーター制御により高性能化の指針を探った。硫黄とCRを重量比4:1で秤量、混合し、真空封入した後に155°Cで12時間加熱することで、CR細孔内への硫黄導入を行った。得られたS-CR複合体を熱重量測定で試験すると、仕込み比通りの80wt.%の硫黄分に相当する重量減少が確認された。また、硫黄単体の沸点より高い温度へと、重量減少の開始点がシフトすることを確認した。これらの事実から、ほぼ全ての硫黄はCR細孔内に導入されており、毛細管現象によりその沸点が上昇したと考えられる。これらの結果から、当初目標であった、S-CR複合体中におけるS含有量75wt.%超を達成した。このような真空封入と加熱を組み合わせたプロセスで得られた、S-CR複合体と固相法で合成した $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 固体電解質を用いて、最終的な重量比がS:CR: $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ =40:10:75となるように秤量、混合して正極複合体を得た。正極複合体の混合には遊星型ボールミル装置を用いた。混合後の複合体をX線回折測定で評価して、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 固体電解質の結晶性が低下しない、十分に温和な条件を選定した。

正極複合体の初回放電容量は700 mAh/g程度であったが、充放電サイクルを繰り返すことにより徐々に容量が増大し、10サイクル目において約940 mAh/gの値を示した。この値は、硫黄活物質の理論容量(1,672 mAh/g)の55%程度であり、正極複合体に内包された硫黄の半分は充放電反応に寄与していないことを示唆している。利用効率改善のため、制御可能な複合体パラメーターの検討を行った。具体的には、複合体作成に用いる各種粒子のサイズと、各種添加剤の検討である。活物質の利用効率は、複合体中に用いられる活物質粒子と固体電解質の粒径に依存するため、複合体作成に用いるCRと $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ を乾式分級することで、利用率改善を目指した。10 $\mu\text{m}$ のナイロンメッシュを用いた乾式分級により、不均一であったCRの粒度分布は大きく改善され、約7 $\mu\text{m}$ の粒径の揃ったCR粒子を得ることが出来た(図3)。同様のプロセスを $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ にも行い、得られたCRと $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ を用いて、正極複合体を作成した。

分級後粒子を用いて作成した複合体は1,250 mAh/gの高い初回放電容量を示し、4サイクル目において1,450 mAh/gへと達した。このときの複合体重量あたりの容量は464 mAh/gであり、我々の過去の報告と比較して(*ACS Applied Energy Materials*, 1, 2373-2377 (2018): 135 mAh/g)エネルギー密度を3倍まで向上させることができた。また、この値は当初計画であった複合体重量あたりの容量350 mAh/gを超えており、目標を達成した。

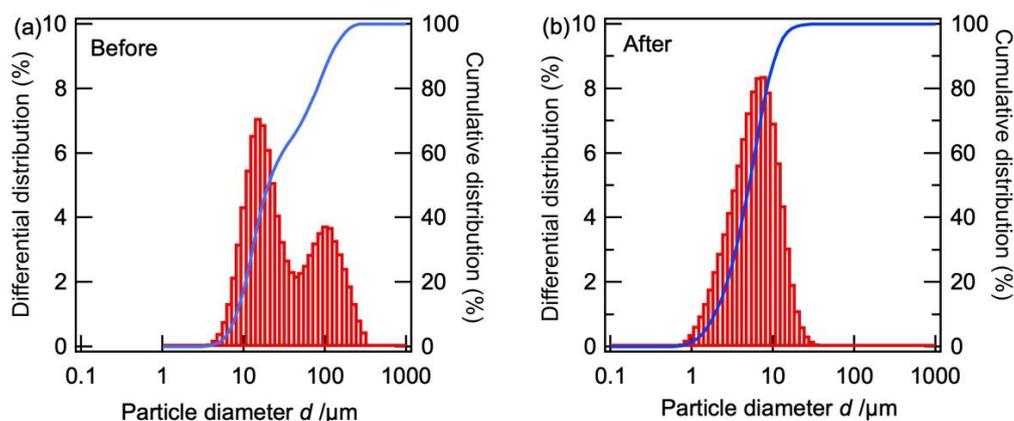


図3 本研究で用いたCRの乾式分級プロセス前後の粒度分布測定結果

さらに、分級後の粒子を用いて作成する正極複合体のサイクル特性を向上させるため、電子導電助剤としてカーボンナノファイバー(VGCF)、イオン導電助剤としてハロゲン化リチウム(LiI)を少量(<10wt.%)添加して、電池特性に与える影響を調べた(図4)。添加剤を入れた場合、未添加の複合体に比べて放電容量の最大値は低下したが、いずれの場合においてもサイクル維持率が改善する傾向が確認できた。最終的に、VGCF(4wt.%)とLiI(6wt.%)を同時に添加した複合体において、最も安定的に放電容量を維持し、900 mAh/g以上の高い値を30サイクル保持した。今後、サイクル特性向上のメカニズムを調べることで、高エネルギー密度と高サイクル特性を兼ね備えた、硫黄正極複合体の設計が期待される。

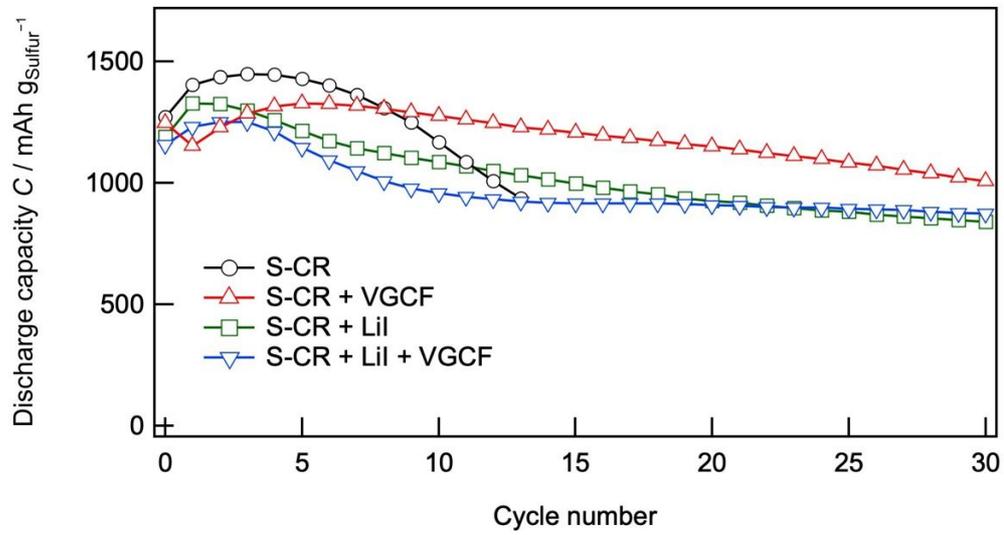


図 4 乾式分級後の CR と  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  を用いて作成した正極複合体の放電容量のサイクル依存性と各種添加剤の効果

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3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 Hayashi Daiki, Suzuki Kota, Hori Satoshi, Yamada Yuto, Hirayama Masaaki, Kanno Ryoji	4. 巻 473
2. 論文標題 Synthesis of Li <sub>10</sub> GeP <sub>2</sub> S <sub>12</sub> -type lithium superionic conductors under Ar gas flow	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Power Sources	6. 最初と最後の頁 228524 ~ 228524
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jpowsour.2020.228524	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 Suzuki Kota, Yageta Ayumu, Ikeda Yuki, Mashimo Naohiro, Hori Satoshi, Hirayama Masaaki, Kanno Ryoji	4. 巻 49
2. 論文標題 Precipitation of the Lithium Superionic Conductor Li <sub>10</sub> GeP <sub>2</sub> S <sub>12</sub> by a Liquid-phase Process	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 1379 ~ 1381
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1246/cl.200509	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 Kota Suzuki, Jinan Cui, Jiang Peilu, Hanseul Kim, Yumi Yamaguchi, Satoshi Hori, Masaaki Hirayama, and Ryoji Kanno	4. 巻 -
2. 論文標題 Sulfur-rich composite cathodes using carbon replica frameworks for all-solid-state lithium-sulfur batteries	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of the Ceramic Society of Japan	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	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11件（うち招待講演 5件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 鈴木耕太
2. 発表標題 全固体リチウム電池実現に向けた電解質材料開発と電池性能の現状
3. 学会等名 プラスチック成形加工学会第172回講演会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鈴木耕太
2. 発表標題 全固体電池材料開発の現状と展望
3. 学会等名 第43回高分子と水・分離に関する研究会講座（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鈴木耕太
2. 発表標題 炭素材料を用いた硫黄正極複合体の作成と全固体電池特性
3. 学会等名 ナノファイバー学会第11回年次大会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Cui Jinan, 鈴木 耕太, 堀 智, 平山 雅章, 菅野 了次,
2. 発表標題 硫黄正極複合体の高エネルギー密度化と電気化学特性
3. 学会等名 電気化学会第88回大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鈴木耕太
2. 発表標題 リチウム導電性材料の探索、応用と界面反応解析
3. 学会等名 電気化学会第88回大会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 CUI Jinan, 鈴木 耕太, 堀 智, 平山 雅章, 菅野 了次,
2. 発表標題 全固体リチウム硫黄電池の高エネルギー密度正極複合体の作成
3. 学会等名 第10回CSJ化学フェスタ2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 崔吉南, 鈴木耕太, 堀智, 平山雅章, 菅野了次
2. 発表標題 硫黄-カーボリカ正極複合体の高エネルギー密度化と全固体電池特性
3. 学会等名 第46回固体イオニクス討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Jinan Cui, Kota Suzuki, Satoshi Hori, Masaaki Hirayama, Ryoji Kanno,
2. 発表標題 High Energy Density Cathode Composite for All-Solid-State Lithium-Sulfur Battery
3. 学会等名 PRiME2020 (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 鈴木耕太
2. 発表標題 全固体リチウム電池の紹介-電池の基礎、役割から最先端の研究まで
3. 学会等名 ナノマテリアル・デバイス研究領域 国際サテライトシンポジウム(1) (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Peilu Jiang, Jinan Cui, Subin Song, Huangkai Zhou, Yumi Yamaguchi, Kota Suzuki, Ryoji Kanno, Masaaki Hirayama
2. 発表標題 A Mixed-Conductive Li2S-Based Cathode Composite by a Liquid-Phase Process for All-Solid-State Lithium-Sulfur Battery
3. 学会等名 17th Asian Conference on Solid State Ionics (ACSSI-2022) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Peilu Jiang, Jinan Cui, Subin Song, Huangkai Zhou, Yumi Yamaguchi, Kota Suzuki, Ryoji Kanno, Masaaki Hirayama
2. 発表標題 A Mixed-Conductive Li2S-Based Cathode Composite by a Liquid-Phase Process for All-Solid-State Lithium-Sulfur Battery
3. 学会等名 2nd Energy & Informatics International Forum (国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>東京工業大学菅野鈴木研究室  <a href="http://www.kanosuzuki.assb.iir.titech.ac.jp">http://www.kanosuzuki.assb.iir.titech.ac.jp</a>          東京工業大学科学技術創成研究院全固体電池研究センター  <a href="http://www.assb.iir.titech.ac.jp/">http://www.assb.iir.titech.ac.jp/</a>          東京工業大学 菅野平山研究室  <a href="http://www.kanno.echem.titech.ac.jp/">http://www.kanno.echem.titech.ac.jp/</a></p>
---

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
---------	---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------