

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 5 月 27 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2023

課題番号：20K15210

研究課題名（和文）配位子場解析に基づく白金族-硝酸抽出反応のモデル化

研究課題名（英文）Chemical modeling of platinum group metal of extraction reactions from nitric acid solution based on ligand field analysis

研究代表者

金子 政志（Kaneko, Masashi）

大阪大学・大学院理学研究科・講師

研究者番号：50781697

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）：高レベル放射性廃液中に核分裂生成物として含まれる白金族元素の錯体構造及び錯生成反応予測に基づいて、溶媒抽出反応のシミュレーションを目指し、研究を行った。まず、白金族錯体の配メスバウアー異性体シフト報告値を用いて、DFT計算における交換・相関汎関数のベンチマークを行い、その結果を用いて、Ru, Rh, Pdイオンと硝酸イオン・塩化物イオン・配位子との錯体モデリングを行い、実験値との比較により、そのモデルの妥当性を確認した。さらには、Pdイオンのイオン会合型/配位型抽出の類型をDFT計算により予測可能であることが見いだされ、白金族元素の溶媒抽出のDFTモデリングについて新たな指針を与えた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高レベル放射性廃液からの白金族元素回収技術の開発は、ガラス固化工程の阻害要因の低減や、有価金属としての利用に繋がる。白金族元素の溶媒抽出分離を考える場合、白金族元素の水溶液中での配位構造の違いが安定性や反応性に起因するが、構造の多様性のため、系統的な議論は困難である。本研究では、計算化学手法を用いてRu, Rh, Pdの溶媒抽出反応における錯体モデリングを行う上で、メスバウアー分光パラメータを用いたDFTベンチマークや、硝酸中における溶存状態の系統的な研究を行い、さらには、Pdにおいて配位型/イオン会合型抽出反応の予測可能性を検討した。

研究成果の概要（英文）：We conducted research with the aim of simulating the solvent extraction reaction of platinum-group elements based on the prediction of the coordination structures and the complexation reactions of platinum group elements contained as fission products in high-level radioactive liquid waste. First, we benchmarked the exchange and correlation functional functionals in the DFT method using the reported M&#246;ssbauer isomer shift values of the platinum group metal complexes, and then used the results to model the complexes of Ru, Rh, and Pd ions with nitrate ions, chloride ions, and ligands, and confirmed the validity of the model by comparing them with the experimental values. Furthermore, it was found that the typology of ion associative-/coordinative-type extraction of Pd ions can be predicted by DFT calculation. A new guideline for DFT modeling of solvent extraction of platinum group elements was provided.

研究分野：原子力化学・アクチノイド化学

キーワード：DFT計算 白金族元素 溶媒抽出 計算化学

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) 高レベル放射性廃液 (HLLW) からの白金族元素回収：HLLW には有価金属が多く含まれており、中でも白金族元素である Ru, Rh, Pd は、ガラス固化工程の阻害因子となることや、金属そのものの高い需要から、それらの回収プロセス開発の重要度は高い。代表的な研究開発例として、Zr や Mo を含めた分離プロセス効率化 (竹下ら、原子力システム研究開発事業) や HLLW からの回収による資源化 (藤田ら、革新的研究開発推進プログラム) が検討され、白金族元素の分離回収における期待が高まっている。

(2) 白金族元素の溶存状態に対する計算化学アプローチ：Ru, Rh, Pd は、溶液中において金属錯体として存在し、HLLW 中では、水(H<sub>2</sub>O)、硝酸イオン(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)、亜硝酸イオン(NO<sub>2</sub><sup>-</sup>)、水酸化物イオン(OH<sup>-</sup>)と配位結合を形成する。金属イオン(M<sup>m+</sup>)と配位子の組成は、硝酸濃度や pH によって変化し、 $[M(NO_3)_x(NO_2)_y(OH)_z(H_2O)_l]^{m+/}$  という組成式で書ける。錯体構造の三次元的特徴に起因する構造異性体も考慮に入れると、極めて多くの化学種が HLLW 中に存在することが考えられる。また、白金族元素の溶媒抽出における分離機構は、抽出剤が配位子として働く「配位型」抽出機構と、イオン会合として働く「イオン会合型」抽出機構の双方を取り得るため、より一層複雑化する。硝酸中における白金族錯体の構造及び反応機構のモデル化の研究は少なく、これらの抽出機構や硝酸溶液中の錯体種を予測する系統的な手立ては存在しない。

2. 研究の目的

Ru, Rh, Pd は、それぞれに異なる構造的特徴を有する。Ru と Rh は、二価もしくは三価の正電荷を帯びたイオンであり、正八面体型の錯体構造、いわゆる Werner 型錯体を形成し、Ru は硝酸水溶液中に置いて、ニトロシル(NO<sup>+</sup>)が結合したニトロシルルテニウム[Ru(NO)]<sup>3+</sup>として存在する。Pd は、二価の正電荷を帯びたイオンとして存在し、平面四配位型の錯体構造を形成する。これらの構造化学的特徴により、配位子の組成に応じた多数の構造異性体が考えられる。本研究の目的は、密度汎関数 (DFT) 計算を用いて、白金族の分離機構を系統的にモデル化することであり、以下の三つの目標を設定する。まず、(1) 白金族錯体中の配位結合の定量化を行い、続いて(2) 水溶液中に存在する錯体種のモデル化を行う。最後に、(3) 配位型抽出とイオン会合型抽出のどちらの溶媒抽出機構で反応が進むかの予測を目指す。

3. 研究の方法

(1) まず、白金族錯体の配位結合を再現可能な計算手法のベンチマーク研究を行い、配位結合の強弱を定量可能な実験値であるメสบアウアー異性体シフト( $\delta$ )を参照値として計算手法の妥当性を評価する。次に、密度汎関数計算により金属イオンと配位子からなる配位子場分裂( $\Delta_o$ )を解析し、 $\Delta_o$  の定性的な序列を示した分光化学系列や  $\delta$  値との相関づけを行う。実験データには、酸化付加反応で有名な Vaska 錯体 (図 1) の <sup>193</sup>Ir メสบアウアー分光パラメータを用いた。Vaska 錯体は、酸化付加反応の前後で配位構造が平面四配位型構造から正八面体型構造に変化し、それらの配位結合や電子状態についての DFT 計算の妥当性評価が可能である。

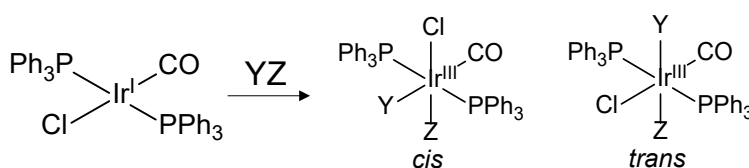


図 1 Vaska 錯体の酸化付加反応

(2) Ru, Rh, Pd の硝酸溶存種の予測に向けて、 $[M(NO_3)_x(NO_2)_y(OH)_z(H_2O)_l]^{m+/}$  の構造異性体の構造及び安定性を解析する。単純な系を考え、水及び硝酸が配位したニトロシルルテニウム錯体  $[Ru(NO)(NO_3)_x(H_2O)_{5-x}]^{3-x}$  の錯生成反応から検討を開始し、従来考えられている水-硝酸イオンの配位置換反応モデル (式 1) と、反応物が硝酸イオンと会合した上で配位置換反応が起こるモデル (式 2 及び図 2) の 2 種類の反応モデルに基づく錯生成定数を DFT 計算によって計算し、実験値との比較を行った。これらの錯体で得られた知見を NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, OH<sup>-</sup> 配位子、さらには Rh, Pd 錯体に展開した。

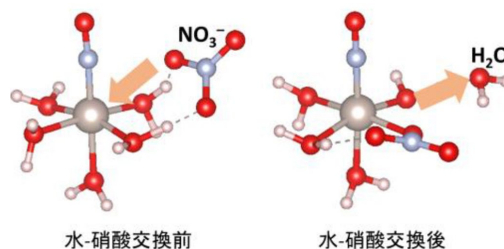
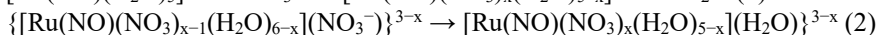
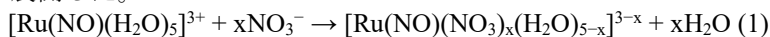
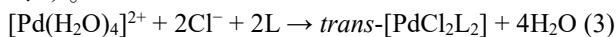


図 2 会合的機構による Ru(NO)<sup>3+</sup>錯体の水-硝酸配位交換反応モデル



(3) 白金族元素の溶媒抽出における分離機構は、抽出剤が配位子として働く「配位型」抽出機構と、イオン会合として働く「イオン会合型」抽出機構の双方を取り得る。水溶液中の反応を考慮し、Pd<sup>2+</sup>の始状態を水和錯体[Pd(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>とした。配位型及びイオン会合型の反応式をそれぞれ式3、4に示す。



式3、4における標準ギブズエネルギー差をそれぞれ  $\Delta G_{\text{coord}}^\circ$ 、 $\Delta G_{\text{assoc}}^\circ$  とした。

#### 4. 研究成果

(1) <sup>193</sup>Ir メスバウアーパラメータを用いた DFT ベンチマーク [1]

まず、スカラー-DKH2 相対論レベルの DFT 計算 (BHandHLYP/SARC-TZVP) を用いて、正八面体型 Ir 錯体 X つの電子密度を求め、メスバウアー異性体シフト実験値との相関係数  $R^2 = 0.991$  が得られ、配位結合に対する高い再現性を確かめた。また、Vaska 錯体 (図1) の電子密度及びその電場勾配の値を計算し、実験値の  $\delta$  値及び四極分裂値の絶対値との相関を議論した。その結果、酸化付加錯体において、YZ = Cl<sub>2</sub>, I<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>I, HCl, H<sub>2</sub> の順に  $\delta$  値が増加する傾向を計算値でも再現した。また、電場勾配の計算値 ( $q^{\text{calc}}$ ) から、先述の YZ の順に  $q^{\text{calc}}$  が減少し、YZ = HCl, H<sub>2</sub> では、 $q^{\text{calc}} < 0$  となり、符号が逆転することが分かった (図3)。詳しい電子密度解析の結果から、 $q^{\text{calc}}$  の符号逆転は、Ir と H<sub>2</sub> との非結合性な相互作用に起因することが示唆された。

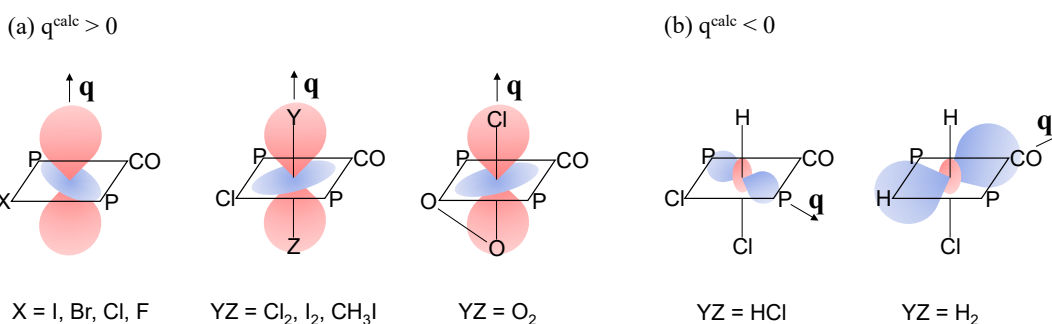


図3 Vaska 錯体及び酸化付加錯体の電場勾配

(2) Ru, Rh, Pd の溶存状態 [2-5]

[Ru(NO)]<sup>3+</sup>の硝酸溶液中の錯生成反応を検討した。[Ru(NO)(NO<sub>3</sub>)<sub>x</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>5-x</sub>]<sup>3-x</sup>において、x = 1, 2, 3, 4 でそれぞれ 2, 3, 3, 2 個の幾何異性体が生じるが (図4)、全ての場合において、Ru-NO 結合軸をトランス位とした時、エクアトリアル位に硝酸イオンが配位した状態が、再安定の異性体であることが DFT 計算によるエネルギー解析によって分かり、これは実験結果と一致した。これは、トランス位に硝酸イオンが配位した場合、水が配位した場合に比べて、Ru への  $\sigma$  ドネーションにより Ru-ニトロシル結合が弱くなることが原因であることが示唆された。また、式2における会合的機構による置換反応モデルによるエネルギーを用いた場合、実験の安定度定数を再現する結果となった。

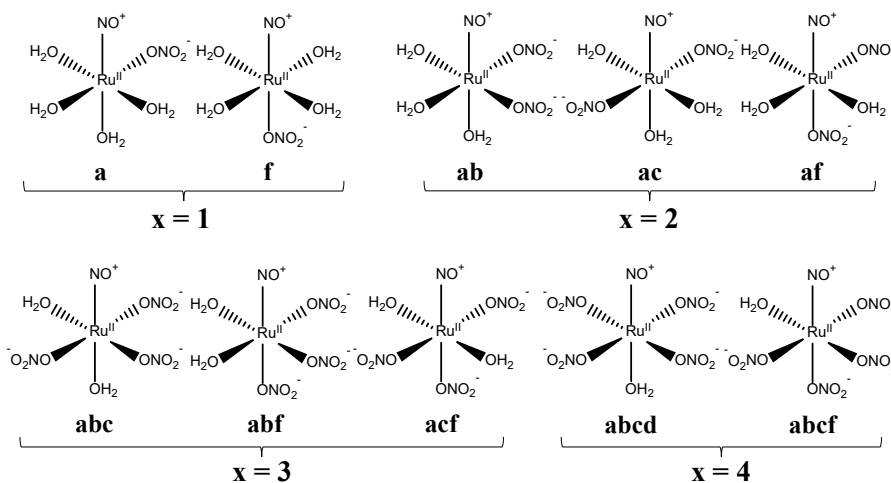


図4 Ru(NO)<sup>3+</sup>-硝酸錯体の幾何異性体

さらに、亜硝酸イオンが N 配位及び O 配位した  $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_x(\text{NO}_2)_y(\text{H}_2\text{O})_{5-x-y}]^{3-x-y}$  と  $[\text{Pd}(\text{NO}_3)_x(\text{NO}_2)_y(\text{H}_2\text{O})_{4-x-y}]^{2-x-y}$  についても検討した。図 5 に  $[\text{NO}_3^-] = 3 \text{ mol/L}$  条件下で  $\text{NO}_2^-$  を加えたときに、亜硝酸が Ru 及び Pd に対していくつ配位した錯体が生成するかをシミュレーションした結果を示した。その結果、亜硝酸イオンは Pd に対して 1, 2 個配位するか、Ru に対しては 0 配位の錯体が支配的であることが分かった。

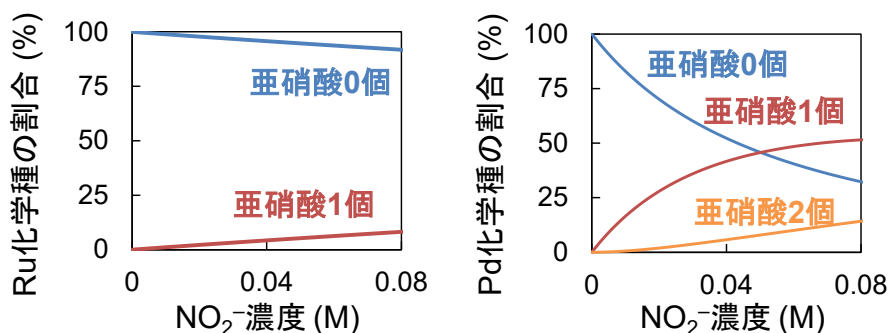


図 5  $[\text{NO}_3^-] = 3 \text{ mol/L}$  における  $\text{Ru}(\text{NO})^{3+}$ ,  $\text{Pd}^{2+}$ -亜硝酸錯体の割合

### (3) Pd の配位型/イオン会合型抽出モデリング[6]

表 1 にその計算結果をまとめた。その結果、配位型機構を示すジアルキルスルフィド (DRS)、トリアルキルホスフィン (TRP) は、 $\Delta G_{\text{assoc}}^{\circ}$  よりも  $\Delta G_{\text{coord}}^{\circ}$  の方が小さく、イオン会合型機構を示すトリアルキルアミン (TRA)、アルキルピペリジン (RPIP) は、逆に  $\Delta G_{\text{coord}}^{\circ}$  よりも  $\Delta G_{\text{assoc}}^{\circ}$  の方が小さくなった。この結果は、水溶液中の配位型/イオン会合型生成物の生成ギブズエネルギーを計算によって見積ることによって、配位型/イオン会合型の抽出機構を予測・判断できることを示唆している。本結果は、計算によって、 $\text{Pd}^{2+}$  の配位型/イオン会合型機構のどちらが起こりやすいかを再現した初めての例である。また、12 族元素 Zn, Cd, Hg におけるイオン対抽出についても DFT に基づくモデリングを行い、錯生成定数、会合定数、分配係数による予測から分配比を見積ったところ、実験値の傾向を再現することに成功した。

表 1  $\text{Pd}^{2+}$  の配位型/イオン会合型抽出反応エネルギー

L	$\Delta G_{\text{coord}}^{\circ}$ (kJ/mol)	$\Delta G_{\text{assoc}}^{\circ}$ (kJ/mol)	$\Delta G_{\text{coord}}^{\circ} - \Delta G_{\text{assoc}}^{\circ}$ (kJ/mol)	実験による観測
DRS	-323.87	-165.76	-158.11	配位型 (R=hexyl) <sup>a</sup>
TRP	-433.14	-333.00	-100.15	配位型 (R=phenyl) <sup>b</sup>
TRA	-305.41	-387.11	81.70	イオン会合型 (R=octyl) <sup>c</sup>
RPIP	-304.86	-400.39	95.53	イオン会合型 (R=hexadecyl) <sup>d</sup>

<sup>a</sup>Ref. 7. <sup>b</sup>Ref. 8. <sup>c</sup>Ref. 9. <sup>d</sup>Ref. 10.

### <引用文献>

- [1] M. Kaneko, S. Nakashima, *Inorg. Chem.*, **60**, 12740-12752 (2021).
- [2] A. Kato, M. Kaneko, S. Nakashima, *RSC Adv.*, **10**, 24434-24443 (2020).
- [3] K. Kido, M. Kaneko, *J. Comput. Chem.*, **44**, 546-558 (2022).
- [4] Y. Sasaki, M. Kaneko, Y. Ban, R. Kinoshita, M. Matsumiya, K. Shinoku, H. Shiroishi, *Anal. Sci.*, **39**, 1575-1583 (2023).
- [5] Y. Sasaki, M. Nakase, M. Kaneko, T. Kobayashi, K. Takeshita, M. Matsumiya, *Anal. Sci.*, **40**, 335-339 (2023).
- [6] R. Kinoshita, Y. Sasaki, M. Kaneko, M. Matsumiya, K. Shinoku, H. Shiroishi, *Hydrometallurgy*, **222**, 106159 (2023).
- [7] Y. Baba, T. Eguchi, K. Inoue, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **19**, 361-366 (1986).
- [8] N. E. El-Hefny, J. A. Daoud, *J. Phys. Sci.*, **24**, 35-47 (2013).
- [9] Y. Hasegawa, I. Kobayashi, S. Yoshimoto, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **9**, 759-768 (1991).
- [10] A. Cieszyńska, D. Wiczorek, *J. Sol. Chem.*, **49**, 486-503 (2020).

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計12件（うち査読付論文 11件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Sasaki Yuji, Kaneko Masashi, Ban Yasutoshi, Matsumiya Masahiko, Nakase Masahiko, Takeshita Kenji	4. 巻 57
2. 論文標題 Multi-stage extraction and separation of Ln and An using TODGA and DTBA or DTPA accompanying pH adjustment with lactic acid and ethylenediamine	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Separation Science and Technology	6. 最初と最後の頁 2543 ~ 2553
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/01496395.2022.2080707	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 Kido Kentaro, Kaneko Masashi	4. 巻 44
2. 論文標題 Conformation, hydration, and ligand exchange process of ruthenium nitrosyl complexes in aqueous solution: Free energy calculations by a combination of molecular orbital theories and different solvent models	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Computational Chemistry	6. 最初と最後の頁 546 ~ 558
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/jcc.27021	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 Mizumachi Takumi, Sato Minami, Kaneko Masashi, Takeyama Tomoyuki, Tsushima Satoru, Takao Koichiro	4. 巻 61
2. 論文標題 Fully Chelating N <sub>3</sub> O <sub>2</sub> -Pentadentate Planar Ligands Designed for the Strongest and Selective Capture of Uranium from Seawater	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 6175 ~ 6181
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.2c00306	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 該当する
1. 著者名 Fukasawa Yuto, Kaneko Masashi, Nakashima Satoru	4. 巻 329
2. 論文標題 Density functional study on Am(III)/Eu(III) selectivity using crown ether type ligands	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry	6. 最初と最後の頁 77 ~ 84
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10967-021-07685-0	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 Kaneko Masashi, Sasaki Yuji, Wada Eriko, Nakase Masahiko, Takeshita Kenji	4. 巻 50
2. 論文標題 Prediction of Stability Constants for Novel Chelates Design in Minor Actinides Partitioning over Lanthanides Using Density Functional Theory Calculation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 1765 ~ 1769
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.210402	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 Kaneko Masashi, Nakashima Satoru	4. 巻 60
2. 論文標題 Density Functional Theory Study on the 193Ir Moessbauer Spectroscopic Parameters of Vaska's Complexes and Their Oxidative Adducts	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 12740 ~ 12752
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.1c00239	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 Sasaki Yuji, Kaneko Masashi, Matsumiya Masahiko, Nakase Masahiko, Takeshita Kenji	4. 巻 published online
2. 論文標題 Mutual Separation of Ln and an Using TODGA and DTBA with High Organic Acid Concentrations	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Solvent Extraction and Ion Exchange	6. 最初と最後の頁 1 ~ 21
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/07366299.2021.2024650	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 Nomizu Daiki, Sasaki Yuji, Kaneko Masashi, Matsumiya Masahiko, Katsuta Shoichi	4. 巻 331
2. 論文標題 Complex formation of light and heavy lanthanides with DGA and D00DA, and its application to mutual separation in DGA-D00DA extraction system	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry	6. 最初と最後の頁 1483 ~ 1493
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10967-022-08204-5	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 Kaneko Masashi	4. 巻 64
2. 論文標題 Density functional study aiming to elucidate separation mechanisms of minor actinides and rare earths	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of the Atomic Energy Society of Japan	6. 最初と最後の頁 30 ~ 34
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3327/jaesjb.64.1_30	査読の有無 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 Kato Akane, Kaneko Masashi, Nakashima Satoru	4. 巻 10
2. 論文標題 Complexation and bonding studies on [Ru(NO)(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> ] <sup>3+</sup> with nitrate ions by using density functional theory calculation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 24434 ~ 24443
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0ra05042c	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 -

1. 著者名 Kaneko Masashi, Sasaki Yuji, Matsumiya Masahiko, Nakase Masahiko, Takeshita Kenji	4. 巻 online published
2. 論文標題 Density functional modeling of Am <sup>3+</sup> /Eu <sup>3+</sup> selectivity with diethylenetriaminepentaacetic acid and its bisamide chelates.	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Nuclear Science and Technology	6. 最初と最後の頁 1 ~ 12
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/00223131.2020.1842267	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 Schnaars Kathleen, Kaneko Masashi, Fujisawa Kiyoshi	4. 巻 60
2. 論文標題 Effect of Oxygen-Donor Charge on Adjacent Nitrogen-Donor Interactions in Eu <sup>3+</sup> Complexes of Mixed N,O-Donor Ligands Demonstrated on a 10-Fold [Eu(TPAMEN)] <sup>3+</sup> Chelate Complex	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 2477 ~ 2491
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.0c03405	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5件（うち招待講演 4件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Kaneko Masashi
2. 発表標題 Selectivity of Minor Actinides over Lanthanides Based on Chemical Bonding by Means of Density Functional Theory Calculation
3. 学会等名 The 9th ZC Colloquium in FY2022 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kaneko Masashi
2. 発表標題 Density Functional Theory Applications to Minor Actinide Separation
3. 学会等名 International Conference on Nuclear Science, Technology, Application (ICONSTA) 2022 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 金子 政志
2. 発表標題 計算化学に基づく重元素の溶媒抽出シミュレーション
3. 学会等名 2022重元素化学研究会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 金子 政志
2. 発表標題 密度汎関数法に基づくアメリシウム分離メカニズム研究
3. 学会等名 日本原子力学会第13回「将来原子力システムのための再処理技術」研究専門委員会 (招待講演)
4. 発表年 2021年



1. 発表者名 金子政志
2. 発表標題 密度汎関数計算を用いたAm(III)/Eu(III)選択性の解明
3. 学会等名 第39回溶媒抽出討論会（招待講演）
4. 発表年 2020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

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