

MERIT 長期海外派遣報告書

工学系研究科・応用化学専攻・宮山研究室

博士 2 年 越川 裕幸

1、概要

2016 年 6 月 2 日～7 月 16 日にかけて、ドイツ・ウルム大学にある Timo Jacob 教授の研究室に滞在し、ラマン分光法を用いた電解液中リチウムイオン濃度分布のその場分析を行った。

2、研究・渡航背景

リチウム金属は、既存のリチウムイオン電池の負極に用いられている炭素材料の約 10 倍の放電容量を有していることから、次世代型電池の負極材料候補として大きな注目を集めている。リチウム金属電極を用いた電池の特性は、(1) イオン伝導度などのバルク電解液特性、(2) 金属リチウムと電解液との反応により界面に形成される化合物層の特性、から議論されることが多かった。そしてそれらの特性をもとに様々な電解液や添加物の探索が行われてきたが、現在に至るまで次世代電池としての実用化に堪える十分な特性を示すものは得られていない。一方で、電極近傍でのダイナミックなりチウムイオン輸送現象は電池特性を大きく左右するにも関わらず、十分に研究されていないのが現状である。そこで私は、①電極近傍における電解液中リチウムイオンの存在状態（配位環境）やその濃度分布について調査し、②その知見に基づいた新規電池材料設計を行うこと、を目的に据え研究を行っている。

文献調査を通じて金属電析の基礎研究を行っている今回の派遣先に興味を持っていたことに加え、現在の研究実施場所である物質・材料研究機構において指導いただいている魚崎浩平フェローが Timo Jacob 教授とお知り合いであったことから、魚崎先生に私をご紹介いただく形で今回の長期海外派遣が実現した。

3、現地での研究内容

本派遣においては、上述の目標①を達成するための評価系確立を目的とした。配位環境に関する情報、濃度分布を得るために必要な高い空間分解能が得られることから、共焦点ラマン分光法を分析手法として採用した。滞在中は、Scientific staff（日本の准教授クラスに相当すると思われる）の Attila Farkas 先生に主に指導していただいた。

先述の通り派遣先には、リチウムなどの金属イオンの電析を研究しているグループがあり、特に走査型トンネル顕微鏡と電気化学を組み合わせたその場解析を得意としていた。今回私が使用する共焦点ラマン分光装置についても、その装置用の自家製電気化学セルを保有していた。しかし派遣前のメールでのやり取りより、私の提案する実験系でのラマン測定経験はないとのことであった。メールで可能な調整は事前に済ませたが、現地で実験して初めて分かる問題もあり、まず自家製電気化学セルの改良を行う必要があった。精密加工は大学構内にある試作工場に依頼し、部品の取り付けなど臨機応変に対応可能なものはラボ内にある工作部屋で行った。

セルの改良後、本目的である共焦点ラマン分光装置を用いた実験へと移った。装置の使い方も含め測定は、博士課程学生の Sebastian Horvat さんと共に行った。電極近傍でのリチウムイオン濃度分布を調

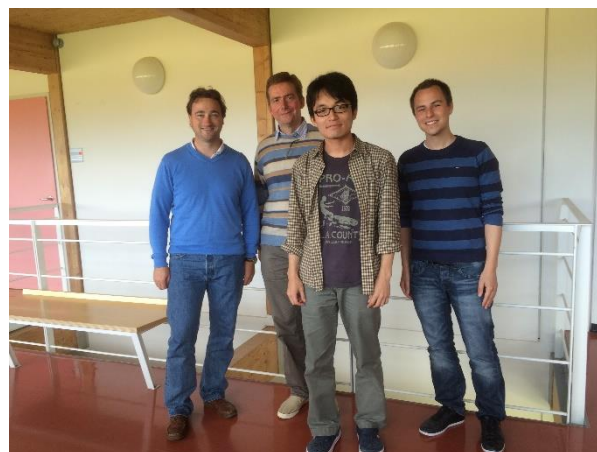
査するためには、電極／電解液界面の位置を正確に決定した上で、そこを基準にレーザーの焦点位置を走査する必要がある。位置決定に関する既報はあったが異なる実験系での知見であったため、Attila とのディスカッションを通して考え出した評価系で電極表面位置の決定を行った。ラマン測定の精度や大量のデータの解釈についても Attila や Sebastian から有益な助言を数多くいただいた。おかげで定性的には予期していた通りのリチウムイオン濃度変化を観測することができ、実験系が機能していることが確認できた。一方で定量的に信頼に足るデータを得るには、測定時間・電流密度などの諸条件のさらなる検討が必要であるとの認識に至った。本留学で得た知見をもとに、引き続き彼らと連絡をとりながら、現在日本でこの研究を継続している。

今回の留学を通じ、その場で簡易に実現可能な実験系を構築する能力、電気化学データのみから起きている現象を推測する能力、ラマンおよび関連の顕微分光法に関する知識・知見、について学ぶものが非常に多かった。普段の研究では、良い活性を示す材料をつくるという目標に向けて電気化学・諸分析法を単なる手段として使いがちであり、博士課程の間に根本的なサイエンスに対する感覚ももっと養っておくべきだと感じていた。この点も今回の基礎電気化学の研究室を選んだ理由の一つであり、総じて非常に有意義な留学であった。

4、ドイツでの生活

ドイツ南部にあるウルムという街は、ミュンヘンから西に電車で1時間ほどの距離にあり、ドナウ川が東西に流れる緑豊かな場所である。アインシュタインの出生地であり、ウルム大学のある街北部の丘陵地域には Wissenschaftsstadt (科学の街) という名前まで付いている。滞在した研究室には総勢 50 人近くが在籍していたが、メンバーの誕生日や学位論文提出といったおめでたいイベントの際には、毎回大勢のメンバーがパーティー部屋に集まり持参したケーキなどを振る舞っていた。一方でドイツでは、個人や家族の時間も尊重されており、研究室での勤務スタイルはもちろんのこと、学食は夕食の提供を行っておらず、街中のスーパー・洋服屋・雑貨店など多くのお店は日曜終日閉まっていた。

進路について。ドイツでは修士課程と博士課程が日本と同様分かれているが、今回の研究室がある学部では半分以上の学生は博士に進学しているという。就学中には、学内にある企業研究所 (ダイムラー、シーメンスなど) でインターンないし共同研究を行うこともできる。博士号所得後の進路として、そのまま



お世話になった研究室の人達と
(左から Timo Jacob 教授、Attila Farkas 先生、私、Sebastian Horvat さん)



世界一高い教会であるウルム大聖堂頂上
(162m) から望むウルムの街並

その企業へ就職という事例もあり、産学連携が非常に進んでいる。また博士課程の学生は、研究室配属前の学部生の指導も行わなければならない、毎週一日相当の時間を割いているらしい。博士学生といえども研究室内外で多用な仕事を求められるため、よりタフな博士号所得者が生み出されていると思われる。

謝辞

私の受け入れを快諾し現地で研究・生活の両面で支えてくださった **Timo Jacob** 教授・**Attila Farakas** 先生・**Sebastian Horvat** 氏をはじめとする研究室の皆さま、**Timo Jacob** 教授に私をご紹介いただいた物質・材料研究機構の魚崎浩平教授、本海外派遣を承諾し数々の有益なご助言をいただいた橋本和仁教授・宮山勝教授・田中雅明教授をはじめとする東京大学の先生方、そしてこのような貴重な機会を与えてくださった **MERIT** プログラム、にこの場をお借りし深く感謝の意を表します。