

【1】「まるで現代の錬金術」

京大が開発した貴金属 8 元素合金がもたらす意味 材料開発新時代へ

2022.4.21. BUSSINESS INSIDER <https://www.businessinsider.jp/> より

By 彩恵 りり Apr. 20, 2022, 11:05 AM TECH INSIDER

SNS 上などで軽いノリと口調で最新科学を解説するフリーのサイエンスライター。
宇宙物理学から生命科学まで、幅広い科学分野の最新研究を追っている



京都大学大学院理学研究科の北川宏教授と合成した合金のイメージ。

画像：取材時のスクリーンショットを撮影、京都大学

- 人類が合金を利用し始めてから 5000 年、歴史上初めて貴金属 8 元素を原子レベルで混合する事に成功。
- 水素を発生させる触媒としての性能が、市販の白金触媒の 10 倍以上に。
- 現代社会が抱える問題を解決する多元素触媒を、自らデザインし作れるようになる技術につながるかもしれない。
- アホな発想”こそ、新しい発見を生み出す。

世の中の合金は「ドレッシング」と同じような状態



調理器具としてよく使われるステンレスも合金の一種だ。
画像：Africa Studio/Shutterstock.com

銅と亜鉛が混ざり合った真鍮や、鉄にクロムを含ませたステンレスのように、異なる種類の金属元素が混ざり合った金属を「合金」と呼びます。

2022 年 2 月、京都大学大学院理学研究科の北川宏教授は、「8 種類の『貴金属』を全て原子レベルで均一に混合」することに成功したと、アメリカの国際学術誌『Journal of the

American Chemical Society』に報告しました。

一言ではなかなか伝わりづらい、この研究のスゴさを、北川教授に聞きました。

論文情報：“Noble-Metal High-Entropy-Alloy Nanoparticles: Atomic-Level Insight into the Electronic Structure”.
<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.1c13616>

アルミニウムや鉄、銅に亜鉛など金属元素といってもさまざまです。その中で、例えば 2 種類の元素を混ぜ合わせた「合金」は 1500 パターン以上つくることができるはず。

しかし「その大半は原子レベルで混ざり合う事ができない」と北川教授は指摘します。

例えるなら「水」と「油」。ドレッシングのようなものです。

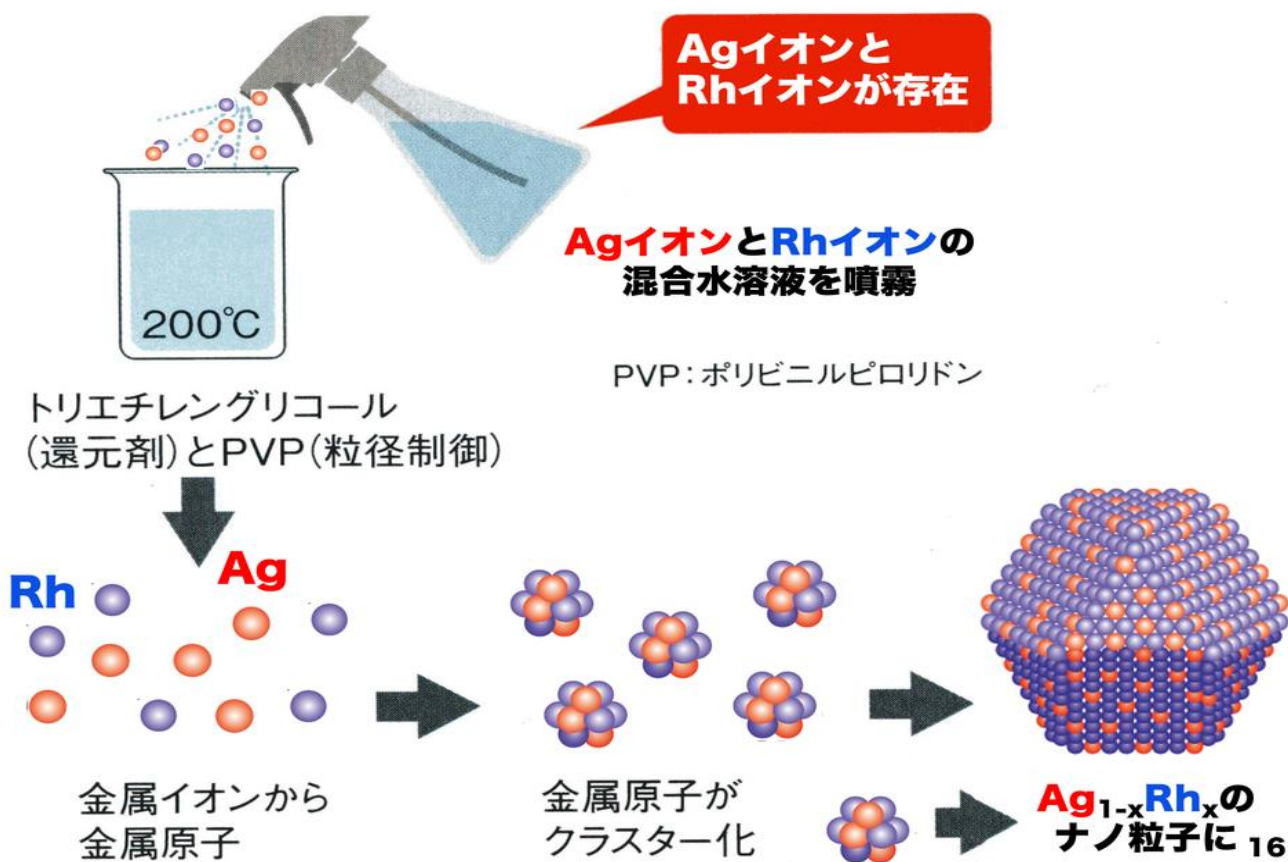
無理に混ぜようと激しく振れば一見混ざっているように見えますが、よく見ると水と油はそれぞれ細かい粒となっているだけで、決して分子レベルで混ざっているわけではありません。北川教授は、「私たちがよく知る「合金」と呼ばれているものも、実はそのほとんどがドレッシングと同じような状態だ」と言います。

今回北川教授が実験に用いた「貴金属」は、金や銀に加え、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金（プラチナ）の合計8種類の金属元素のグループです。

金や銀を除いた元素は、化学反応の「触媒」として似た性質を持つ事から、まとめて「白金族元素」とも呼ばれています。

この8種類の貴金属元素も先程説明したように基本的に原子レベルで混ぜ合わせることは非常に難しいとされています。北川教授は、この本来は混ざりにくい8つの貴金属同士を「人類が合金を利用した5000年の中で初めて原子レベルで混ぜ合わせた」と、その成果を強調します。しかも、北川教授が合成した8つの元素を原子レベルで混ぜ合わせた粒子は、水素を発生させる触媒としての性能が、市販の白金触媒の10倍以上という数値を叩き出したというのだから驚きです。

混ざらないものを混ぜるには？



異なる金属元素を混ぜるときのイメージ。提供：北川宏教授

では、どのように「水と油」のように混ざり合わないはずの貴金属元素を混ぜ合わせたのでしょうか。

鍵となるのは、金属元素の状態を変化させる方法にあります。

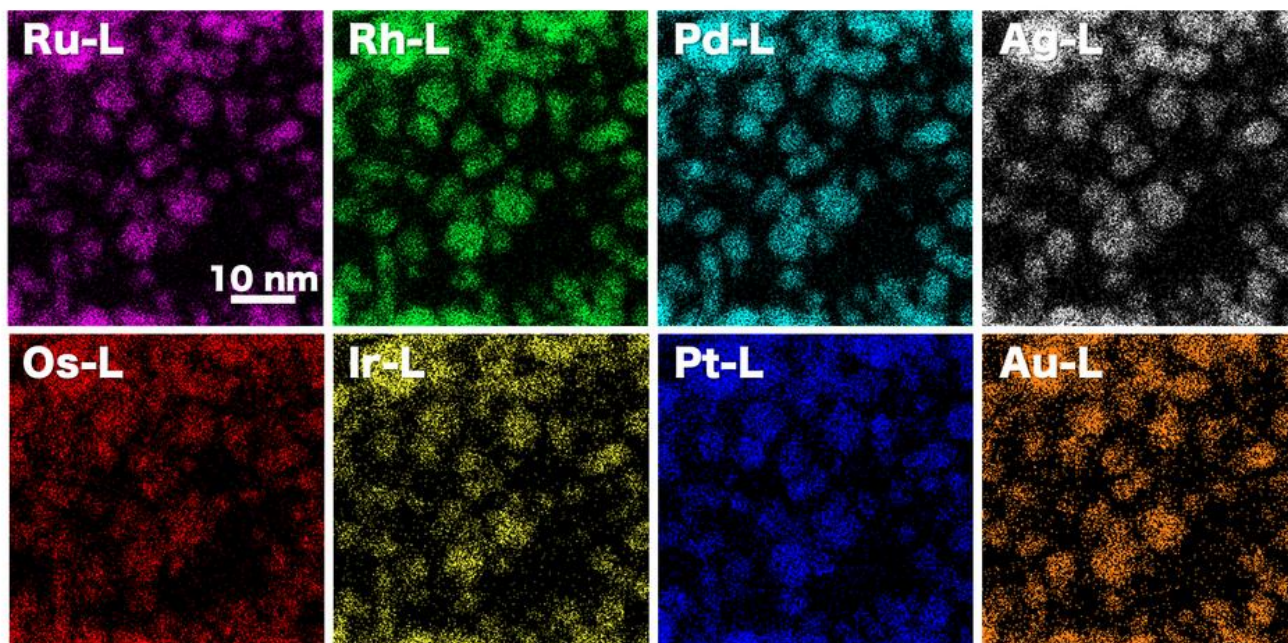
北川教授はまず、金属元素を電子が不足した「イオン」の状態にし、水に溶かしました。

この水溶液を、熱した有機溶媒（還元性の溶媒）の中に入れると、イオン状態の金属元素は瞬時に原子の状態に戻り、金属元素同士で集まります。

北川教授は独自の手法を開発し、イオン化させた異なる種類の金属元素を同時に原子の状態に戻すことで、同じ種類の元素が集まるよりも前に、異なる種類の元素同士が均一に集まるような状態をつくりました。

この手法を「非平衡科学的還元法」と言います。こうして、本来なら混ざり合うことのない8種類の金属元素が原子レベルで均等に混ざりあった、直径数ナノメートルの微細な合金粒子（ナノ粒子合金）をつくったのです。

8元素貴金属合金：NGM-HEA NPs PGM + Ag, Au = 貴金属



貴金属8種全てを固溶させることに世界で初めて成功

30

直径数ナノメートルサイズのナノ粒子中に含まれる8つの貴金属元素の分布を調べた画像。

この画像の中には、多数のナノ粒子がある。8枚の画像を重ねると、8つの貴金属元素が一つの粒子上で混在していることが分かる。提供：北川宏教授

北川教授は、今回合成されたナノ粒子合金の合成を「全く新しい『スーパー貴金属元素』をつくり出したと言っても過言ではない」と強調します。

単一の金属元素から出来ている物質の内部では、隣り合う原子は必ず同じ種類の元素です。一方、合金の場合には、異なる種類の原子が隣り合うことがあります。物質の性質は、こういった原子同士の「相互作用」の結果生み出されるものです。

今回、北川教授が合成した8種類もの貴金属元素を均一に混ぜ合わせたナノ粒子の合金では、ある1つの原子のまわりに、基本的に別の種類の元素が配置されています。

その結果、このナノ粒子合金の内部の状態はどの貴金属とも異なる状態になっています。

物質の内部の状態が違えば、当然、現れる性質も変わります。

だからこそ、今回北川教授が合成したナノ粒子合金は、まるで「新しい元素」と言えるわけです。

実際、今回合成された“スーパー貴金属元素”の「水素発生触媒」としての性能は、市販の白金触媒の10倍以上という数値を叩き出しました。

「本来なら水素発生触媒の性質を持たない金やオスmiumが混ざっているながら、既存の触媒よりも高い性能を持っている、という点も興味深い点です」（北川教授）

異なる種類の元素を混ぜ合わせた粒子の性質は必ずしも混ぜ合わせた各元素の性質の「平均値」になるわけではありません。これはつまり、今まで触媒として有効活用できないと思われていた金属元素でも、元素の組み合わせ次第では有用な触媒として活用できる可能性があるということを示しています。

■ **京都新聞** 2022年3月10日 14:33
<https://www.kyoto-np.co.jp/articles/-/746936>

金も銀もプラチナも 全ての貴金属入った夢の合金 京都大が作製に成功

金や銀など8種類ある貴金属の全ての元素からなる合金を作ること成功したと、京都大のグループが発表した。グループは「8種類全ての貴金属元素から合金を作ったのは、5千年に及ぶ合金作製の歴史で初めて」としている。水素を発生させる触媒としての活性が高いため、工業技術への応用が期待でき、化学メーカーや自動車メーカーとの共同研究も進行しているという。米科学誌にこのほど掲載された。

5種類以上の元素が均等に混在する合金は、**ハイエントロピー合金 (HEA)** と呼ばれ、ユニークな性質を持つとされるが実用例はまだ少ない。

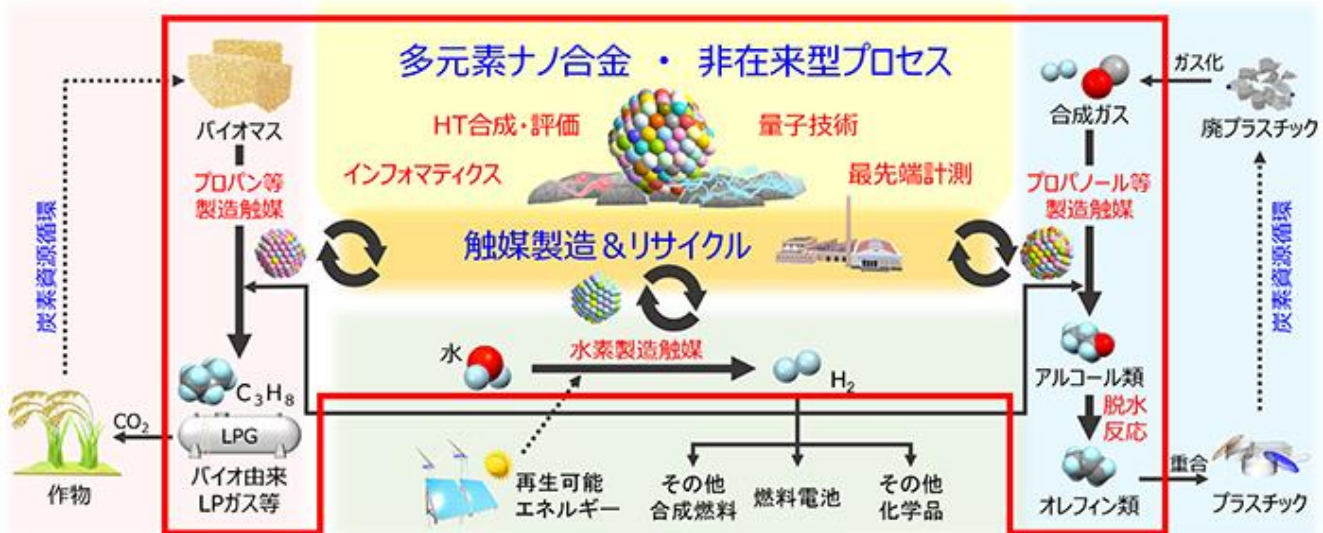
理学研究科の北川宏教授や白眉センターの草田康平准教授などのグループは既に、6種類の白金属からHEAを作製。今回は白金属に金と銀を加えた貴金属8種類でHEAを作製することを試みた。

グループは加熱の手順など合成方法を工夫して、8種類の元素からナノサイズの粒子状の合金作製に成功した。出来上がった合金の各元素の電子状態を調べると、同じ元素でも合金内の位置によって多様な状態となっていた。水素を発生させる電極触媒として、非常に高い活性を示した。

貴金属にどの種類の元素を含めるかには他の定義もあるが、今回は国内で最も一般的な8種類にしたという。草田准教授は「HEAの分野はまだ分からないことだらけ。

合金をつくる元素の割合で性質にどんな変化があるのか、今後もさらに研究したい」と話す。

■ **2022年3月17日 京都大学** <https://www.kyoto-u.ac.jp/ja/news/2022-03-17-1>
資源循環を実現する革新的触媒の開発・実証事業を開始します



2050年カーボンニュートラルに向けて目標を達成するためには、水素などの脱炭素燃料の活用、プラスチック資源などの活用を始めとした循環経済への移行が求められています。

北川宏 理学研究科教授、草田康平 特定准教授（白眉センター）らの研究グループが開発をしている多元素ナノ合金を用いることにより、最近、従来の金属触媒では達成できなかった高難度な反応に対しても高活性を示すことが明らかになってきました。

本事業により、「非平衡ハイスループット合成」、「材料創製インフォマティクス」、「最先端計測・量子計算」の技術開発を行うことで、省稀少元素化かつ省エネ地域資源循環に資する多元素ナノ合金触媒の開発を推進します。

また、関根泰 早稲田大学理工学術院教授等の研究グループが開発をしている非在来型プロセス技術と融合させた要素技術
を確立することにより、現在、従来触媒技術で困難を極める温暖化対策に資する高難度反応に対する革新的触媒・反応場
の開発が強力に加速されることが期待されます。また、既存貴金属触媒等に含まれる稀少元素を格段に削減した革新的触
媒や CO2 削減のための未開拓反応触媒技術の開発に転用可能と考えられます。

本事業を採択事業者・共同実施者と共に開発を推進することにより、稀少元素の省資源化を通して価格の乱高下の抑制、
地球温暖化の緩和など近い将来に向けた喫緊の課題解決の糸口につなげます。

※ 環境省「地域資源循環を通じた脱炭素化に向けた革新的触媒技術の開発・実証事業」の採択を受けて実施するものです。

■ 日経テクノロジー

混ざらない金属元素がナノ粒子化で混じり合うメカニズムを解明

九州大学は2016年2月10日、通常は混ざらない金属元素同士をナノ粒子化によって均質に混じり合うようになる仕組みを理論的に解明したと発表した。

燃料電池触媒や排ガス浄化触媒用の新物質創製のための実用的なアプローチとして期待されるという。

パラジウム (Pd) と白金 (Pt) は、バルク状態では混ざらない原子だが、PdとPtのコアシェルナノ粒子を作成して水素処理を施すとPdとPtが原子レベルで均質に混じり合ったナノ粒子を合成できる。その一方で、燃料電池触媒として用いられるコアシェルナノ粒子が、動作中にPdとPtが均質に混じり合ったナノ粒子を形成して触媒能力低下するという問題があった。

このように、原子レベルで混ぜたい元素を混ぜ、混ぜたくないものは混ざらないようにするなど混合状態を制御できれば優れた特性を持つ触媒や、全く新しい材料・機能を持つ金属ナノ粒子を自在に作り出すことができる。

しかし、なぜナノ粒子化することでPdとPtが混ざり合うようになるのかといったメカニズムは分かっていなかった。

今回の研究では、711個の原子からなる粒径約3nmに相当するPdPtナノ粒子モデルを用いて、異なる混合状態の安定性を評価した。実験環境に相当する温度の影響を考慮し、振動と配置に由来するエントロピー (乱雑さの指標となる状態量) の効果を取り込んでPdPtナノ粒子の過剰エネルギーを比較したところ、均質に混合したPdPtナノ粒子は、Pdコア-Ptシェルのナノ粒子よりも安定な状態で存在することを確認した。

その理由として、バルクでは不安定化に働く混合のエントルピー (状態の変化に伴う発熱・吸熱挙動に関わる状態量) が、ナノ粒子では表面の効果などにより熱力学が変化したことなどが挙げられる。

また、同じ組成でも混合状態によって異なる電子状態を取ることが分かり、異なる活性が期待されることが示された。今回の研究成果を活用することで、バルクでは混ざらない元素の組み合わせでも、ナノ粒子として安定して混ざる組み合わせを密度汎関数理論に基づいて予測することが可能になる。また、混ぜたくないものが混ざらないようにするなど、混合状態の自在制御のための戦略策定にも活用できる。金属ナノ粒子は、その用途により最適な粒径が異なり、動作環境によっては長期の運用中に粒径が肥大化する。また、構成元素の種類や混合比によっても安定性や電子状態は異なる。今後、高い触媒活性や新規物性を持つ金属ナノ粒子を理論駆動で創製するための応用展開を進めていく。

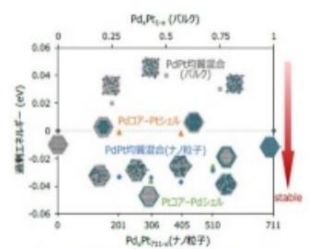


Figure 1: PdPtナノ粒子の形状・組成による過剰エネルギー変化 [画像のクリックで拡大表示]

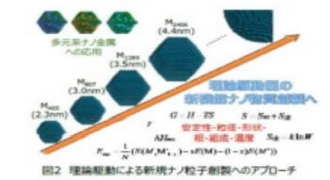


Figure 2: 理論駆動による新規ナノ粒子創製へのアプローチ [画像のクリックで拡大表示]

Pd_{0.5}Ru_{0.5}合金ナノ粒子の状態観察 & ナノ粒子創生合金の機能性 γ -Al₂O₃に担持したナノ粒子のCO転換率の温度依存性例

https://www.nanonet.go.jp/magazine/content/files/mag_pdf/PickUp_pdf/nanotechPickUp-02.pdf より

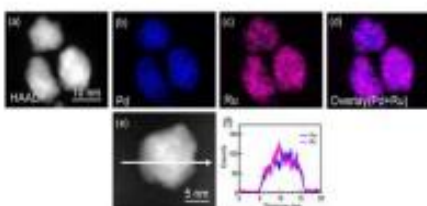


Figure 7: Pd_{0.5}Ru_{0.5}合金ナノ粒子の形態観察 (a) HAADF-STEM像, (b) Pdの元素マップ, (c) Ruの元素マップ, (d) Pd+Ruの組成マップ, (e) 粒径分布, (f) PdとRuの元素マップ

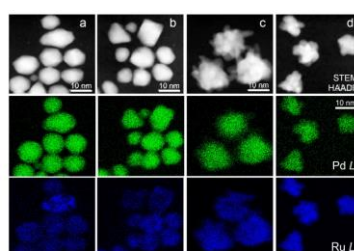


Figure 8: Pd_{0.5}Ru_{0.5}合金ナノ粒子のHAADF-STEM像と元素マップ (a) Pd_{0.5}Ru_{0.5}, (b) Pd_{0.5}Ru_{0.5}, (c) Pd_{0.5}Ru_{0.5}, (d) Pd_{0.5}Ru_{0.5}

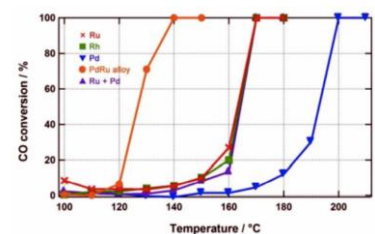


Figure 9: γ -Al₂O₃に担持したナノ粒子のCO転換率の温度依存性 (13) (●) Pd_{0.5}Ru_{0.5}合金, (○) 純Ru, (■) 純Pd, (▲) 純Ruと純Pdの物理混合

北川宏京大教授らの貴金属8元素合金開発 等のニュース記事を読んで

「まるで現代の錬金術」 京大が開発した貴金属 8 元素合金 材料開発新時代へ

2022.4.21. Mutsu Nakanishi

前期資料図にある略称 PGM とは、白金族元素 (Platinum Group Metal)

元素のうち周期表において第 5 および第 6 周期、第 8・9・10 族に位置する元素、すなわちルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金の総称。

物理的性質や化学的性質が互によく似ているため、同じ族として扱われる。

いずれも貴金属で、水とは反応せず酸や塩基に侵されにくい。

周期が異なる元素同士でも原子半径や電子分布が近いのはランタノイド収縮によるところが大きい。

金属そのものまたは錯体に、触媒として有用なものが数多い。

白金族元素はどれもかなり希少な金属だが、その中でもロジウム、オスミウム、イリジウムは特に希少である。

混ぜられない金属元素がナノ粒子化で混じり合う 京大が開発した貴金属均一 8 元素合金

「まるで現代の錬金術」 材料開発新時代へ

機能材料開発競争の中で こんな事ができる時代になっているのか・・・

こんなすごい発見がなされ、機能材料分野で大きな変化が起きていると目を白黒。

金属状態図しか知らぬ材料屋の端くれで もう時代遅れになった私にとっては、中身について まだ理解も何もできていませんが、すごい発見・発明であることは理解でき、新しい時代を切り開く産業創生への期待が高まっていることを知りました。

今まで混ぜたくても混ぜないとされてきた貴金属同志が合金として均一に混ざり、その状態で特性そして機能性が大きく変化する、高機能材料が生まれる。資源の少ない貴金属の有効活用ばかりでなく、新しい機能材料を生む。

貴重な貴金属が広く応用適用できる時代になれば、さらなる新しい性能・技術に広がってゆくに違いない。

地球環境の激変に歯止めをかける新時代の技術革新が待たなしの今 材料革命の大きな役割を担っていくに違いないし。

新機能材料開発の道がクリーンエネルギー転換に苦しむ日本の社会・産業にとって、新しい産業を創生し、さらなる展開を見せてゆくに違いない。本当にすごい時代になったなあ・・・と。

また 同時に常識を疑い、トライすることの大切さは今も昔も変わらないと。

＜インターネット 拾い読み収集 参考まで＞

◆ 「非平衡科学的還元法」

通常原子レベルでは混合しない合金系においても、異種の金属イオンを瞬時に還元することで、非平衡な状態の固溶ナノ合金を合成する方法です。

還元剤溶液：金属イオンを還元して原子化し、ナノ粒子を合成することに用いる還元剤の溶液です。

◆ ハイエントロピー合金 (High Entropy Alloy (HEA)) とは

京大大学院工学研究科 材料工学専攻 乾研究室 HP より <http://imc.mtl.kyoto-u.ac.jp/HEA.html>

ハイエントロピー合金は、狭義には「5 種類以上の構成元素から成る等原子分率単相固溶体合金」を指しますが、近年では「多元系状態図中央付近の組成を持つ等原子分率から外れた高濃度固溶体合金や析出物を含む多相合金」にまで研究対象が広がりつつあり、それらの中にも従来合金には見られない特異で優れた力学特性、物性特性を示すものが数多く発見されています。

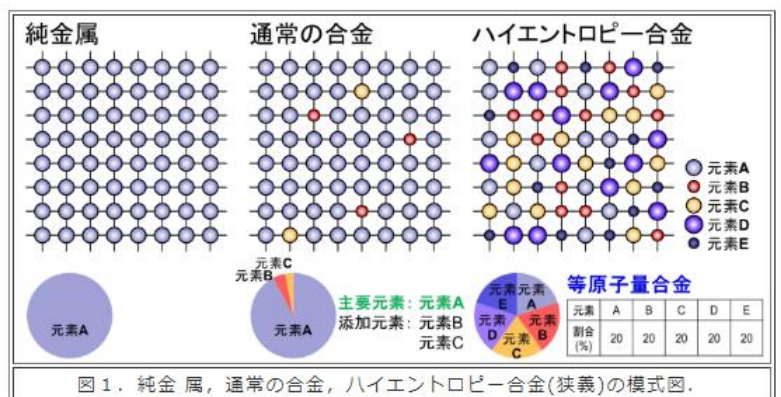


図 1. 純金属, 通常の合金, ハイエントロピー合金(狭義)の模式図。

ハイエントロピー合金という概念は、2004年にYehらによって導入されました〔1〕

多元系高濃度合金のギブスエネルギーにおいては、相分離や化合物形成をもたらすエンタルピー項に比して構成元素の配置のエントロピー項の寄与が大きくなり、不規則固溶体が安定化されるというものであり、5種類以上の構成元素がほぼ等原子分率で混ぜ合わされるとこのハイエントロピー条件が満足されるとしています。

これまでにFCC構造、BCC構造、HCP構造といった単純な結晶構造を有するハイエントロピー合金が研究され、それらの中に従来の固溶体合金では見られないような優れた力学特性を有するものが見出されています。

[1] J.W. Yeh et al., Advanced Engineering Materials, vol.6, p.299 (2004).

◆ 開発が進む注目成果・用途 関連インターネット拾い読みリスト

◎ 固溶ナノ合金はナノメートル級に粒径制御が可能なソルボサーマル合成法を応用した製造法を確立し安定に製造可能となり、またこの合成法によって合成可能な合金の種類も格段に広がった。

物性を幅広く制御可能なことから、すでに研究中の排ガス浄化触媒に加え、電極触媒、化学プロセス触媒、量子ドットをはじめとする電子材料、磁性材料など広い分野での需要が期待される。

また、HEAの触媒以外にも、従来の金属触媒では達成できていない複雑で高難度の触媒反応において、高い活性と高い耐久性を兼ね備えた夢の触媒になる可能性がある。

北川教授を中心とする研究によって、高性能な新たな固溶合金材料が発見されていくことが今後期待される。

◎ ロジウムを凌駕する高耐久性な多元素ナノ合金排ガス浄化触媒

—地金価格 9 割カットで NOx 還元高活性と高耐久性の両立を実現—

◎ 国立研究開発法人 科学技術振興機構 ナノテクノロジー・材料の成果一覧

<https://www.jst.go.jp/seika/seika3.html>

◎ 企画特集 ナノテクノロジーPick Up ～新展開をもたらすナノテクノロジープラットフォーム～

<第2回> 新規な金属ナノ粒子の原子分解能状態解析と新たな触媒機能性の開発

京都大学 草田 康平, 小林 浩和, 北川 宏 九州大学 鳥山 誉亮, 山本 知一, 松村 晶

https://www.nanonet.go.jp/magazine/content/files/mag_pdf/PickUp_pdf/nanotechPickUp-02.pdf

1 金属ナノ粒子の形態制御

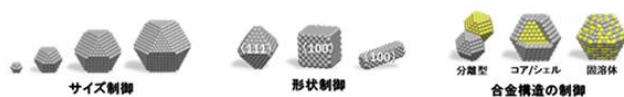


図1 金属ナノ粒子の形態制御。



2. PdRu 固溶型ナノ合金粒子の創製と機能性

3 液相還元法によるPd Ru 合金ナノ粒子の合成。

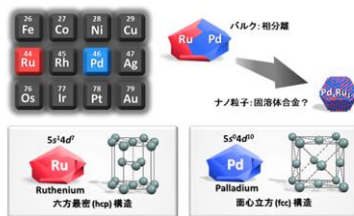


図2 高相律系とPd, Ruの構造的特性。

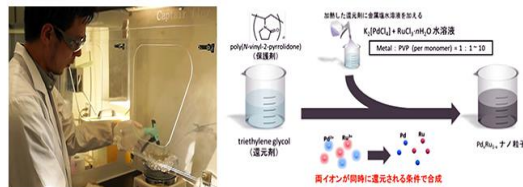


図3 液相還元法によるPdRu合金ナノ粒子の合成。

4 Pd_{0.5}Ru_{0.5}合金ナノ粒子の高分解能電子顕微鏡像。

5 Pd_{0.5}Ru_{0.5}合金ナノ粒子の状態観察

6.~13. 続く

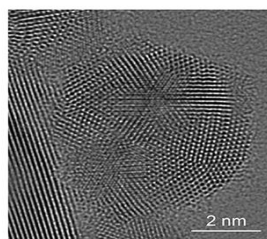


図4 Pd_{0.5}Ru_{0.5}合金ナノ粒子の高分解能電子顕微鏡像。

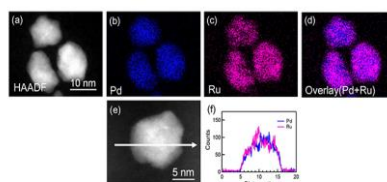


図5 Pd_{0.5}Ru_{0.5}合金ナノ粒子の状態観察。
(a) HAADF-STEM像。(b) Pd-L線のマッピング。(c) Ru-L線のマッピング。
(d) Pd-LとRu-Lの重ね合わせ。(e) 種分析。(f) Pd-LとRu-Lの強度プロファイル。

上記のインターネット掲載
[企画特集記事のPDF資料](#)に
詳細全内容が掲載されています。
詳細そちらを参考に

【鉄の話題】【低炭素社会構築に向けて】

【鉄の話題】【低炭素社会構築に向けて】【インターネット記事紹介】【インターネット記事紹介】

【2】三菱重工、新型原子炉で水素量産 脱炭素へ低コスト技術

国内の鉄鋼メーカーを主な導入先と見込む

日本経済新聞 [カーボンゼロ](#) 2022年4月22日 18:10

<https://www.nikkei.com/article/DGXZQOUC207S40Q2A420C200000/>

三菱重工業は22日、「高温ガス炉（HTGR）」と呼ばれる次世代原子炉を使って、水素を大量生産すると発表した。2022年中に実証実験を始め、30年代前半に実用化をめざす。原子力発電所でつくった電気で水素を製造すると、低コストと脱炭素を両立できるという。二酸化炭素（CO2）排出が多い鉄鋼業など産業界での利用を目指す。

原発の電気で製造する水素は「ピンク水素」と呼ばれる。日本原子力研究開発機構（JAEA）の高温工学試験研究炉（HTTR、茨城県大洗町）で、高温ガス炉による発電設備を使って水素をつくる。24年3月期以降に本格的な水素プラントを建設し、高温ガス炉と接続する。30年までの実証実験で、約300億円の投資を見込む。

高温ガス炉でつくる熱の温度は最高セ氏950度。通常の原子炉の3倍高温で、大量の水素をつくれる。実用化の際は1時間あたり25トンと100倍に増やす。水素の製造方法を改良し、CO2排出をゼロにする技術も開発する。余熱を使って蒸気タービンを回せば、クリーンな電力を生み出せる。東日本大震災による原発事故を踏まえ、高温ガス炉は安全性を高めた。炉心の主な構成材に黒鉛やセラミックを使い、核分裂でできた熱を外に取り出す冷却材にヘリウムガスを用いる。黒鉛やセラミックは2500度程度でも溶けないため、従来の炉心に比べて耐熱性が高く、放射性物質の放出を抑えられるという。高温でも化学反応しにくいヘリウムガスで冷却し、事故を起きにくくする。

国内の鉄鋼メーカーを主な導入先と見込む。産業別で国内のCO2排出量の約14%を鉄鋼業が占め、脱炭素が急務なためだ。鉄鉱石と混ぜる石炭の代わりに水素を用いて鉄をつくる方法もあるが、多量の水素が必要になる。欧州は水素をつくるのに再生可能エネルギーを使いCO2排出を減らしているが、日本は再エネの発電比率が欧州ほど高くないため、原発で水素をつくる手法が役立つ可能性がある。

世界で脱炭素の流れが強まり、水素は注目されている。日本では再エネからつくる「グリーン水素」や、製造過程で出るCO2を回収・貯留する「ブルー水素」を海外から調達する例が多かった。三菱重工は、国産水素は輸送費や液化のコストを抑えられる利点が大きいとみている。

高温ガス炉を商用運転した例は世界でまだない。技術開発では東芝が先行している。750度まで熱を上げられる高温ガス炉の技術を持ち、米国の次世代原発事業に加わっている。米国ではスタートアップ企業X-energyが次世代炉を開発しており、米政府が支援している。英国は日本に技術協力し、高温ガス炉を共同開発する方針。日本は英国のほか、ポーランドとも高温ガス炉の開発で協力する。

欧米諸国は原発を脱炭素の重要な手段とし、技術開発を進めている。日本は東日本大震災後の原発停止以降、原発政策に関する議論が進んでいない。三菱重工は高温ガス炉の安全性を訴えて理解を求めていく考えだが、国内での導入は課題も多い。



茨城県大洗町の高温工学試験研究炉（HTTR）に水素プラントを接続する

高温ガス炉は世界的に注目される

| | |
|-------|----------------------------|
| 英国 | 高温ガス炉を含む次世代炉開発に政府が約250億円補助 |
| 米国 | スタートアップが高温ガス炉などを開発、政府も全面支援 |
| 中国 | 高温ガスの実証炉が21年9月に初臨界 |
| ポーランド | 高温ガス炉の建設で日本と協定 |