

MERIT 長期海外派遣 活動報告書

工学系研究科 化学システム工学専攻
山田・大久保研究室
博士課程 2年
大山剛輔

2014年7月9日~9月22日における約二か月半の間、イギリスのケンブリッジに滞在し、ケンブリッジ大学化学科 Clare Grey 教授指導の下、研究を行った。滞在中は主に、固体核磁気共鳴法を用いた新規ナトリウムイオン電池正極材料の電極反応中の局所構造解析を行った。

滞在したケンブリッジは、ロンドンから電車で約1時間のイギリス東部ケンブリッジ州にある大学都市である。ケンブリッジ大学はニュートン、ダーウィン、ホーキング、ケインズ等、数々の著名人を輩出し、世界最多のノーベル賞受賞者数を誇るなど、世界有数の大学である(Fig. 1)。また、修業年数やカレッジ制、大学への進学率、入試制度、研究室の運営体制等挙げていけばきりのないほど、日本とは教育制度が異なることがわかった。昼、夕食時の雑談程度に過ぎないが、こういった話題に関する議論を交わすことは非常に面白く、日本の教育・研究制度のメリット、デメリットの双方を客観的に見つめ直すいい機会になったと感じている。

受入先である Grey 研究室は、特に固体核磁気共鳴法(ss-NMR)や X 線全散乱法等を用いた固体化学分野の大家であり、二次電池、電気化学キャパシタ、燃料電池等、幅広い分野に渡って顕著な業績を上げている。国際色豊かな研究室のメンバー各々が高いモチベーションを持って自らの研究に邁進し、活発に議論を交わしていたことが印象的であった。また、研究室内のゼミだけでなく、定期的に勉強会やワークショップが開催され、バックグラウンドの違う同世代の研究者達と積極的な議論ができたことも非常に勉強になった。



Fig. 1 King's college: One of the 31 colleges under the University of Cambridge.

研究課題名：固体核磁気共鳴による新規ナトリウムイオン電池正極材料の反応機構解析

リチウムイオン電池は、従来の二次電池の中で最も高いエネルギー密度を持つ一方で、必須資源であるリチウムは、急速な需要の拡大による価格の高騰が予測され、ボリビア等の政情

不安定な南米地域に偏在していることから、安定的な原材料確保にも問題がある。一方、ナトリウムは、海水に含まれる主要なイオンであり資源的制約を受けないことから、ナトリウムイオン電池が近年非常に注目を集めているが、エネルギー密度、電圧いずれの面においてもリチウムイオン電池と競合するレベルには到達していない。このような状況を鑑み、安価で高い性能を持った新規ナトリウムイオン電池正極材料の開発に取り組んできた。研究室において、安価な鉄を中心遷移金属とする *alluaudite* 型硫酸鉄ナトリウムが発見され、大型用途向けにも用いられている LiFePO_4 を凌駕する高い電圧を発揮することを明らかにした。¹

そこで、本長期海外派遣において、硫酸鉄ナトリウムの充放電反応に伴う局所構造の変化を固体核磁気装置(Fig. 2)によって明らかにすることを目標とした。派遣後すぐに学生間での研究内容に関する討論の場を設けていただいたこともあり、順調に研究を開始することができた。ほとんどの実験は主に私、ポストクの Oliver Pecher 博士、博士学生の Kent Griffith さんの三人で取り組んだ。彼らは自身の複数の研究テーマをもち非常に多忙であるにもかかわらず、固体核磁気共鳴法に関して全くの素人であった私の面倒を丁寧に見て下さり、幸いにも滞在期間中に予定していた実験を一通り終えることができた。

今回行った核磁気共鳴法は結晶、非結晶にかかわらず物質の局所構造を研究するための有益な手法であり、化学結合状態の違いをわずかに変化する共鳴周波数によって分離できることから、古くから溶液中の有機分子の構造解析に用いられてきた。一方で固体においては、分子・原子運動は非常に遅く、溶液において平均化される相互作用（双極子・双極子相互作用、化学シフト異方性、四極子相互作用）の効果が顕著であり、得られるスペクトルが非常に広範となる。実際に測定を行った ^{23}Na は核スピン量子数 $I=3/2$ で、核の電荷分布が球対



Fig. 2 Bruker AvanceIII: One of solid-state NMR magnets in Grey group. <http://www.ch.cam.ac.uk/group/grey/lab-facilities>

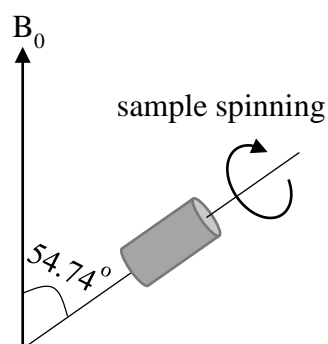


Fig. 3 Image of magic angle spinning (MAS) in ss-NMR. The sample (shown in gray color) is spinning with high frequency at the magic angle $\theta_m (=54.74^\circ)$ with respect to the direction of magnetic field B_0 .

称でないため四極子相互作用がある。四極子相互作用の一次の項が、 $3\cos^2\theta-1$ に比例することから、Fig. 3 のようにマジック角($3\cos^2\theta-1=0$ を満たす $\theta=\theta_m$) で高速回転させることによってスペクトルの高分解能化を行うことができ、固体内のサイトごとに充放電中の反応性が異なることが示唆される結果を得た。今後は、今回得た結果を基に共同研究を進め、その成果を論文として報告する予定である。

また、今回の滞在の中で異分野の研究者と議論することの重要性を再認識させられたと感じている。共同で実験を行った Kent や Oliver のバックグラウンドが私と異なることから、議論の中で関心を寄せる点がそれぞれ異なり、苦勞することもあった。しかし、その違いを尊重し、きちんと聞き、そして、理解が不足していれば基礎に立ち返って勉強することを心がけることによって、逆にこれらの経験は最も面白いものとなった。また、それが基礎的な部分での固体化学への理解の向上にもつながったと感じている。この点に関しては、MERIT のコロキウムや自主キャンプにおいて異分野の学生に対して、なるべくわかりやすく伝えようとする経験が大いに役立ち、また、今後の研究活動においてもこのようなサイクルを回すことが非常に重要であると感じている。

謝辞

今回の長期海外派遣において、このような機会を与えて下さり、全面的にサポートしていただいた MERIT プログラム、事務局の方々、受入先の選定等、派遣準備段階から帰国後に至るまでご助言していただいた山田先生、大久保先生、川崎先生、そして、快く受け入れて下さった Clare Grey 先生、Oliver Pecher 博士、Kent Griffith さん、Grey 研究室のメンバーにこの場をお借りし、深く感謝の意を表します。

参考文献

1. P. Barpanda, G. Oyama, S. Nishimura, S. C. Chung, A. Yamada, *Nat. Commun.* 2014, 5, 4358.