

氏名	安東 映香		
授与した学位	博士		
専攻分野の名称	理学		
学位授与番号	博甲第	7266	号
学位授与の日付	2025年 3月 25日		
学位授与の要件	自然科学研究科 地球生命物質科学専攻 (学位規則第4条第1項該当)		
学位論文の題目	炭素材料の内部状態解析に向けた固体 NMR 観測手法の革新と応用		
論文審査委員	教授 大久保 貴広	教授 金田 隆	教授 上田 貴洋
<b>学位論文内容の要旨</b>			
<p>社会の発展に伴い地球資源の枯渇や環境破壊が進行している中で、持続可能な社会の実現が求められている。炭素材料は構造の多様性とそれに起因する特異的な物性から持続可能な社会の実現に貢献する重要な材料である。固体核磁気共鳴法 (NMR) は炭素材料の表面構造や炭素材料内部に取り込まれた原子・分子の状態解明に強力な測定手法である。しかし、材料特性に起因する測定の難しさ等によりその有用性を十分に活かしてきていない側面がある。本学位論文では、社会課題解決のための炭素材料研究の基盤拡大に向けて、従来測定困難であった炭素材料の新規固体 NMR 測定手法の開発と固体 NMR を活用した炭素材料内部で生じる現象の解明に取り組んだ。</p> <p>第二章では、炭素材料の表面官能基の新規解析手法として動的核偏極 (DNP) -NMR の利用を試みた。固体 NMR は炭素表面官能基を高精度に観測できるが、感度が低く測定に時間がかかる上、微量な官能基の観測は困難であった。NMR の高感度化手法の 1 つである DNP 法は本課題の解決に有効と考えられるが、炭素材料は DNP 効果を発揮し難いとされ、これまで NMR 信号増強の成功報告はなかった。そこで本研究にて炭素表面官能基の信号を増強する DNP-NMR 測定条件を模索したところ、分極剤と表面官能基との親和性を考慮することで、表面官能基の NMR 信号増強に成功した。酸化グラフェンの <math>\text{CH}_3</math> 基の NMR 信号増強に関しては炭素材料中の内部ラジカルが起因しており、ラジカル源の最適化により選択的に官能基の信号増強が可能であることが示唆された。</p> <p>第三章では、炭素材料にドーピングされたヘテロ原子が炭素材料へのナトリウム吸蔵に与える影響を調査した。炭素材料は次世代電池であるナトリウムイオン電池の負極材料として有力視されている。従来、炭素材料へのヘテロ原子ドーピングが電池容量の向上に有効であると報告されてきたが、その原因については十分に解明されていなかった。そこで本研究にて固体 NMR 等の測定手法を用いてヘテロ原子がナトリウム吸蔵に与える影響を調査したところ、ヘテロ原子が高エネルギー密度化に重要なナトリウムクラスターの形成を促進しており、その状態はヘテロ原子の種類と量に影響されることが明らかになった。<math>^{31}\text{P}</math> NMR 測定により HC 表面と内部でリンのドーピング状態が大きく異なることも明らかになり、炭素構造内部の <math>\text{PR}_3</math> のようなサイトがナトリウム吸蔵に関与している可能性を見出した。</p> <p>第四章では、黒鉛に挿入されたカリウムの <math>^{39}\text{K}</math> NMR 信号の観測手法の検討を行った。カリウム-黒鉛層間化合物 (K-GIC) はその特異的な物性から幅広い分野へ応用が期待されている。炭素中のカリウムの状態観測には <math>^{39}\text{K}</math> NMR が有力だと考えられるが、カリウム核の感度の低さ等により NMR 信号の観測は実現していなかった。そこで、K-GIC の <math>^{39}\text{K}</math> NMR 信号を取得できる測定条件を模索したところ、高い静磁場を持つ固体 NMR 分光器の利用やサンプルのガラス管への封入等を行うことでカリウム金属と 4 種類の K-GIC の <math>^{39}\text{K}</math> NMR 信号が取得でき、<math>\text{KC}_8</math> に関しては信号の帰属にも成功した。<math>^{39}\text{K}</math> NMR 信号は他の構造解析手法では観測できない層間カリウムの面内密度の違いを反映していると考えられ、NMR が炭素材料に吸蔵されたカリウムの強力な測定手法になり得ることが示唆された。</p> <p>以上のように、本論文では炭素材料の新規固体 NMR 測定手法の開発と固体 NMR を用いた炭素材料内部での現象の解明に取り組むことで材料研究の基盤を拡大した。</p>			

## 論文審査結果の要旨

本学位論文は、炭素材料の構造化学的評価手法として、固体核磁気共鳴 (NMR) 法を駆使した新規測定手法の開発と固体 NMR を活用した炭素材料内部で生じる諸現象の解明に取り組んだ成果をまとめたものである。

従来の固体 NMR 法では困難とされていた炭素材料の表面官能基の新規解析手法として、動的核偏極 (DNP) 法を取り入れた NMR 測定手法を検討し、分極剤と表面官能基との親和性を考慮することで、表面官能基の NMR 信号増強に成功した。また、多核固体 NMR 法を駆使することで、炭素材料へのヘテロ原子ドーピングがもたらす電池容量の向上が、炭素構造内部のリンのドーピングサイトによるナトリウムクラスターの形成促進に重要な役割を果たしている可能性を実験結果から導いた。更に、黒鉛に挿入されたカリウムについて、小さな磁気回転比のために共鳴周波数が低く測定が極めて困難であった  $^{39}\text{K}$  種の NMR 信号の観測手法を詳細にわたり検討し、カリウム-黒鉛層間化合物に対して  $^{39}\text{K}$  由来の信号の取得に成功した。得られた信号はラマン分光法など他の構造解析手法では観測できない層間カリウムの面内密度の違いを反映していると考えられ、NMR が炭素材料の微細な構造内に取り込まれたカリウム種の強力な測定手法になり得ることを明瞭に示した。

以上のように、本論文では DNP 法を取り入れた NMR 測定手法の開発と多核固体 NMR 測定手法の活用を通して、固体 NMR 法が炭素材料の構造評価、および炭素材料に取り込まれた異種元素の状態解析において極めて有用であることを示した。この成果は、分光学的手法が極めて限られる炭素材料の構造研究において、新しい知見をもたらすことを意味しており、今後の炭素材料研究の基盤拡大にも貢献できると認められ、博士 (理学) の学位に値すると判断できる。