

令和 5 年度 防衛装備庁
安全保障技術研究推進制度

研究成果報告書

次世代二次電池のための オペランド核磁気共鳴法に関する研究

令和 6 年 5 月

国立大学法人 北陸先端科学技術大学院大学

本報告書は、防衛装備庁の安全保障技術研究推進制度による委託業務として、国立大学法人北陸先端科学技術大学院大学が実施した令和5年度「次世代二次電池のためのオペランド核磁気共鳴法に関する研究」の成果を取りまとめたものです。

0. 研究背景

リチウムイオン電池 (LIB) は携帯電話やノートパソコンなどの携帯機器に広く一般的に使われているが、今後電気自動車 (EV) の爆発的普及 (EVシフト) により、市場規模はさらに拡大すると予測されている。全固体リチウムイオン電池 (全固体電池) は可燃性有機電解液を使用しないことから化学的安全性が極めて高く、従来の溶液型LIBを遥かに超える高エネルギー密度を期待できる次世代電池として開発が進められている。また、Li、Co等のレアメタルを不使用とできるナトリウムイオン電池 (NIB) についても、元素戦略的観点から次世代電池として期待され、実用化を目指した研究が近年大きく進展している。しかしこれらの電池では、LiやNaの移動を伴う充放電、過充電においてデンドライト析出が生じ、内部短絡による電池の熱暴走や失活につながるものが問題になっている。このメカニズムを解明することが次世代電池の安全性確保や実用化に必須であるが、そのためにLi、Naの充放電にともなう状態変化やデンドライト析出機構をリアルタイムで観察し、明らかにすることができるオペランド計測技術が求められている。

1. 委託業務の目的

1. 1 研究課題の最終目標

本研究では、全固体電池やナトリウムイオン電池 (NIB) ためのオペランド核磁気共鳴法 (以下、NMR) を開発し、高出力かつ耐久性、安全性に優れた次世代電池に必要な材料特性を明らかにする。本研究期間において酸化物系全固体電池、硫化物系全固体電池、ナトリウムイオン電池についての評価手法を構築する。全固体電池は実用化に向けて多くの新規固体電解質が生み出されているため、本研究では Li や Na の移動を伴う充放電メカニズムの観点から、新規材料の実用化、性能向上、安全性について評価・分析可能な電池の計測技術を、大型放射光施設に依存しない広く研究者が活用可能な手法として確立する。本手法は将来的に全固体ナトリウムイオン電池やその他の電池にも幅広く適用可能な技術であり、イメージング (MRI) 技術との発展融合も考えられるため、そのために必要な基盤技術としても完成を目指す。

上記の目標を実現するため、本研究課題の 3 年間においては、大電流時のリチウム金属の詳細な析出・成長メカニズムが解明されておらず、この解明が強く求められているバルク型酸化物系全固体電池 (以後、特にバルク型と呼称しなくても基本的に同型を示す) を主テーマとして研究を進める。酸化物系全固体電池は硫化水素ガス等の発生の可能性がない上に大気中で安定であることから特に安全性に優れているとされるが、電解質の可塑性が低いため電解質―電極活物質間の界面接合が特に難しく、この界面接合に起因する Li 伝導の問題が電池研究者の共通課題となっている。また、測定セルの加圧が特に必要な硫化物系全固体電池の研究、および、日本における電池元素戦略的観点から将来的に極めて重要な全固体ナトリウムイオン電池開発の基盤技術構築のため、溶液型 NIB の研究も進展させる。本研究期間における最終目標として、以下の 2 点を設定する。

- (1) 全固体電池の測定が可能なオペランド NMR 装置および測定セルの実現、および、リアルタイム観察可能な技術の構築
 - ・ 0~150℃で測定が可能な NMR プローブおよびセルの実現を目指す
 - ・ 従来型加圧測定セルに比較して 4 倍以上の積算時間効率 (1 スペクトルあたり 1~2 分以内での取得時間) の実現を目指す
- (2) 次世代電池 (全固体電池、NIB) 充放電時のリアルタイム精密観察
 - ・ 全固体電池のオペランド測定を実現し、充放電によりリアルタイムでリチウムの状態が変化していく様子を可視化して表示できるシステムの実現を目指す
 - ・ 酸化物系全固体電池の電極内部金属析出による短絡現象の観測と、析出メカニズムの明確化を目指す
 - ・ 硫化物系全固体電池負極、NIB における Li、Na 擬金属クラスターの観測と状態解明を目指す

- ・電池の劣化要因となる過充電や高速充放電、長期使用時の金属（Li, Na）デンドライトの析出挙動の解明を目指す

1. 2 最終目標を実現するために克服又は解明すべき要素課題

（1－1）次世代電池計測用オペランド NMR プローブの設計開発

酸化物系全固体電池は、室温ではなく高温（60～150℃）において固体電解質が高活性な状態となり、更に高温における電解液の分解も無いため、高温での利用が想定されている。よって、このような温度域で作動する電池を直接評価できるオペランド NMR プローブを開発する必要がある。また、次項に示す「加圧型」全固体電池を設置可能なプローブ構造が必要である。プローブについては、測定部分の温度が変化しても周囲の NMR 超伝導磁石の温度に影響を及ぼさない優れた断熱性が求められる。目的評価温度に電池を長時間保持し、電池を加圧しながら安定して測定が可能な高感度オペランド NMR プローブを開発する。

（1－2）次世代電池計測用オペランド NMR 専用セルの設計開発

バルク型全固体電池はまだ電池自体が実用化されていないため、その部材（電極材料および電解質）構成や電極－電解質界面の形成方法などに確立された手順や手法が存在していない。また、全固体電池の中でも硫化物系電池の電極は十分な電極間－電解質間接触を保持するために強い加圧下に置かれる必要があり、酸化物系でも現状ではある程度の加圧による界面の密着が要求される。しかし、オペランド NMR で用いるセルは NMR 照射電磁波および検出電波信号の透過が確保されていなければならないため、コインセルや金属外装の加圧セルを使用できない。アルミラミネートセルを加圧する手法も学会では発表されているが、アルミラミネートが電磁波を 80%以上遮断するため、信号強度は本来の 20%以下となる。そのため、テフロンや樹脂など、電磁波透過材料を用いた加圧型全固体電池を設計開発し、動作させる必要がある。さらなる問題として、全固体電池のオペランド測定においては、従来の一般的な固体 NMR に用いられているソレノイド型信号検出コイルでは十分な電極面積を有する測定用電池を実現できない。これはソレノイド検出コイル内の直径 9 mm ϕ × 長さ 20 mm 程度の空間に電池を設置しなければならないという制限下において、金属外装によらずに電池内部の電極を加圧しなければならないという条件に基づく。電池電極を xz 平面（NMR 静磁場と平行方向）に設置して両側（y 軸方向）から加圧する場合、xy 平面方向に設置する場合に比べて設置可能な電極面積は 30～40%程度となるため、信号強度も 30～40%となってしまう。NMR スペクトルの積算時間で考慮した場合、信号強度と積算効率の観点から同じ信号強度を得るためには 6～9 倍の測定時間が必要になり、デンドライト発生過程を可視化するオペランド計測には極めて不利な条件となる。

本研究では上下（z 軸方向）からのセルの加圧を可能とするプローブおよびセルの構造を設計、導入する。加圧可能な構造には複数の方法を検討する。新規プローブ構造を導入することにより、従来のオペランド NMR 測定構造に比較して 2～3 倍の信号強度を実現でき、1 回のスペクトル取得あたりの積算時間を 1/4～1/9 に短縮した（4 倍～9 倍の積算時間効率を有する）高感度、高速充放電対応オペランド測定が可能となると予測される。

（2－1）次世代電池のオペランド NMR 信号検出技術の確立

板状である電池電極を直接 NMR で観測する場合、電極物質の体積磁化率に異方性が生じるため、NMR の外部磁場方向、コイルの磁場方向、プローブに設置する電池電極のなす角度に依存して NMR 信号の共鳴周波数（化学シフト）が変動する。電池の設置角度に依存して金属デンドライトの信号が金属対極と重複し、デンドライトの検出が不可能になる。前項で導入した新構造プローブにおける電池の最適な設置位置および角度を検討し、適合する NMR 測定方法を再度確立する必要がある。

（2－2）次世代電池の充放電に伴う内部変化（擬金属クラスター生成）及び析出金属のリアルタイム検出

開発した NMR プローブおよび測定用セルを用いて実際に充放電試験を実施し、オペランド NMR 計測を行う。酸化物系全固体電池について、電池失活や劣化にかかわる金属析出現象のリアルタイム検出を実現する。また、硫化物系全固体電池においては有機電解液と負極細孔内 Li イオンの反応が生じないため細孔性炭素負極の利用が可能となり、Li が擬金属リチウムクラスターとして電極内に貯蔵されることで飛躍的に容量が向上する例が報告されている。高容量 NIB 負極における擬金属ナトリウムクラスターの観測と合わせ、電池負極の容量向上の鍵となる擬金属クラスターの生成挙動および電極内吸蔵メカニズムの解明を行う。

(2-3) 次世代電池の劣化・失活メカニズムの解明

前項の実験で得られた金属析出現象、電池の状態変化（劣化・失活）についての関係を考察する。本考察においてはオペランド NMR と、他の分光測定手段での解析結果との相関性についても検討、考慮し、次世代電池の劣化・失活メカニズムについての解明を行う。

1. 3 要素課題に対する実施項目及び体制

①高温度域（60～150℃）および低温度域（0～20℃）での評価可能なプローブの作製（担当：北陸先端科学技術大学院大学）（要素課題 1-1 に対応）

酸化物系全固体電池の作動に想定される高温度（60～150℃）電池を長時間保持し、安定して測定が可能な高感度オペランド NMR プローブを開発する。NIB の寒冷環境下作動を想定した低温度（0～20℃）にも対応する。初年度にまずプロトタイプの NMR プローブの設計及び作製を行う。第 2 年度に当該プローブを用いた計測を行い、プローブ性能の検証を行う。最終年度には、第 2 年度の検証結果をプローブの設計にフィードバックし、オペランド NMR プローブの改良、更には温度面・感度面の性能向上を図ったプローブの新規作製を行う。

②酸化物系固体電解質を用いたオペランド NMR 計測用セルの作製（担当：北陸先端科学技術大学院大学）（要素課題 1-2 に対応）

電磁波透過材料（テフロン、樹脂等）を用いた加圧型全固体電池を設計開発する。NMR 信号に影響を及ぼさない非磁性金属を用いて構成された、外部からセルを加圧可能な電池を実現する。酸化物系電解質の中でもガーネット型結晶構造を有する $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) およびその類似化合物は、電極材料に Li 金属や炭素材料を用いた場合でもほとんど劣化せず安定して動作することが知られており、現在研究開発の主流となっている。本研究では LLZO 系バルク型固体電解質電池を中心に計測用セルを設計開発し、作製する。

③各種リチウム化合物および金属の分離検出手段の確立（担当：北陸先端科学技術大学院大学）（要素課題 2-1 に対応）

要素課題において説明した通り、測定電池の設置位置や角度により金属デンドライトの信号が金属対極と重複する。しかし測定条件を最適化することにより、リチウム金属板電極とリチウム金属デンドライトの信号を分離させることが可能であることが申請者のグループなどによって明らかにされている。本研究では、Li NMR 測定時の各種リチウム化合物および金属（正極、負極、電解質、金属デンドライト）の信号分離が可能な電池設置条件および NMR 測定方法を確立する。

④酸化物系全固体電池についての内部変化の観測および金属析出現象のリアルタイム検出の実現（担当：北陸先端科学技術大学院大学）（要素課題 2-2 に対応）

電池の充放電による電極および電解質の変化、および金属の局所的析出（偏析）、デンドライト析出について観測・分析することで、① デンドライト析出と短絡の関係の解明、② 電池劣化のメカニズム解明、に取り組む。①においては、デンドライトの発生と成長の様子、短絡までの電池内部のイオンの状態変化を明らかに、析出から短絡までの時間・容量的な裕度等についても調査・検討する。②では過充電および繰り返し充放電による電池の変化を観

測し、電極の構造変化やデンドライト発生と、電池の容量低下および失活についての関係を明らかにする。

⑤硫化物系全固体電池負極炭素、高容量 NIB 負極炭素における擬金属リチウム、ナトリウムクラスターの生成挙動の観測の実現（担当：北陸先端科学技術大学院大学）（要素課題 2-2 に対応）

細孔性炭素負極を利用した全固体電池において、既存の研究では類を見ない大型擬金属 Li クラスターが炭素内細孔部分に生成し、飛躍的な電池容量向上（ $\sim 750 \text{ mAh g}^{-1}$ ）につながる事が報告されている。また鑄型炭素と呼ばれる細孔性炭素材料から作製された炭素負極が 478 mAh g^{-1} という非常に高い Na 貯蔵容量（2021 年現在、世界最高容量）を示すことを、申請者を含むグループが 2021 年に報告している（研究代表者研究論文 5）。申請者が予備実験として高容量炭素負極の Na NMR による観測を行った結果、既存の炭素負極よりも内部細孔に含有される Na 擬金属クラスターのサイズが小さいことが示唆されている。これは高容量炭素の吸蔵機構が一般的な非晶質炭素とは異なる可能性を示している。本研究では通常の固体高分解能 NMR とオペランド NMR 測定、その他分析手法による解析を合わせ、炭素の新規な Li、Na 吸蔵機構、過充電や劣化時の金属析出挙動を明らかにする。また、全固体（リチウム）電池の構成を参照しながら、将来的な全固体ナトリウム電池の基本的設計について検討する。

⑥劣化および失活メカニズムについての考察（担当：北陸先端科学技術大学院大学）（要素課題 2-3 に対応）

バルク型全固体電池の劣化挙動には未だ不明点が多いが、充放電に伴う電極—電解質界面近傍の微視的な構造の変化が電池劣化の主要因であると推測されている。充放電に伴う電極活物質の膨張・収縮の繰り返しにより電極や電解質にクラックが生じ、リチウムの偏析が生じることにより、固体表面吸着・拡散など界面電荷移動に関与する素反応機構にも影響が生じると考えられる。このような界面構造変化は電極粒子の結晶構造変化をほとんど伴わず XRD などでは検出が困難である。よって本研究の NMR 計測を用いて仮説が正しいか検証し、実用化に向けて電池反応機構の改善すべき点と、具体的に求められる材料特性を明確化する。

⑦プロジェクトの総合的推進（担当：北陸先端科学技術大学院大学）

各要素課題に関する研究の進捗を管理し、本プロジェクトの最終目標達成を目指す。

2. 研究開始時に設定した研究目標の達成度

要素課題①に対応して、高温度域（60～150℃）および低温度域（0～20℃）での評価が可能な新規オペランドNMRプローブを作製し、動作させることに成功した。これにより電池のオペランド観測を装置面から可能とした。また②のオペランドNMR計測用専用セルの設計と改良を繰り返し、充放電しつつNMR測定が可能なセルを開発した。さらに③の課題についても達成した上で、電池を充放電しながらNMRを同時測定するオペランド計測を行い、予備的ながら電池の充電に伴う負極材料中のリチウムクラスター生成挙動を観測することができた。

この段階で研究代表者が旧所属（岡山大学）から転出することとなったため、令和4年度9月をもって当初受託研究契約は終了することとなった。令和4年10月に研究代表者が現在の所属に着任後、関係機関にて協議された結果、本研究について令和5年4月より1年間の新規受託研究契約を締結し継続することとなった。継続研究開始後に④、⑤の課題であるリチウム、ナトリウムの擬金属クラスター析出や過充電時の金属析出現象の観測に成功した。研究開始時に設定した研究目標はいずれも達成したが、通算での研究実施期間が6か月間短縮されたため、時間をかけたより詳細な状態観察実験は省略することとなった。研究成果については複数の学会等において発表を行ってきているが、論文発表等は今後の課題として本研究契約終了後に行うことになっ

た。

3. 委託業務における研究の方法及び成果

①高温領域および低温領域での評価可能なプローブの作製

電池の加圧が可能で、かつ温度変化測定が可能なオペランド測定専用NMRプローブの構造を検討、確定し、設計した。当該プローブについては、以下の1～11の条件を満たす仕様とした。

- 1 500 MHz超伝導磁石において用いたとき、標準で ^{31}P 核、 ^7Li 核、 ^{23}Na 核の観測が可能な周波数帯域を確保。
- 2 多核の静止固体NMR信号を取得可能。
- 3 プローブ先端部に直流電流印可が可能な端子を有する。さらにプローブ先端部に電流印可回路の端子と同時に電圧検出が可能な回路の端子を有する。
- 4 外径15mmφ×高さ20mmの円筒型試料管を測定できる検出コイルを有する。
- 5 測定温度の可変範囲は0℃～150℃。VTスタック方式の固体NMR温度可変測定用アタッチメントに接続可能。
- 6 RF回路は平衡共振器回路である。
- 7 使用部材は全て非磁性。
- 8 RF入力コネクタ、電流入力コネクタをプローブ下部にて電源ケーブルに接続可能。
- 9 電流印可がNMR測定信号に影響を与えない。

以上の条件は本研究目的を達成するために必要なプローブ性能であり、これらの課題を全て満たすプローブを設計、作製した。完成したNMRプローブ（図1）を岡山大学の固体NMR装置（日本電子（株）製）に令和4年3月に組み込み、正常に動作することを確認した。岡山大学にて本研究を実施している期間は、このプローブを用いて実験を行った。

その後、研究代表者の現所属先（北陸先端科学技術大学院大学）への異動により、当該プローブを用いた実験も現所属先にて継続することとなった。北陸先端大にも岡山大学と同じ共鳴周波数（500MHz）の固体対応NMR装置が設置されているためこの装置を用いて実験を行うことを試みたが、装置のメーカーが異なる（Bruker製）ため超伝導磁石の内部口径規格が異なり、そのままではプローブの導入および測定ができないことが判明した。そのため、北陸先端大での継続研究契約開始後にプローブのサイズ変更および本体との接続部品についての改修工事を行った。プローブの改修は令和5年8月に完了したため、その後改めて北陸先端大の装置での立ち上げ作業を行い、オペランドNMR測定可能とした。さらに、改修工事に伴いプローブ内の一部部品の交換および回路の改良等を実施し、岡山大学実施時に比較してさらに検出感度を向上させた。当該プローブを用いて、令和5年9月以降、研究期間終了までオペランドNMR実験を実施した。

②酸化物系固体電解質を用いたオペランド NMR 計測用セルの作製（担当：岡山大学）

LLZT系酸化物固体電解質を用いたオペランドNMR計測用セルを設計し、セルの外装部品について、岡山県内企業に作製を依頼した。完成したセル外装と各種電池部材を用い、NMR計測用セルを構築するとともに充放電が可能であるかどうかを確認した。

本研究当初に設計、作製したセルに、酸化物固体電解質、正極材料（コバルト酸リチウム）、リチウム金属対極を用いて評価用リチウムイオン電池を構築し、充放電試験を行ったが、ほとんど電池容量が得られず、電池が充放電しなかった。原因を検討した結果、セル内部の加圧が不足しているため内部の電池部材間に接触不良が生じ、導電パスが確保できなくなっていたものと考えられた。また、セル内部の外部大気からの密封についても設計改善が必要であると考えられた。よって、これらの問題を解決するためにさらに数度にわたってセルの設計改良および試作を繰り返した。その

結果、令和4年9月までの当初研究期間中に、改良された全固体電池において初期電位が得られることを確認した。さらに、予備的な充放電実験を行った結果、 70 mAhg^{-1} 以上の充放電容量を達成した。継続研究開始後に本セルについての作製工程改善をさらに進め、最終的には 150 mAhg^{-1} 以上のほぼ理論容量に匹敵するセルの作製に成功し、全く問題なくオペランド計測が行えるセルの作製法を確立した。



図 1 完成した NMR プローブ（NMR 信号検出部分）

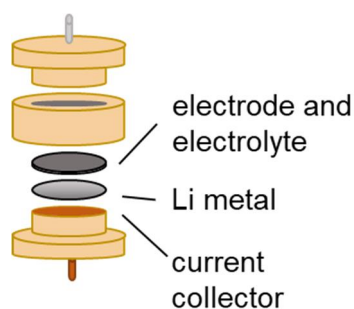


図 2 オペランド NMR 測定専用特殊セルの模式図

③各種リチウム化合物および金属の分離検出手段の確立（担当：岡山大学）

②にて作製したオペランドNMR計測用セルに各種リチウム化合物電極物質もしくはリチウム金属からなる擬似電池を作製し、NMR評価を行った。リチウム化合物とリチウム金属の位置、角度およびNMRスペクトルの関係を確認した。信号強度の問題は残るが、電池の電極面を外部磁場に垂直方向に設置することで、リチウム金属と析出デンドライトの信号が分離できることを確認し、各種リチウム化合物および金属の分離検出手段を確立した。

④酸化物系全固体電池についての内部変化の観測および金属析出現象のリアルタイム検出の実現

②において作製した専用セルを用いてオペランドNMR実験を行い、リチウム挿入、脱離にともなう電極内部状態の変化を検出できた。本研究により、オペランドNMRによる酸化物系全固体電池の観測を実際に実現し、今後のリアルタイム内部分析に適用可能であることを示すことに成功した。作製した酸化物系全固体電池のオペランドNMR測定および充放電試験により容量低下の一因が対極インジウム上で不可逆なLi-In合金の形成であることを示唆した。また、充放電後のセルのNMR観

測から、酸化物系全固体電池の正極層内もしくは正極/固体電解質界面にリチウム金属が析出することを明らかにした。

⑤硫化物系全固体電池負極炭素、高容量 NIB 負極炭素における擬金属リチウム、ナトリウムクラスターの生成挙動の観測の実現

酸化物系全固体電池のオペランドNMR測定用セルを応用することで、硫化物系全固体電池を試作した。硫化物系においては、酸化物系セルよりも内部加圧が重視されるため、より高い加圧が可能なセルを設計した。当該電池を用いて、炭素負極へのリチウム挿入過程を観測し、擬金属リチウムクラスターの生成挙動の観測に成功した。また、同様に改良されたセルを用いてNIBの実験を行い、擬金属ナトリウムクラスターの生成挙動の観測にも成功した。

⑥劣化および失活メカニズムについての考察

③～⑤によって得られた実験結果を基に、セルの劣化及び失活の原因となる電池の構造およびメカニズムについて考察を行った。酸化物系電池においては、過酷な充放電条件のオペランドNMR測定においてもリチウム金属は析出しておらず、また短絡も生じなかった。このことは本研究で作製した酸化物系全固体電池はイオン伝導性に優れており、リチウム金属が析出しにくいことを示している。実際に、充放電試験後の電池電解質断面を走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察したところ、電解質層は非常に密に詰まっており空隙が少ないことがわかった。比較のため、熱処理により電解質-電極界面に微小なクラックを作製したセルについての実験を行ったところ、リチウム金属の析出が観測された。この際、NMRスペクトルのピーク位置からリチウム金属の析出方向を区別することができ、電池内部の水平方向に多くのリチウム金属が堆積していることが示唆された。実際にSEM観察においても、電解質-電極界面付近に水平方向のクラックが観測されたことから、リチウムはこの空間に析出したものと考えられた。

4. 委託業務全体の成果

4. 1 計画時に想定していなかった成果（副次的成果）や、目標を超える成果

本手法の検出感度については、当初目的を十分に満たすレベルを達成することができた。電極大面積化により従来のオペランドNMRに比較して2倍以上の信号強度を実現し、1回のスペクトル取得あたりの積算時間を1/4以下に短縮した。さらに、継続研究時のプローブの内部構造改良により検出感度を向上させることができた。

また、測定セルの設計改良の過程でセル電極形状を円形に変更したことにより、NMR測定用セルにおいて、より均一な電極加圧と安定した充放電を実現した。

4. 2 研究課題の発展性（間接的成果を含む）

本研究により、次世代電池のオペランド NMR 測定を実現することに成功した。研究期間短縮という時間的な制約により基本的なセルの評価までで実験が終了しており、様々な開発中次世代電池への応用はこれからであるため、今後はこの手法を本格的に活用し、研究途上の最新の固体電解質や電極物質を用いた次世代電池においてデンドライト等の析出挙動の詳細を観測し、電池の劣化メカニズム解析への適用を速やかに進める。全固体電池やナトリウム電池だけでなく幅広い各種二次電池・電気化学デバイスへの本技術の適用の可能性を視野に検討を進める。例えばリチウム系では全固体電池以外にリチウム硫黄電池やリチウム空気電池などの解析にも活用できる。ナトリウム系では今後開発が進むと考えられるナトリウム全固体電池の分析への利用も期待できる。本研究では ^7Li 、 ^{23}Na 核について研究対象としたが、 ^{19}F や ^{31}P 核などの NMR 解析への展開によりフッ化物系電池やフルオロリン酸塩の挙動解析などへの応用も検討でき、電気二重層キャパシタの解析への活用も考えられる。将来的には、リチウム、ナトリウム、お

よびそれ以外の NMR 測定対象原子を使用する幅広い電池について安全性評価や劣化解析を行える技術として、関連する学術・産業分野の発展に幅広く寄与し得ると考えられる。

また、本研究期間内に間接的成果として複数の研究協力が生まれている。他大学の無機材料研究グループや電池研究グループ、大手国内化学系企業で開発されている新規電池電極物質や部材を用いたリチウム系電池について、本研究で開発された高感度セルを用いたオペランド NMR による分析を行うことでそれぞれ同意しており、既に一部で共同研究を開始している。また、本オペランド NMR で観測するクラスターの挙動やイオンの拡散挙動を多角的に検証するため、国内ミュオン実験グループや中性子散乱など放射光施設を用いた分析と今後協力していくこととなった。本研究課題は NMR に絞ったものであったが、飛躍的なオペランド NMR 測定技術の向上がもたらされたことから、今後の他の分析手段との相乗効果が期待できることとなった。

4. 3 研究成果の発表・発信に関する活動

得られた成果を研究期間中に関連学会にて発表した。研究中断期間があったため、研究期間終盤での成果については年度中の発表が間に合わなかったことから、翌年度以降の発表を予定している（現時点で日程確定の発表予定も含めて16件）。特に電池系学会において未発表であるため、2024年度以降の発表を予定している。また論文についても、今後必要な追加実験（再現性確認等）を行い、投稿していく。論文成果公開時にはこれまでも行っていたように適宜プレスリリースを行い、成果のアピールと当該技術の国内電池開発への浸透に努める。

5. プロジェクトの総合的推進

5. 1 研究実施体制とマネジメント

各要素課題に関する研究の進捗を管理し、順調な研究の進展のために、各課題の調整および問題点の解決をはかった。

5. 2 経費の効率的執行

研究実施段階において、新規材料を取り扱うにあたり新たなグローブボックス設備が必要となった。新規購入では高額な経費が必要となるため、研究代表機関（岡山大学）が所有しているが使用されていなかった既存のグローブボックスを補修し、本研究に用いることで、経費の削減および効率的な執行に努めた。また北陸先端大への異動後は新たなNMR装置での実験が必要になったことから、当初予定していた令和5年度の改良型新規オペランドプローブの作製を中止し、かわりに令和3年度に導入した当初のオペランドプローブを改良することで対応した。結果的に、追加の費用をかけずに当初のプローブの検出感度を改善することができ、研究目的を達成することができた。

6. まとめ、今後の予定

酸化物系、硫化物系全固体電池のオペランドNMR計測に成功し、電池の充電に伴うリチウムの状態変化の観測から全固体電池の劣化挙動や過充電による状態変化について知見を得ることができた。今後は4. 2節においても述べた通り最新の電池への本手法適用によるメカニズム解明を進め実用化に貢献するほか、リチウム、ナトリウム、およびそれ以外のNMR測定対象原子を使用する幅広い電池について安全性評価や劣化解析を行える技術として本手法をさらに発展させていく。

7. 研究発表、知的財産権等の状況

(1) 研究発表等の状況

種別	件数
学術論文	該当なし
学会発表	16件
展示・講演	5件
雑誌・図書	該当なし
プレス	該当なし
その他	該当なし

(2) 知的財産権等の状況

該当なし

(3) その他特記事項

該当なし