

動的核偏極磁気共鳴法による炭素材料表面の微細構造の解析に世界で初めて成功 — 次世代の炭素材料の開発と利用促進に貢献 —

ポイント

○ 次世代の炭素材料として、グラフェンや薄膜炭素といった材料が注目されている。炭素材料は、化学反応の触媒や燃料電池等の電極触媒としてだけでなく、ドラッグデリバリーシステムなどのバイオマテリアル分野を含め、多種多様な分野での応用が期待されている。

○ NMR（核磁気共鳴分光法）による炭素材料の表面構造分析の感度を改善するため、信号強度増幅剤を用いた動的核偏極磁気共鳴法により、これまで同手法では不可能と考えられていた炭素表面の微量なメチル基、水酸基などの表面官能基の検出に成功した。

○ これにより、炭素材料の性質に大きな影響を及ぼす表面構造の微細な違いが検出可能となった。

○ 今後の炭素材料の表面構造制御ならびに様々な用途に応じた炭素材料の開発とその炭素材料の利用促進に貢献できる。

北陸先端科学技術大学院大学（JAIST）（学長・寺野稔、石川県能美市） ナノマテリアルテクノロジーセンターの後藤和馬教授、岡山大学大学院自然科学研究科の安東映香大学院生は、京都大学化学研究所の梶弘典教授、鈴木克明助教ならびに岡山大学学術研究院自然科学学域の神戸高志准教授、異分野融合先端研究コアの仁科勇太研究教授らと共同で、動的核偏極磁気共鳴法（DNP-NMR）による炭素材料の微細表面構造解析に成功した。これまで不可能とされていたDNP-NMR法による炭素表面のメチル基や水酸基などの表面官能基の信号の大幅な増幅に成功し、炭素材料の性質に大きな影響をおよぼす微量のメチル基、水酸基の観測に成功した。今後の炭素材料の表面構造制御ならびに様々な用途に応じた炭素材料の開発とその炭素材料の利用促進に貢献できる。

<研究の背景>

次世代炭素材料の一つとしてグラフェンや薄膜炭素が注目されており、その応用に関して数多くの研究が行われています。グラフェンや薄膜炭素材料の作製にはいくつかの方法があり、黒鉛を化学的に酸化して炭素層を剥離することで、酸化グラフェンを得る方法などが知られています。この酸化グラフェンは触媒となる金属ナノ粒子を担持する^[用語解説]ことや、ポリマーやカーボンナノチューブなどと複合化ができるため、化学反応の触媒、燃料電池等の電極触媒としてだけでなく、ドラッグデリバリーシステムなどのバイオマテリアル分野を含め、多種多様な分野での応用が期待されています。

このような炭素材料の表面には数多くの欠陥構造があり、そこには水酸基やカルボキシル基、エポキシ基、メチル基などの表面官能基が存在していることが知られています。炭素

材料の性質はこの表面官能基の種類や結合量により、大きく変わることも知られています。よって、この表面官能基の状態を把握し、制御することが材料開発において重要となります。従来、炭素材料の表面官能基については X 線光電子分光法 (XPS) や昇温脱離法 (TPD) といった分析手段により解析されてきましたが、これらの方法では分析の感度は良いものの、精度に課題がありました。一方、本研究で用いた核磁気共鳴分光法 (NMR) ^[用語解説] では、官能基の種類分析は高精度で行えるものの、従来の方法では検出感度が低いという問題があり、高精度かつ高感度な炭素材料の表面構造の分析手段が望まれていました。

<研究の内容>

本研究では、NMR による分析の感度を改善するために、近年溶液中の分子の水素 (^1H) 原子や炭素 (^{13}C) 原子を高感度で観測する技術として注目されている、動的核偏極 (DNP) ^[用語解説] という手法を用いた分析を試みました。NMR は、磁場中に置かれた原子核が特定の周波数の電磁波 (ラジオ波) を吸収する現象を利用することによって、対象原子の状態を観測する分析手段で、化学物質の同定や病院の MRI 検査などに広く用いられています。DNP-NMR は、測定したい試料にマイクロ波 (MW) を同時に照射することで、試料中に含まれる信号強度増幅に用いるラジカル分子 ^[用語解説] の磁化を原子核に移し、NMR の信号強度を最大で 200 倍以上に増幅させる画期的手法です。しかし、炭素材料はマイクロ波を吸収し効率的な磁化移動を阻害する上に、マイクロ波吸収による温度上昇も生じることから DNP 効果が減少するという問題があるため、これまで DNP-NMR を用いた炭素材料の信号強度増幅は不可能とされてきました。

これに対し、本研究では、DNP による信号強度増幅を可能にするため、DNP 測定で用いられる信号強度増幅用のラジカルと溶媒の組み合わせを、従来の TEKPol/有機溶媒系から AMUPol/水系に変更し、水酸基やカルボキシル基の存在により親水性が増していると考えられる炭素表面へラジカル分子の接近を可能とすることで、DNP による信号強度増幅を実現しました。また、炭素材料自体がその欠陥構造内に所有している内在ラジカルを用いた DNP 信号強度増幅現象を発現することも観測しました。この手法により、従来の一般的な NMR 測定ではほとんど観測できなかった酸化グラフェン末端のメチル基を、 ^1H - ^{13}C CP/MAS 固体 NMR 法 ^[用語解説] にて明確に観測することに成功しました。このとき、信号強度増幅は 10 倍以上となります。また、スクロースを焼成して作製した無定形炭素材料 ^[用語解説] においても、水酸基の信号強度の 10 倍以上の増幅を達成しました。

本研究により、今後 DNP-NMR を用いて炭素材料の微細表面構造の解析が進むことが期待されます。DNP-NMR を用い、炭素材料の表面構造に残存する微量の表面官能基の存在を明らかにすることで、それぞれの炭素材料の表面状態の違いを解明することができ、これにより、各種触媒元素の担持への適合性などを知ることができるようになりますと期待されます。適合性が判明することによって、多種多様な分野の各種用途に最適化した薄膜炭素材料の開発に大きく貢献できることが期待されます。

本研究成果は、2月14日に Elsevier 社が発行する学術雑誌「Carbon」のオンライン版に掲載されました。また、3月25日に出版予定の当該誌 206号において、表紙(front cover)に採択されることになりました。

<論文情報>

論文題目: Dynamic nuclear polarization – nuclear magnetic resonance for analyzing surface functional groups on carbonaceous materials

雑誌名: Carbon

著者: Hideka Ando, Katsuaki Suzuki, Hironori Kaji, Takashi Kambe, Yuta Nishina, Chiyu Nakano, Kazuma Gotoh

WEB掲載日: 2023年2月14日

出版予定日: 2023年3月25日

DOI: 10.1016/j.carbon.2023.02.010

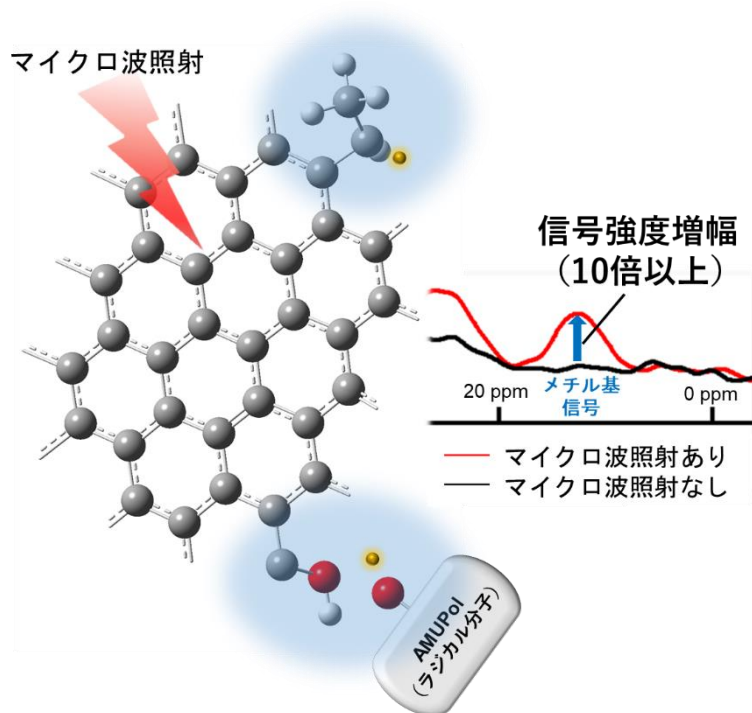


図 DNP-NMRによる観測 (信号強度増幅は10倍以上となる。)

<用語説明>

担持: 他の物質を固定する土台となる物質のことを担体といい、担持は、その土台に金属などの物質を付着させること。金属をグラフェン上に担持した触媒は、水酸化触媒や酸化触媒

として工業的にも利用されている。

NMR (Nuclear Magnetic Resonance) : 核磁気共鳴分光法。試料を磁場中に置き、電磁波を照射すると、元素ごとに特定の周波数を吸収する「共鳴」現象が生じる。周波数を観測することで水酸基、カルボキシル基、メチル基などを分別して検出が可能のため、有機化合物の分析などに広く用いられている。

DNP (Dynamic Nuclear Polarization) : 動的核偏極。NMR 測定時にマイクロ波を照射することで測定核近傍のラジカルの磁化を測定対象原子核に移動させる手法。NMR での共鳴信号検出の際のエネルギー準位間の電子の占有数差を大きく変化させることにより、通常の NMR 信号に比べて数倍から最大で 200 倍以上の信号強度を得ることができる。

ラジカル : 不対電子を持つ原子や分子。共有電子対を形成していないため、極めて不安定かつ反応性が高い状態である。

^1H - ^{13}C CP/MAS 固体 NMR : 固体交差分極 (CP) マジック角回転 (MAS) NMR 法。 ^1H 元素の磁化を ^{13}C 元素に特定条件下で移動させ、さらに試料全体を数 kHz 以上の超高速回転で回転させることにより、炭素の NMR 信号を高感度、高精度で検出する実験手法。

無定形炭素材料 : 黒鉛やダイヤモンド、カーボンナノチューブなどのような規則的構造をもつ炭素材料とは異なり、結晶構造を持たない非結晶性炭素。但し、非結晶性ではあるが完全に規則構造が無い訳ではなく、ある程度炭素の層状構造や内部細孔などが存在することが知られている。無定形炭素の一種である難黒鉛化性炭素 (ハードカーボン) はリチウムイオン電池・ナトリウムイオン電池の負極として用いられている。