

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 5 月 25 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2021

課題番号：20K15240

研究課題名(和文) 分子ダイナミクスを活用した無水有機固体超プロトン伝導体の開発

研究課題名(英文) Development of anhydrous organic superprotonic conductors utilizing molecular dynamics

研究代表者

出倉 駿 (Dekura, Shun)

東京大学・物性研究所・特任助教

研究者番号：80837948

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)：本研究では、固体中分子運動と無水プロトン(H⁺)伝導度の関係を解明すべく、分子性イミダゾリウム(ImH⁺)塩単結晶を合成し、異方性を含めた無水H⁺伝導度と分子運動評価による伝導機構調査を行った。その結果、目標値である0.01 S/cmの伝導度は実現できなかったものの、ImH⁺の回転運動による伝導機構を複数の系で明らかにし、3次元的な回転運動を示す系では0.001 S/cm超の最高伝導度を実現した。一方で、ImH⁺を1,2,3-トリアゾリウムに置き換えた系では、H⁺互変異性による低障壁かつ0.001 S/cm超の高伝導性が見出され、分子運動に代わる新たな伝導機構への展開の可能性が示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高効率な無水有機固体プロトン伝導体は、無加湿で動作可能な次世代型燃料電池の固体電解質への応用が期待されるが、本研究の成果は顕著な分子ダイナミクスがかつてない高プロトン伝導性をもたらすことを示しただけでなく、プロトン互変異性という新たな高伝導性物質の設計指針を提示しており、実用的な固体電解質の設計指針に大きく貢献する結果である。一方、無水有機結晶中のプロトン輸送現象は、量子波動性を伴うプロトンの水素結合中移動・分子運動・プロトン脱着に伴う電子系の組み替えが協奏した基礎研究的にも重要な課題であり、本研究の成果は環境科学・材料科学のみならず物性科学などの周辺分野への波及効果が大きいと考えられる。

研究成果の概要(英文)：In this study, to reveal the relationship between molecular motions in solids and anhydrous proton (H⁺) conductivity, we prepared single-crystalline imidazolium (ImH⁺) salts and investigated their anhydrous H⁺ conductivity including anisotropy, as well as the conduction mechanism by evaluating molecular motion. As a result, although the target conductivity of 0.01 S/cm was not achieved, the conduction mechanism due to the rotational motion of ImH⁺ was clarified in several systems, and the highest conductivity of >0.001 S/cm was realized in a system showing 3D ImH⁺ rotational motion. On the other hand, in a system in which ImH⁺ was replaced by 1,2,3-triazolium, low-barrier high conductivity of >0.001 S/cm due to H⁺ tautomerism were found, indicating the possibility of developing a new conduction mechanism that can replace molecular motion.

研究分野：水素機能物性

キーワード：水素 固体電解質 無水プロトン伝導体 分子性固体 分子ダイナミクス

1. 研究開始当初の背景

次世代のクリーンなエネルギー源として、水素から電気を取り出す燃料電池が注目されている。なかでも燃料電池の構成要素として、液漏れが無く安全・高効率かつ環境調和型で、100–300 °C の中温域でも利用可能、つまり加湿環境が不要な無水の固体電解質（超プロトン伝導体：伝導度 $\sigma > 10^{-2}$ S/cm）が求められている。このような無水の固体超プロトン伝導体の候補物質として、酸・塩基が水素結合で繋がれた有機分子性固体が注目されている。有機固体には無機物質には無い [柔軟かつ軽量、設計性に富み加工が容易で環境調和型である] という特徴を持つ。従って、酸-塩基型の有機分子性固体を用いた超プロトン伝導体の実現されれば、液漏れが無く 100–300 °C の中温域でも利用可能、かつ上述の有機固体の利点を兼ね備えた、次世代の固体電解質の実現が期待される。しかしながら無水有機固体プロトン伝導体の報告例は少なく、伝導度が 10^{-2} S/cm を超える超プロトン伝導発現には至っていなかった。

固体中プロトン伝導は主に水素結合した分子間のプロトンリレーで伝導する Grotthuss 機構によるものと提案されており、そこでは水素結合ネットワークの構築に加え、分子の再配向 (= 回転) によって左から受け取ったプロトンを右へと受け渡すことが不可欠であると考えられてきた [1]。実際、無機固体酸である CsH_2PO_4 等においては、高プロトン伝導相への相転移が分子の配向無秩序化を伴うことが報告されており [2]、プロトン伝導性に対する分子回転の重要性が実験的に示唆されている。にもかかわらず、先行研究では「水素結合ネットワーク構造」に注目した物質開発しかされておらず、分子回転がどのように高伝導性に結びつくかは明らかになっていなかった。

2. 研究の目的

本研究は、従来注目されてきた「水素結合ネットワーク構造=静的な要素」に加え、回転や秤動などの「分子ダイナミクス=動的な要素」が伝導機構にどう関与するかを理解することを通して、伝導度が 10^{-2} S/cm を超える無水有機超プロトン伝導体実現の設計指針を得ることが目的である。固体中での回転・秤動等の顕著な分子ダイナミクスは、左から右へのプロトン受け渡しを促進するだけでなく、過渡的な水素結合の形成等の非平衡な効果も期待できるため、超プロトン伝導実現に有用であると考えられる。

固体中で顕著な分子回転運動を示す典型的な例は柔粘性結晶であり、そこでは球形や円盤状の分子が位置規則性を保ちつつ回転運動を示す。そこで本研究では、水素結合部位を持ちつつ、球形・円盤状・四面体型の構造を有する酸・塩基分子からなる種々の分子性結晶を合成し、固体中の等方回転・反転・秤動等、どのような分子ダイナミクスがプロトン伝導機構に関与するか調査することを通して物質設計指針を得て、伝導度が 10^{-2} S/cm を超える無水有機超プロトン伝導体の実現を目指す。

3. 研究の方法

(1) 球状分子等を用いた酸-塩基型分子性単結晶の作製および無水プロトン伝導度評価

本研究実施者は予備的な研究 [3] において、イミダゾール分子が結晶中で秤動運動を示し、その運動の大きさが無水プロトン伝導性と相関することを見出している。一方、アダマンタンや DABCO 等の球状分子はしばしば分子回転に伴って柔粘性結晶相を発現することが知られている。

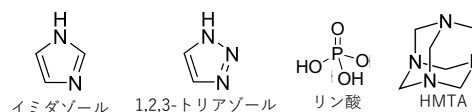


図1. 本研究で用いた酸・塩基分子

また、 CsHSO_4 等の無機固体酸においては、四面体型の SO_4 分子が配向無秩序化することで高いプロトン伝導性を示すことが知られている。従って本研究では、イミダゾール類縁体・アダマンタンの C/N 置換体である HMTA・リン酸や硫酸分子等の四面体型分子を用いた分子性固体の良質な単結晶を作製し (図1)、X 線回折によって結晶構造及び水素結合ネットワーク構造を決定した。さらに、交流インピーダンス法によって単結晶のプロトン伝導度とその結晶軸異方向性を評価した。

(2) 熱測定・分光測定・第一原理計算による分子運動性と伝導機構の調査

上記(1)で得られた単結晶試料について DSC 測定を行い、構成分子の配向無秩序化を伴う固-固相転移の有無を調査した。一方、赤外分光測定による振動吸収の温度変化を調査することで、分子間相互作用の温度変化を通して分子運動性を考察した。

また、共有結合的に分子につながっている水素の一部を重水素置換した試料を準備し、固体 ^2H 核 NMR 測定によって分子運動解析を行った。固体 NMR は原子核位置の局所的な状態を選択的

に観測できる強力な手法であり、特に固体 ^2H 核 NMR 測定は kHz-MHz オーダーの分子ダイナミクスを観測する手段として有用である。そこで、粉末試料の温度可変 NMR スペクトルを測定し、種々の運動モデルを仮定したシミュレーションスペクトルと比較することで、構成分子の運動モード・速度を調査した。

(3) (1)(2)の知見を活かした新たな物質系の設計と合成・無水プロトン伝導度評価

上記(1)(2)をもとに、イミダゾリウムよりもさらに過剰のプロトン授受部位を有する 1,2,3-トリアゾリウムのリン酸塩単結晶 (=塩 4) を新規に合成し、無水プロトン伝導度およびその異方性を調査した。また、単結晶 X 線構造解析および第一原理計算によって伝導機構を調査した。

4. 研究成果

(1) 球状分子等を用いた酸-塩基型分子性単結晶の作製および無水プロトン伝導度評価

- ① 予備的な研究[3]においてイミダゾリウム分子の配向無秩序化を伴う構造相転移、およびそれに付随する無水プロトン伝導度の上昇が観測されている、コハク酸イミダゾリウム (=塩 1) の単結晶をすりつぶした粉末を加圧してペレット成形し、その無水プロトン伝導度を調査した。その結果、単結晶と比較して低温領域の伝導性が顕著に向上しており、活性化エネルギーも低減されていることが明らかになった。
- ② リン酸イミダゾリウムのリン酸:イミダゾリウムの組成が 1:1 (=塩 2) および 2:1 (=塩 3) の単結晶を合成し、無水プロトン伝導度とその異方性を調査した。塩 2,3 はともに先行研究で結晶構造のみ報告されているが、本研究では塩 2 の新規多形を得ることに成功し、また潮解性である塩 3 の無水プロトン伝導度評価に初めて成功した。塩 2,3 はともに異方的な分子配列を有しているが、塩 2 においてはイミダゾリウムが秩序的に配列している一方、塩 3 においては全てのイミダゾリウムが室温で無秩序配向を示していることが明らかになった。単結晶インピーダンス測定の結果、塩 2,3 いずれも異方的な分子配列にも関わらず等方的な伝導度を示し、リン酸・イミダゾリウム双方の分子運動が関与した伝導機構が示唆された。2 は 360 K で 4×10^{-5} S/cm 程度、3 は 350 K で 10^{-3} S/cm 超の無水分子性固体としてはトップクラスのプロトン伝導度を達成した。2 の活性化エネルギーは 3-5 eV 程度と非常に高い一方、3 の活性化エネルギーは 2 eV 程度以下と比較的小さくなっており、イミダゾリウムの無秩序配向に見られるような激しい固体中分子運動が高伝導性をもたらしたことが示唆された。
- ③ より球状に近く固体中分子回転が期待される HMTA 分子を用いた塩の単結晶育成を試みたが、HMTA 分子が酸の共存により分解されてしまい、望みの単結晶を得ることはできなかった。

(2) 熱測定・分光測定・第一原理計算による分子運動性と伝導機構の調査

- ① 塩 1 の単結晶 (=1c) の赤外分光測定および量子化学計算によって、1c におけるイミダゾリウム分子回転を含む伝導経路においては、酸-塩基間プロトン移動およびイミダゾリウム分子回転が大きな活性化エネルギーを伴う律速段階であることが示唆された。また、得られた活性化エネルギーは実験的に見積もられた値と良い一致を示したことから、1c においてはイミダゾリウム分子回転が伝導機構に組み込まれていることが明らかになった。この成果は学術論文にまとめ、*J. Phys. Chem. Lett.* 誌に発表した (Y. Hori, S. Dekura, et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, *12*, 5390.)。
- ② 塩 1 をすりつぶした粉末 (=1p) に対する熱測定により、1c で見られたイミダゾリウムの配向無秩序化を伴う構造相転移が 1p では消失していることが明らかになった。放射光を用いた温度可変の粉末 X 線回折測定・交流インピーダンス分光測定の詳細な解析によって、1c のすりつぶしによって 1p では 2 次元水素結合層のずれなどの構造欠陥が導入されており、これが試料全体の構造転移を抑制していることを明らかにした。一方、構造欠陥近傍における分子ダイナミクスはむしろ促進されていることが赤外分光測定から示唆され、低温領域の伝導度向上および活性化エネルギー低減に有用であることが明らかになった。この成果は学術論文にまとめ、*Solid State Ionics* 誌に発表した (S. Dekura et al., *Solid State Ionics* **2021**, *372*, 115775.)。
- ③ (1) の成果によってリン酸イミダゾリウム塩 2,3 はそれぞれ室温でイミダゾリウム分子が秩序配向および無秩序配向していることが明らかになったが、DSC によって固相-固相転移の有無を調査したところ、120 K から融点までの範囲で相転移は観測されなかった。しかしながらイミダゾリウムの C-H 部位を H/D 同位体置換した試料を用いた固体 ^2H NMR 測定では、いずれの塩においても顕著なイミダゾリウム分子運動が観測された。2 においては大きな面内秤動運動が生じており、これが異方的な分子配列の結晶に対して等方的なプロトン伝導度をもたらす要因になったと明らかにした。一方 3 においては 240 K という非常に低い温度にも関わらず 3 次元的な回転運動が生じていることを明らかにした。この結果は

単結晶 X 線構造で観測された無秩序配向と整合するだけでなく、このような激しい固体中回転運動が 350 K で 10^{-3} S/cm 超の無水分子性固体トップクラスのプロトン伝導度をもたらしたことを明らかにした。これらの結果は近日学術雑誌に論文として投稿する予定である。

(3) (1)(2)の知見を活かした新たな物質系の設計と合成・無水プロトン伝導度評価

- ① (1)(2)の結果を受けて、塩 **4** の新規単結晶構造および無水プロトン伝導度を調査した。構造解析の結果、**4** はリン酸の 2 次元水素結合層が 1,2,3-トリアゾリウム層と交互に水素結合で積み重なった異方的な分子配列を有することが明らかになった。しかしながら単結晶の無水プロトン伝導度は極めて等方的であり、380 K で 10^{-3} S/cm 超のプロトン伝導度を示すことを明らかにした。また、活性化エネルギーは約 1 eV とイミダゾリウム塩と比して大幅に低減されていることが明らかになった。
- ② (2) と同様に、**4** 中の 1,2,3-トリアゾリウム分子の一部を H/D 同位体置換した試料を用いて固体 ^2H NMR 測定を行ったところ、1,2,3-トリアゾリウムの分子運動はほとんど生じていないことが示唆され、1,2,3-トリアゾリウム分子運動を伴わない伝導機構が示唆された。温度可変の単結晶 X 線構造解析および、Nudged Elastic Band 法という第一原理計算手法を用いて、この系では 1,2,3-トリアゾリウムの分子上プロトン位置が異なる異性体間を高速で相互変換する“プロトン互変異性”が伝導機構を担っていることを明らかにした。以上の成果は近日学術雑誌に論文として投稿する予定である。

参考文献

- [1] K.-D. Kreuer *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1982**, *21*, 208.
- [2] G. Kim *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 6504.
- [3] Y. Sunairi, S. Dekura *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **2020**, *89*, 051008.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計11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 0件）

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|
| 1. 著者名 Hori Yuta, Dekura Shun, Sunairi Yoshiya, Ida Tomonori, Mizuno Motohiro, Mori Hatsumi, Shigeta Yasuteru | 4. 巻 12 |
| 2. 論文標題 Proton Conduction Mechanism for Anhydrous Imidazolium Hydrogen Succinate Based on Local Structures and Molecular Dynamics | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters | 6. 最初と最後の頁 5390 ~ 5394 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcclett.1c01280 | 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 Dekura Shun, Sunairi Yoshiya, Okamoto Kei, Takeiri Fumitaka, Kobayashi Genki, Hori Yuta, Shigeta Yasuteru, Mori Hatsumi | 4. 巻 372 |
| 2. 論文標題 Effects of mechanical grinding on the phase behavior and anhydrous proton conductivity of imidazolium hydrogen succinate | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Solid State Ionics | 6. 最初と最後の頁 115775 ~ 115775 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ssi.2021.115775 | 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44件（うち招待講演 1件／うち国際学会 7件）

| |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名 S. Dekura, Y. Sunairi, K. Okamoto, F. Takeiri, G. Kobayashi, Y. Hori, Y. Shigeta, H. Mori |
| 2. 発表標題 Structural Transition Involving Molecular Dynamics and Anhydrous Proton Conductivity in Imidazolium Hydrogen Dicarboxylates |
| 3. 学会等名 Pacifichem2021 (国際学会) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---------------------------------------------|
| 1. 発表者名 出倉 駿, 森 初果 |
| 2. 発表標題 テトラゾリウム誘導体リン酸塩単結晶の構造および無水プロトン伝導性 |
| 3. 学会等名 日本化学会第102春季年会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--------------------------------------------------|
| 1. 発表者名 堀 優太, 出倉 駿, 井田 朋智, 水野 元博, 森 初果, 重田 育照 |
| 2. 発表標題 量子化学計算によるコハク酸イミダゾリウム結晶中のプロトン伝導機構解析 |
| 3. 学会等名 日本化学会第102春季年会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名 出倉 駿, 水野 元博, 森 初果 |
| 2. 発表標題 無水プロトン伝導体コハク酸イミダゾリウム結晶のすりつぶしによる分子ダイナミクス変調 |
| 3. 学会等名 日本物理学会第77回年次大会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名 西岡 海人, 出倉 駿, 堀 優太, 重田 育照, 水野 元博, 熊井 玲児, 森 初果 |
| 2. 発表標題 1,2,3-トリアゾール-リン酸塩単結晶の互変異性による超プロトン伝導の機構解明 |
| 3. 学会等名 日本物理学会第77回年次大会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|----------------------------------------|
| 1. 発表者名 出倉 駿, 西岡 海人, 水野 元博, 森 初果 |
| 2. 発表標題 分子の内部自由度を活かした無水有機プロトン伝導体の開拓 |
| 3. 学会等名 第15回物性科学領域横断研究会 (領域合同研究会) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--------------------------------------------------|
| 1. 発表者名 堀 優太, 出倉 駿, 井田 朋智, 水野 元博, 森 初果, 重田 育照 |
| 2. 発表標題 量子化学計算による有機結晶中のプロトン伝導機構の理論解析 |
| 3. 学会等名 第15回物性科学領域横断研究会 (領域合同研究会) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--------------------------------------------------|
| 1. 発表者名 出倉 駿, 水野 元博, 森 初果 |
| 2. 発表標題 イミダゾリウム-リン酸塩結晶における 分子の無秩序配向と無水プロトン伝導性 |
| 3. 学会等名 日本物理学会2021年秋季大会(物性) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|----------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名 出倉 駿, 水野 元博, 森 初果 |
| 2. 発表標題 イミダゾリウム分子配向無秩序化を伴うイミダゾリウム-リン酸塩結晶における無水プロトン伝導性 |
| 3. 学会等名 第15回分子科学討論会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|-------------------------------------------------|
| 1. 発表者名 西岡 海人, 出倉 駿, 水野 元博, 森 初果 |
| 2. 発表標題 1,2,3-トリアゾール-リン酸塩単結晶における等方的無水超プロトン伝導 |
| 3. 学会等名 第15回分子科学討論会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--------------------------------------------------|
| 1. 発表者名 堀 優太, 出倉 駿, 井田 朋智, 水野 元博, 森 初果, 重田 育照 |
| 2. 発表標題 コハク酸イミダゾリウム結晶中のプロトン伝導機構の理論的解析 |
| 3. 学会等名 第15回分子科学討論会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名 Y. Hori, S. Dekura, Y. Sunairi, T. Ida, M. Mizuno, H. Mori, Y. Shigeta |
| 2. 発表標題 Local structures and molecular dynamics in the proton-conducting imidazolium hydrogen succinate |
| 3. 学会等名 Pacifichem2021 (国際学会) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|-------------------------------------------------|
| 1. 発表者名 出倉 駿, 水野 元博, 西岡 海人, 森 初果 |
| 2. 発表標題 アゾリウム-リン酸塩における分子内自由度に基づく無水超プロトン伝導 |
| 3. 学会等名 2021年度物性研究所短期研究会 分子性固体研究の拡がり:新物質と新現象 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|-------------------------------------------------|
| 1. 発表者名 西岡 海人, 出倉 駿, 水野 元博, 森 初果 |
| 2. 発表標題 1,2,3-トリアゾール-リン酸塩単結晶における等方的無水超プロトン伝導 |
| 3. 学会等名 2021年度物性研究所短期研究会 分子性固体研究の拡がり:新物質と新現象 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--------------------------------------------------|
| 1. 発表者名 出倉 駿 |
| 2. 発表標題 リン酸イミダゾリウム結晶における分子の動的配向無秩序状態と無水プロトン伝導 |
| 3. 学会等名 ハイドロジェノミクス第8回若手育成スクール |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名 西岡 海人, 出倉 駿, 森 初果 |
| 2. 発表標題 Isotropic anhydrous proton conductivity of 1,2,3- triazolium dihydrogen phosphate single crystal |
| 3. 学会等名 ハイドロジェノミクス第8回若手育成スクール |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名 S. Dekura, K. Nishioka, H. Mori |
| 2. 発表標題 Developments of Highly Proton-conductive Anhydrous Molecular Materials Based on Proton Tautomerism |
| 3. 学会等名 ICSM2022 (国際学会) |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名 S. Dekura |
| 2. 発表標題 UTILIZATION OF MOLECULAR INTERNAL DEGREES OF FREEDOM TOWARDS ANHYDROUS HIGHLY PROTON-CONDUCTING MOLECULAR CRYSTALS |
| 3. 学会等名 The 2nd International Symposium "Hydrogenomics" (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名 S. Dekura, K. Nishioka, H. Mori |
| 2. 発表標題 Anhydrous Superprotonic Conduction in Molecular Crystals Utilizing π -Electron-Coupled Proton Tautomerism |
| 3. 学会等名 ISCOM2022 (国際学会) |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|----------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名 出倉 駿, 砂入 允哉, 岡本 啓, 竹入 史隆, 小林 玄器, 森 初果 |
| 2. 発表標題 コハク酸水素イミダゾリウム単結晶の相挙動および無水プロトン伝導性に対する結晶すりつぶし効果 |
| 3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|-----------------------------------------------|
| 1. 発表者名 西岡 海人, 出倉 駿, 森 初果 |
| 2. 発表標題 1,2,3-トリアゾール-リン酸塩単結晶の構造及び無水プロトン伝導性 |
| 3. 学会等名 日本物理学会第76回年次大会 |
| 4. 発表年 2021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 |
|---------|---------|
|---------|---------|