

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 6 月 25 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H02033

研究課題名（和文）同位体交換SIMS法による全固体電池材料の拡散機構の解明とオペランド測定への展開

研究課題名（英文）Study on diffusion mechanism of all-solid-state battery materials by using isotope exchange SIMS analysis and application to operando measurements

研究代表者

桑田 直明（KUWATA, Naoaki）

国立研究開発法人物質・材料研究機構・エネルギー・環境材料研究センター・主幹研究員

研究者番号：00396459

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、二次イオン質量分析法（SIMS）を電池材料の拡散機構を解明するための技術として利用し、Li移動を可視化することを目指した。同位体交換SIMSのモデル材料として、ペロブスカイト型LLTO多結晶を用いた。低温でリチウム拡散を凍結し、SIMS測定を行うことで、粒界部分で同位体濃度が大きく変化する様子を観察した。リチウム拡散の解析から、結晶粒子内の拡散係数と比較して粒界では5桁も拡散係数が小さくなっていることが明らかになった。さらに、オペランドSIMSにより固体電池正極のリチウム分布の変化がリアルタイムに観測できることが実証された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究を実施することにより、電池材料におけるリチウムイオンの動きを可視化するための新しい手法を確立することができた。SIMSを用いた拡散解析手法は、固体電解質だけでなく、今後は正極・負極活物質や界面にも適用することができ、電池材料研究への貢献は大きい。また、SIMSによるリチウム拡散の解析は国内外を通して初めて得られたオリジナルな研究であり、学術的にも重要である。本研究を活用し、リチウム拡散をマクロな電池特性につなげることで、固体電池の性能向上に貢献できるだろう。

研究成果の概要（英文）：Secondary ion mass spectrometry (SIMS) was used as a technique to elucidate the diffusion mechanism of battery materials and to visualize lithium diffusion. Perovskite-type LLTO polycrystals were used as model materials for isotope exchange SIMS. By quenching the lithium diffusion at low temperatures and performing SIMS measurements, we observed a significant change in isotope concentration at grain boundary portions. Analysis of lithium diffusion revealed that the diffusion coefficient was five orders of magnitude smaller at the grain boundaries compared to the diffusion coefficient within the crystal grains. Furthermore, it was demonstrated that changes in lithium distribution in solid battery cathodes can be observed in real time by operando SIMS.

研究分野：物理化学

キーワード：拡散係数 同位体 オペランド SIMS 固体電池 活物質 粒界 ダイナミクス

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 様式 C-19、F-19-1 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

研究開発当初、次世代自動車用電源として、液体電解質の性能限界を超える高速充放電が可能な全固体電池への期待が急速に高まっていた。そのため、性能向上や大型電池の構築に向けたリチウムイオンの拡散を解析するための技術開発が望まれている。

図1に、典型的な全固体電池の模式図を示す。正極活物質と固体電解質が複合化されており、電池が動作する際に、 $\text{Li}^+$ イオンと電子が内部を移動する。内部では①バルク拡散（正極）、②界面交換、③相境界移動、④粒界拡散、⑤電子伝導、⑥バルク拡散（電解質）などが同時に生じる。これらのうち、最も遅い過程を特定して改善する必要がある。通常の電気化学測定では外部電流のみが得られるため、拡散過程を解明することは非常に困難である。

一方、二次イオン質量分析法 (SIMS) は、 $\text{Li}$ を検出できる実験手法であり、さらに同位体 ( $^6\text{Li}$ と $^7\text{Li}$ )を区別できるという特徴を持つものの、電池材料への適用はほとんどされていなかった。そこで、SIMSを固体電池材料の拡散機構を解明するための技術として利用し、さらに動作中の全固体電池の $\text{Li}$ 移動を可視化することを目指した研究計画を提案した。

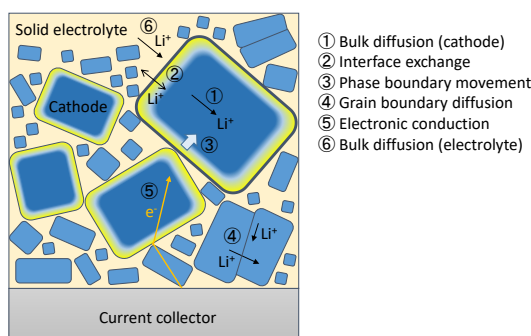


図1. 全固体電池の正極側の模式図。多段階の拡散・交換過程が含まれる。

### 2. 研究の目的

全固体電池は従来のリチウムイオン電池に使用されていた有機電解液を固体電解質にすることで、より安全で、高いエネルギー密度の実現を目指した次世代蓄電池である。その内部では、固体電解質内の粒子同士の界面（粒界）で生じるリチウムイオン移動の抵抗が問題として挙げられる。この抵抗は充放電速度の低下や利用可能なエネルギー密度の低下につながる。これまではイオン移動速度を平均情報として得る手法しかなかった。そこで本研究では、粒界を特定し、かつ定量的にイオン移動の速さを評価する実験方法を開発することを目的とした。

さらに、動作中の全固体電池におけるリチウムイオンの分布や、界面生成物の解析を行うため、オペラント SIMS 法の装置開発を行った。

### 3. 研究の方法

二次イオン質量分析法 (SIMS) を用いて、固体電解質内の粒界におけるイオン移動（拡散）を可視化・定量化した。リチウムの安定同位体には $^7\text{Li}$ （質量数 7, 天然存在比 92%）と $^6\text{Li}$ （質量数 6, 天然存在比 8%）があり、試料端からイオン交換により $^6\text{Li}$ を導入することで、試料内に同位体分布を作製した。従来の技術では固体電解質内を高速に移動する $^6\text{Li}$ の分布を可視化することは困難であったが、冷却しながら測定するクライオ SIMS を用いることで $^6\text{Li}$ の分布の精密な測定が可能になり、粒界を移動するリチウムイオンを可視化することができた。

オペラント SIMS の開発では、電流導入端子を備えたトップマウント SIMS ホルダーを作製し、SIMS 装置外部から温度制御用の熱電対端子を電流導入端子に切り替え、充放電装置を接続するように改良した。固体電池試料はイオンビーム加工により平滑面を出し、大気非暴露で SIMS 装置に導入した。

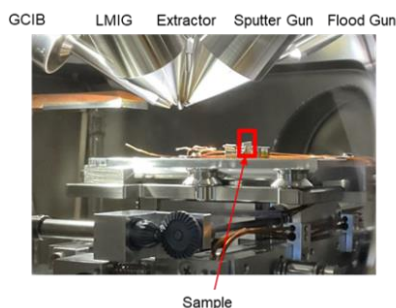


図2. 全固体電池のオペラント SIMS 測定のセットアップ。

#### 4. 研究成果

##### (1) 同位体交換 SIMS 法による固体電解質の粒界拡散係数の定量化

同位体交換 SIMS のモデル材料として、高速イオン伝導体であるペロブスカイト型構造の  $\text{La}_{0.57}\text{Li}_{0.29}\text{TiO}_3$  (LLTO) 多結晶を用いた。LLTO 試料の端に  $^6\text{Li}$  同位体をイオン交換により導入し、 $^6\text{Li}$  が全体に拡散する様子をクライオ SIMS 法により可視化した。同位体分布の測定には飛行時間型二次イオン質量分析 (TOF-SIMS) 装置を使用した。図 3 にクライオ SIMS 測定の結果を示す。粒内では同位体濃度が均一であるのに対し、粒界部分で  $^6\text{Li}$  同位体濃度が大きく変化している。この実験結果は、粒界部分で拡散係数が小さくなっていることを示している。つまり、イオン移動のボトルネック部分は粒界にあることが実証された。リチウム拡散の定量的な解析から、結晶粒子内の拡散係数と比較して粒界では 5 桁も拡散係数が小さくなっていることが明らかになった。

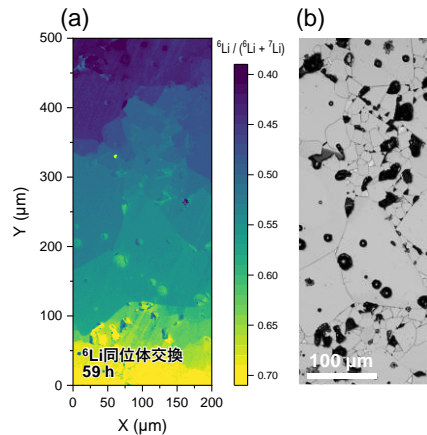


図 3 (a) 同位体交換を行った LLTO 試料のクライオ SIMS 像。全体の Li 濃度 ( $^6\text{Li} + ^7\text{Li}$ ) に対する  $^6\text{Li}$  濃度比をカラーマップで示している。(b) 同じ場所のレーザー顕微鏡像。粒子と粒界が存在しており、粒界を確認することができる。

さらに、LLTO におけるイオン移動をモデル化するために、多結晶内における数理モデルを検討した。多結晶に対する数理モデルとして、単純な正方形の粒子と粒界で構成される Brick layer モデルが知られている。粒界拡散が遅い LLTO では、長い距離を粒界に沿って移動するよりも、バルクを經由して粒界を短く横断する移動が主なイオン移動経路となるため、上記のような単純な構造を仮定した数理モデルで近似でき、実効的な拡散係数を再現できることが分かった。

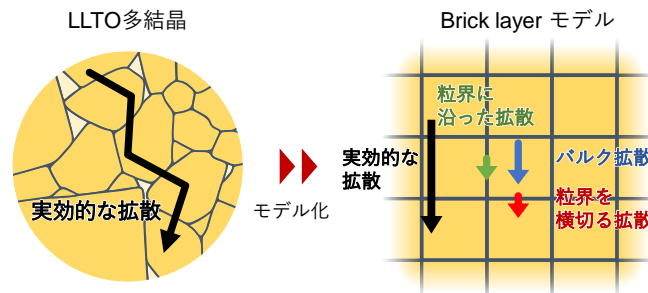


図 4. LLTO 多結晶におけるイオン移動経路のモデル。

図 5 は、種々の手法で測定された LLTO の拡散係数を比較したものである。イオン伝導度測定から Nernst-Einstein 式により伝導度拡散係数を得ることができ、それぞれ粒内 ( $D_{\alpha, \text{bulk}}$ ) およびトータル ( $D_{\text{g, total}}$ ) の値を示す。また、パルス磁場勾配 NMR ( $D_{\text{NMR, bulk}}$ ) の値も示す。SIMS で得られた同位体トレーサーを用いた拡散係数は、有効拡散係数 ( $D_{\text{eff}}$ ) で示している。バルクの拡散係数に関しては、伝導度測定と PFG-NMR 測定による値はよく一致した。電場によるイオンの移動は、ポテンシャル勾配がないときの自己拡散とよく対応することが分かる。一方、粒界を含む全伝導度は有効拡散係数と値が異なることが分かる。粒界拡散係数では  $\text{Li}^+$  イオン間の協調運動が大きいことを示唆した実験結果である。

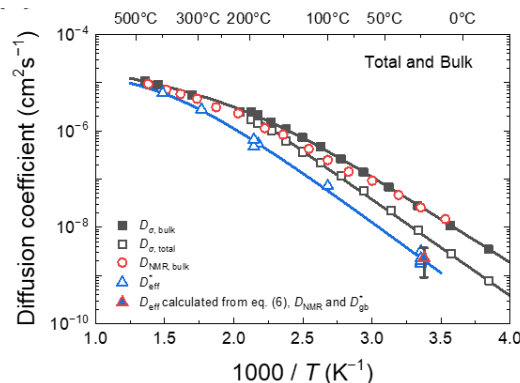


図5 LLTOの拡散係数の温度依存性。それぞれ、伝導度拡散係数 ( $D_o$ )、パルス磁場勾配 NMR 拡散係数、( $D_{\text{NMR}}$ )、同位体の有効拡散係数 ( $D_{\text{eff}}$ ) と粒界拡散係数 ( $D_{\text{gb}}^*$ ) を示す。

## (2) オペランド SIMS 測定手法の開発と固体電池への応用

オペランド SIMS 測定を実現するため、電流端子を備えたトップマウント SIMS ホルダーを導入した。全固体電池は室温動作型の酸化物型全固体電池を用いた。固体電池はイオンミリングもしくは、収束イオンビーム加工により断面を出し、大気に暴露せず TOF-SIMS 装置に導入した。正極活物質として、Li 遷移金属酸化物 (Li-Co-P-O 系や、Li-Co-Ni-O 系) を用い、充放電により変化する Li 量もしくは遷移金属を観測することを目的とした。

全固体電池を SIMS 装置内で図2のような状況で充放電したところ、装置外と同様に充放電できることが確認された。SIMS 観測のため、一次イオンビームやフラッドガンを照射しながら充放電を行うことも可能であった。正極に含まれる  $^7\text{Li}$  と  $^6\text{Li}$  はどちらも充電によって強度が減少していき、電気化学的な Li 脱離が SIMS によっても観測できることが実証された。さらに、放電させていくと  $^7\text{Li}$  と  $^6\text{Li}$  の強度は可逆的に増加し、動作中の Li 量の変化をとらえることに成功した。SIMS では、荷電粒子の一次イオン ( $\text{Bi}^+$ ) を打ち込みながら観測を行うため、これが電池表面を損傷して可逆的な動作が起こらない可能性が危惧されたが、一次イオンの加速電圧・電流などの条件を調整することで可逆的に観測することが可能となった。

予想外の観測結果としては、リチウムイオンの強度変化に加えて、Co や Ni の強度も大きく変化することが確認された。この結果は、Li 脱離に伴い  $\text{Co}^{3+/4+}$  などの酸化還元が起こり、それがイオン化効率に大きく影響することで強度が変化することを示唆している。多結晶の正極活物質では、粒形の違いや電解質との接触面積がそれぞれ異なる。そのため、充電の進行具合も粒子ごとに異なり、それらを電池の動作中にオペランドで解析する手法として活用できる可能性がある。

以上の研究成果は、国内外を通して初めて得られたオリジナルな研究であり、成果の一部は *J. Mater. Chem. A* 誌や *Chem. Mater* 誌などの国際紙に掲載された。今後の展開としては、同位体拡散に関しては、同位体トレーサー拡散とパルス磁場勾配 NMR、緩和時間、中性子準弾性散乱、ミュオンなどの異なる時間スケールでの実験を組み合わせることで、マイクロからマクロへの拡散機構の解明につながる。局所的なリチウムの高速拡散をマクロな電池特性につなげるための、ボトルネックの特定と改善方法の提案に有効である。オペランド SIMS 測定に関しては、活物質粒子のサイズ効果や界面拡散の検証、混合方法、さらには界面修飾の確認にも利用できるだろう。さらに、同位体交換と組み合わせることで、バルク拡散測定をその場で行うことも可能になると期待される。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計11件（うち査読付論文 10件 / うち国際共著 1件 / うちオープンアクセス 7件）

1. 著者名 Kuwata Naoaki, Matsuda Yasutaka, Okawa Tatsunori, Hasegawa Gen, Kamishima Osamu, Kawamura Junichi	4. 巻 380
2. 論文標題 Ion dynamics of the LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> cathode in thin-film solid-state batteries revealed by in situ Raman spectroscopy	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Solid State Ionics	6. 最初と最後の頁 115925 ~ 115925
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ssi.2022.115925	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 Masuda Naoya, Kobayashi Kiyoshi, Utsuno Futoshi, Uchikoshi Tetsuo, Kuwata Naoaki	4. 巻 126
2. 論文標題 Effects of Halogen and Sulfur Mixing on Lithium-Ion Conductivity in Li <sub>7-x-y</sub> (PS <sub>4</sub> )(S <sub>2-x-y</sub> Cl <sub>x</sub> Bry) Argyrodite and the Mechanism for Enhanced Lithium Conduction	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 14067 ~ 14074
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.2c03780	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 Ugata Yosuke, Hasegawa Gen, Kuwata Naoaki, Ueno Kazuhide, Watanabe Masayoshi, Dokko Kaoru	4. 巻 126
2. 論文標題 Temperature Dependency of Ion Transport in Highly Concentrated Li Salt/Sulfolane Electrolyte Solutions	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 19084 ~ 19090
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.2c06699	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 Motohashi Kota, Matsukawa Yosuke, Nakamura Takashi, Kimura Yuta, Kuwata Naoaki, Uchimoto Yoshiharu, Amezawa Koji	4. 巻 12
2. 論文標題 Fast fluoride ion conduction of NH <sub>4</sub> (Mg <sub>1-x</sub> Li <sub>x</sub> )F <sub>3-x</sub> and (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (Mg <sub>1-x</sub> Li <sub>x</sub> )F <sub>4-x</sub> assisted by molecular cations	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 5955
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-022-09835-0	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 HASEGAWA Gen, KUWATA Naoaki	4. 巻 90
2. 論文標題 Lithium Diffusion Analysis in All-Solid-State Battery Materials	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Denki Kagaku	6. 最初と最後の頁 346 ~ 350
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5796/denkikagaku.22-fe0034	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 Hatakeyama-Sato Kan, Umeki Momoka, Adachi Hiroki, Kuwata Naoaki, Hasegawa Gen, Oyaizu Kenichi	4. 巻 8
2. 論文標題 Exploration of organic superionic glassy conductors by process and materials informatics with lossless graph database	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 npj Computational Materials	6. 最初と最後の頁 170
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41524-022-00853-0	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 Hasegawa Gen, Kuwata Naoaki, Tanaka Yoshinori, Miyazaki Takamichi, Ishigaki Norikazu, Takada Kazunori, Kawamura Junichi	4. 巻 23
2. 論文標題 Tracer diffusion coefficients of Li <sup>+</sup> ions in c-axis oriented Li <sub>x</sub> CoO <sub>2</sub> thin films measured by secondary ion mass spectrometry	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 2438 ~ 2448
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0cp04598e	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 KIMURA Yuta, FUNAYAMA Keita, FAKKAO Mahunnop, NAKAMURA Takashi, KUWATA Naoaki, KAWADA Tatsuya, KAWAMURA Junichi, AMEZAWA Koji	4. 巻 89
2. 論文標題 Experimental Evaluation of Influence of Stress on Li Chemical Potential and Phase Equilibrium in Two-phase Battery Electrode Materials	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Electrochemistry	6. 最初と最後の頁 355 ~ 362
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.5796/electrochemistry.21-00033	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 Hasegawa Gen, Kuwata Naoaki, Ohnishi Tsuyoshi, Takada Kazunori	4. 巻 12
2. 論文標題 Visualization and evaluation of lithium diffusion at grain boundaries in Li <sub>0.29</sub> La <sub>0.57</sub> Ti <sub>03</sub> solid electrolytes using secondary ion mass spectrometry	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Journal of Materials Chemistry A	6. 最初と最後の頁 731 ~ 738
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d3ta05012b	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 Hasegawa Gen, Kuwata Naoaki, Hashi Kenjiro, Tanaka Yoshinori, Takada Kazunori	4. 巻 35
2. 論文標題 Lithium-Ion Diffusion in Perovskite-Type Solid Electrolyte Lithium Lanthanum Titanate Revealed by Pulsed-Field Gradient Nuclear Magnetic Resonance	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials	6. 最初と最後の頁 3815 ~ 3824
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.chemmater.2c03340	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 Darminto Brigita, Rees Gregory J., Cattermull John, Hashi Kenjiro, Diaz Lopez Maria, Kuwata Naoaki, Turrell Stephen J., Milan Emily, Chart Yvonne, Di Mino Camilla, Jeong Lee Hyeon, Goodwin Andrew L., Pasta Mauro	4. 巻 62
2. 論文標題 On the Origin of the Non Arrhenius Na <sup>+</sup> ion Conductivity in Na <sub>3</sub> OBr	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	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) 10.1002/anie.202314444	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 該当する

〔学会発表〕 計12件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 桑田 直明, 長谷川 源, 端 健二郎, 田中 喜典, 高田 和典
2. 発表標題 パルス磁場勾配NMR法によるペロブスカイト型固体電解質Li <sub>0.29</sub> La <sub>0.57</sub> Ti <sub>03</sub> におけるLiイオン拡散測定
3. 学会等名 第63回電池討論会
4. 発表年 2022年



1. 発表者名 長谷川 源, 桑田 直明
2. 発表標題 二次イオン質量分析法を用いたLi <sub>0.29</sub> La <sub>0.57</sub> Ti <sub>03</sub> 固体電解質における粒界拡散の可視化と定量評価
3. 学会等名 第48回固体イオニクス討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 桑田 直明, 長谷川 源, 藤原靖幸, 射場 英紀
2. 発表標題 PFG-NMRによる固体電解質ニオブ酸ランタンリチウム単結晶の拡散係数測定
3. 学会等名 第48回 固体イオニクス討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 長谷川 佑介, 桑田 直明, 長谷川 源, 松井 広志
2. 発表標題 K <sub>3</sub> H(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> の前駆現象におけるプロトンの状態
3. 学会等名 第48回固体イオニクス討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 桑田 直明, 長谷川 源, 荒 宏子
2. 発表標題 Lithium-Ion Diffusion in Solid Electrolytes Revealed by PFG-NMR and TOF-SIMS
3. 学会等名 MRM2021 (Materials Research Meeting 2021) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年



1. 発表者名 桑田 直明, 長谷川 源.
2. 発表標題 Direct Observation of Lithium Diffusion in Insertion Electrodes by Isotope Exchange and Secondary Ion Mass Spectrometry
3. 学会等名 45th International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites (ICACC2021) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 桑田 直明
2. 発表標題 二次イオン質量分析法で計測するリチウムイオン電池材料のリチウム拡散
3. 学会等名 電気化学会北海道支部 学術講演会, 2021 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 長谷川 源, 荒 宏子, 桑田 直明.
2. 発表標題 多結晶Li <sub>0.29</sub> La <sub>0.57</sub> TiO <sub>3</sub> における粒界と粒内のLi拡散測定
3. 学会等名 第47回固体イオニクス討論会, 2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 桑田 直明, 長谷川 源, 端 健二郎
2. 発表標題 高温PFG-NMRによる固体電解質Li <sub>0.29</sub> La <sub>0.57</sub> TiO <sub>3</sub> のリチウム拡散係数測定
3. 学会等名 第47回固体イオニクス討論会, 2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 長谷川 源, 桑田 直明
2. 発表標題 リチウム同位体拡散イメージングによる固体電解質内のバルク・粒界拡散の解析
3. 学会等名 第64回電池討論会, 2023
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 桑田 直明, 長谷川 源, 端 健二郎, 藤原靖幸, 射場英紀
2. 発表標題 高温PFG-NMRによるニオブ酸ランタンリチウム単結晶の拡散係数測定
3. 学会等名 日本物理学会 第78回年次大会, 2023
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 長谷川 源, 桑田 直明
2. 発表標題 SIMSを用いたLi <sub>0.29</sub> La <sub>0.57</sub> TiO <sub>3</sub> 多結晶における 粒界でのリチウム拡散の可視化と評価
3. 学会等名 日本物理学会 第78回年次大会, 2023
4. 発表年 2023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
---------	---------