

Graduate School of Advanced Science and Engineering  
Waseda University

# 博士論文概要

## Doctoral Thesis Synopsis

### 論文題目

Thesis Theme

Bottom-up Preparation of Layered Metal Hydroxide-based Nanomaterials through Surface Modification with Organic Ligands

有機配位子による表面修飾を利用した  
層状金属水酸化物系ナノ物質の  
ボトムアップ合成

申請者

(Applicant Name)

Keisuke	MURAMATSU
村松	佳祐

Department of Advanced Science and Engineering,  
Research on Applied Chemistry B

November, 2020

無機層状化合物は、二次元シートの構造、組成、形態、表面官能基、積層で生じる層間空間といった多様な設計性を有しており、これらを自由に制御することで広範な機能開拓がなされてきた。多くの無機層状化合物の中でもブルーサイト型構造を有する層状金属水酸化物は、温和な条件で合成可能であるのに加え遷移金属を中心に様々な金属で層を構成できるため、薬物担体やイオン捕捉剤、無機フィラー、触媒前駆体、電極材料等、多分野にわたり応用可能な物質群として注目されている。それぞれの応用研究の発展に向け、求められる層状金属水酸化物の性質は多岐にわたり、例えば無機フィラーとして用いる際は、水酸化物粒子の表面積に加え水酸化物コロイドの安定性やポリマー鎖との相互作用の調整が必要となる。したがって、層状金属水酸化物の性質に大きく影響を与える表面環境や結晶形態を精密に制御可能な無機合成化学の発展が重要である。

層状金属水酸化物の材料設計性を高める合成法の一つとして、本論文では、金属イオンから金属水酸化物層が形成する際に有機配位子を修飾・相互作用させる *in situ* 合成法を提案している。この合成法では、有機配位子のインターカレーション過程を経ないため、層間へのアクセス性に依ることなく汎用的な表面環境の設計が可能となる。また、結晶表面における有機配位子の存在は結晶成長挙動に大きく影響するため、結晶形態の広範囲かつ精密な制御が期待できる。

本論文では、有機配位子を用いた層状金属水酸化物の修飾反応を利用し、結晶形態や表面官能基が制御された水酸化物系ナノ物質のボトムアップ合成法を進展させた。用いる有機配位子として、水酸化物表面と共有結合を形成する三脚型配位子( $R-C(CH_2OH)_3$ ; Tris-R)に着目した。まず、三脚型配位子であるトリスヒドロキシメチルアミノメタン(Tris- $NH_2$ )による水酸化マグネシウムへの *in situ* 修飾により、単層の厚みを有しつつ粒径分布の狭いハイブリッド水酸化マグネシウムナノシートが直接形成することを明らかにした。次に、層内に二価金属に加え三価金属を有する層状複水酸化物(Layered Double Hydroxides, LDHs)ナノ粒子の三脚型配位子による層内表面の修飾を試み、M-O-C結合の形成に影響を及ぼす因子を調査した。また、さらなる修飾反応の理解に向け、非水溶媒を用いて水分量を制限し、M-O-C結合が安定と予想される状況下での三脚型配位子の修飾挙動を調査した。また、アルコキシ化された金属水酸化物の加水分解反応を利用することで、水酸化物系ナノ物質の新規合成経路を提案した。最後に、アミン系配位子を用いた層状水酸化ニッケルの積層方向への優先的な結晶成長法についても検討した。

本論文は全7章から構成されている。

第1章では、層状金属水酸化物の物質設計とそれを用いた材料研究の現状を総括し、有機配位子を用いた *in situ* 合成法の優位性を示した。まず、層状金属水酸化物を用いた様々な材料研究の発展と各応用において求められる性質をまとめた。次に、これまで報告されている表面修飾法と形態制御法を整理し、それぞれの特徴と設計自由度の範囲を明確にした。

第2章では、Tris-NH<sub>2</sub>の表面修飾を利用した結晶形態制御の実証として、ハイブリッド水酸化マグネシウムナノシートの精密合成に関して記述した。三脚型配位子と二価の金属塩との反応によって、配位子が層の両表面に三座で結合したハイブリッド層状金属水酸化物を一段階で合成した既往研究を参考に、生成物の凝集を抑制する条件を整えたところ、修飾体の単層厚みに相当するナノシートの一段階での形成を確認した。Tris-NH<sub>2</sub>が水酸化マグネシウムの層表面に選択的に修飾することで、積層方向の結晶成長を大幅に抑制したと推察した。また、得られたナノシートのラテラルサイズの変動係数は10%以下であり、単分散性を有していた。水酸化マグネシウムはインターカレーション能をほとんど有さず、剥離法によるナノシート化は困難であるため、結晶成長制御によるボトムアップ的なナノシート合成法の優位性を示すことができた。さらに、三脚型配位子の濃度を変更することでナノシートの粒径制御にも成功した。

第3章では、LDHナノ粒子の層内表面をTris-NH<sub>2</sub>で共有結合的に修飾することを目指し、M-O-C結合の安定性に影響を及ぼす因子を調査した結果を述べた。LDHをTris-NH<sub>2</sub>を用いた*in situ*修飾法で合成した場合、Tris-NH<sub>2</sub>により層外表面が修飾されたLDHナノ粒子が生成することは知られていたが、二価金属のみを用いた際のような層内表面の修飾には至っていなかった。配位子の種類やLDHを構成する二価金属カチオンの種類、配位子濃度の影響を幅広く検討することで、層間修飾型のMgAl, NiAl, CoAl LDHナノ粒子の合成に成功した。この際、電気陰性度の高い金属種の使用や配位子溶液の高濃度化が、配位子と水酸化物間のM-O-C結合の安定化に重要であった。また、炭酸イオンを層間に含有したLDHsは、大気下・水中という条件で剥離することは困難であるのに対し、層間修飾型LDHナノ粒子は同条件で容易に単層への剥離現象を示した。この結果は、層内表面の制御がインターカレーション能の変化につながった一例といえる。

第4章では、三脚型配位子と金属水酸化物層との修飾反応の基礎的な理解のために、M-O-C結合自体の安定性が変化する非水溶媒中における三脚型配位子の水酸化マグネシウムへの修飾挙動を記述した。非水溶媒としてジメチルスルホキシド(DMSO)を用いて合成した際は、水中で合成した際に比して層表面のTris-NH<sub>2</sub>の修飾量が向上した。<sup>13</sup>C CP/MAS NMRスペクトルの解析により、DMSO中では三脚型配位子が三座に加え二座結合も形成可能となり、この局所的な修飾状態の変化が修飾量の増大に寄与したと結論付けた。また、非水溶媒の使用によりM-O-C結合自体の安定性を高めることは、修飾可能な三脚型配位子の種類の高まりにも効果的であった。Tris-CH<sub>2</sub>OH, -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>を使用し水酸化マグネシウムに対し水中での*in situ*修飾を試みると、未修飾の水酸化物が析出してしまふのに対し、DMSO中で修飾することで修飾体を選択的に合成することに成功した。Tris-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>により表面修飾された水酸化マグネシウムがエタノール中で高い分散性を示したことは、層表面の親疎水性の制御により性質を変化させた一例といえる。

第5章では、ハイブリッド金属水酸化物の加水分解反応を利用してナノ物質合成を行う新規合成経路に関して記述した。第4章で明らかにした水中と非水溶媒中でのアルコキシ結合の安定性の差に着目し、非水溶媒中で形成したアルコキシ結合を水中で切断することで、二次元構造を有するアルコキシド原料としてハイブリッド金属水酸化物を用いる手法を着想した。メタノールを溶媒かつ単座の有機配位子として用い、水酸化物を合成することで、メトキシ化水酸化ニッケル及びコバルトの合成に成功した。このメトキシ化物の加水分解を試みた結果、ニッケルの場合は結晶成長も同時に進行し、単層水酸化ニッケルナノシートが自発的に形成した。一方、コバルトの場合は単層厚みの微粒子が生成した。この成長挙動の違いはメトキシ化水酸化コバルトの部分的な酸化によるものであると推察した。二次元構造を有するアルコキシドで見られた加水分解・重縮合挙動は興味深く、今後のナノシート精密設計に資するものと考えている。

第6章では、層状金属水酸化物の積層方向への優先的な結晶成長を報告した。第5章までの反応では、積層方向の結晶成長を選択的に抑制、もしくは結晶全体の結晶成長を抑制してきたが、逆に積層方向への結晶成長を促進することは可能か検証した。層状化合物の層端面には配位環境が異なる金属サイトが存在すると予想し、金属カチオンへの配位子能を有するアミン系配位子を使用することで、面内方向の結晶成長の抑制を図った。様々なアミン系の配位子を用いて水酸化ニッケルの合成を行ったところ、N,N'-ジメチルエチレンジアミンを用いた際に積層方向サイズが面内方向サイズを超えるロッド状結晶の作製に成功した。強い配位能を有するジアミン系配位子が、配位不飽和な層端面へ優先的に相互作用したためと考えられる。

第7章では、本論文に示した成果を総括した。本論文では、有機配位子の存在下で水酸化物を合成する *in situ* 合成法により多様な表面環境及び結晶形態を有する金属水酸化物系ナノ物質が合成可能であることを示した。層表面環境の制御により、有機溶媒中における分散性の変化や層間反応性の向上が見られ、金属水酸化物の性質を大幅に変化可能であった。また、粒径分布の非常に狭い単層ナノシートや、積層方向へ異方的に結晶成長したロッド状結晶といった特異な結晶形態の制御においても有機配位子の表面修飾・相互作用が重要であった。本論文により金属水酸化物の設計性は大きく高まり、層状金属水酸化物を用いた様々な材料研究の更なる発展が見込まれる。また、本研究で得られた知見は、層状金属水酸化物のみならず、金属-酸素八面体骨格で構成される様々な酸化物系セラミックスの精密設計にも繋がるものであり、骨格構造と適切な有機配位子との組み合わせを考慮することで、分子レベル制御に基づく物質設計が展開可能となると期待される。

## 早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

氏名 村松 佳祐 印

(2020年 1月 22日現在)

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
○論文	<u>K. Muramatsu</u> , S. Hayashi, Y. Kuroda, Y. Oka, H. Wada, A. Shimojima, K. Kuroda, “Selective covalent modification of layered double hydroxide nanoparticles with tripodal ligands on outer and interlayer surfaces”, <i>Inorg. Chem.</i> , <b>2020</b> , 59, 6110–6119 (May 2020).
○論文	<u>K. Muramatsu</u> , Y. Kuroda, H. Wada, A. Shimojima, K. Kuroda, “In-situ synthesis of magnesium hydroxides modified with tripodal ligands in an organic medium”, <i>Dalton Trans.</i> , <b>2018</b> , 47, 3074–3083 (March 2018).
論文	Y. Kuroda, Y. Oka, T. Yasuda, T. Koichi, <u>K. Muramatsu</u> , H. Wada, A. Shimojima, K. Kuroda, “Precise size control of layered double hydroxide nanoparticles through reconstruction using tripodal ligands”, <i>Dalton Trans.</i> , <b>2018</b> , 47, 12884–12892 (October 2018).
論文	Y. Kuroda, T. Koichi, <u>K. Muramatsu</u> , K. Yamaguchi, N. Mizuno, A. Shimojima, H. Wada, K. Kuroda, “Direct synthesis of highly designable hybrid metal hydroxide nanosheets by using tripodal ligands as one-size-fits-all modifiers”, <i>Chem. Eur. J.</i> , <b>2017</b> , 23, 5023–5032 (April 2017).
総説	黒田 義之, <u>村松 佳祐</u> , 黒田 一幸 “ハイブリッド層状水酸化物のボトムアップ合成”, <i>セラミックス</i> , <b>2018</b> , 53, 331–334 (2018年5月).
講演	上宇宿 雄哉, <u>村松 佳祐</u> , 黒田 義之, 和田 宏明, 下嶋 敦, 黒田 一幸, “三脚型配位子により修飾された水酸化マグネシウムナノシートの結晶成長挙動”, 第 49 回結晶成長国内会議, 10p-P12, オンライン開催 (2020年11月).
講演	神場 未菜, <u>村松 佳祐</u> , 山田 裕美子, 和田 宏明, 下嶋 敦, 黒田 一幸, “アミン系配位子存在下での層状水酸化ニッケルの結晶成長挙動”, 第 10 回 CSJ 化学フェスタ, P7-016, オンライン開催 (2020年10月).
講演	上宇宿 雄哉, <u>村松 佳祐</u> , 黒田 義之, 和田 宏明, 下嶋 敦, 黒田 一幸, “三脚型配位子により修飾された単分散性水酸化マグネシウムナノシートの直接合成”, 第 10 回 CSJ 化学フェスタ, P7-006, オンライン開催 (2020年10月).
講演	神場 未菜, <u>村松 佳祐</u> , 山田 裕美子, 和田 宏明, 下嶋 敦, 黒田 一幸, “層状水酸化ニッケルの結晶形態に及ぼすアミン系配位子の効果”, 日本セラミックス協会第 33 回秋季シンポジウム, 2K16, オンライン開催 (2020年9月).
講演	<u>K. Muramatsu</u> , S. Hayashi, Y. Kuroda, Y. Oka, H. Wada, A. Shimojima, K. Kuroda, “Direct synthesis of interlayer-modified layered double hydroxide nanoparticles with tripodal ligands and their facile delamination behavior”, The 4th Asian Clay Conference, S5_O14, オンライン開催 (June 2020).

## 早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
講演	神場 未菜, 村松 佳祐, 山田 裕美子, 和田 宏明, 下嶋 敦, 黒田 一幸, “アミン系配位子を用いた層状水酸化ニッケルの積層方向への異方成長”, 日本化学会第 100 春季年会, 1F4-37, 東京理科大学野田キャンパス, 千葉 (2020 年 3 月).
講演	上宇宿 雄哉, 村松 佳祐, 黒田 義之, 和田 宏明, 下嶋 敦, 黒田 一幸, “三脚型配位子存在下における金属水酸化ナノシートのボトムアップ合成”, 第 9 回 CSJ 化学フェスタ, P6-022, タワーホール船堀, 東京 (2019 年 10 月).
講演	<u>K. Muramatsu</u> , Y. Kuroda, H. Wada, A. Shimojima, K. Kuroda, “Hydrolysis of methoxylated layered metal hydroxides for facile preparation of metal hydroxide nanosheets”, XX International Sol-Gel Conference, 94, St. Peterburg Russia (August 2019).
講演	上宇宿 雄哉, 村松 佳祐, 黒田 義之, 和田 宏明, 下嶋 敦, 黒田 一幸, “三脚型配位子存在下における金属水酸化ナノシートの形成”, 日本ゾル-ゲル学会第 17 回討論会, 48, 東京理科大学葛飾キャンパス, 東京 (2019 年 8 月).
講演	村松 佳祐, 黒田 義之, 和田 宏明, 下嶋 敦, 黒田 一幸, “層状金属水酸化物のアルコキシ化・加水分解反応を利用した水酸化ナノシートの合成 法”, 日本化学会第 99 春季年会, 3D4-05, 甲南大学岡本キャンパス, 兵庫 (2019 年 3 月).
講演	上宇宿 雄哉, 村松 佳祐, 黒田 義之, 和田 宏明, 下嶋 敦, 黒田 一幸, “水酸化物マグネシウムの形態に及ぼす三脚型配位子の効果”, 日本化学会第 99 春季年会, 3D4-03, 甲南大学岡本キャンパス, 兵庫 (2019 年 3 月).
講演	山田 裕美子, 村松 佳祐, 林 志桜里, 黒田 義之, 和田 宏明, 下嶋 敦, 黒田 一幸, “第四級アンモニウム基を有する三脚型配位子を用いた層状水酸化ニッケルの層間修飾”, 日本化学会第 99 春季年会, 3D4-02, 甲南大学岡本キャンパス, 兵庫 (2019 年 3 月).
講演	S. Hayashi, Y. Kuroda, <u>K. Muramatsu</u> , Y. Oka, H. Wada, A. Shimojima, K. Kuroda, “Effective Organic Modification of Layered Double Hydroxides Nanoparticles for Controlled Nanohybridization”, The 12th SPSJ International Polymer Conference, 6P-T3-041c, Hiroshima Japan (December 2018).
講演	<u>K. Muramatsu</u> , Y. Kuroda, H. Wada, A. Shimojima, K. Kuroda, “ <i>In situ</i> synthesis of magnesium hydroxides modified with tripodal ligands in an organic medium”, 8th Jilin-Korea-Waseda Alliance Annual Symposium, P16, Tokyo Japan (August 2018).
講演	村松 佳祐, 黒田 義之, 下嶋 敦, 和田 宏明, 黒田 一幸, “二脚型配位子の修飾・脱離による剥離可能なブルーサイトの合成”, 第 61 回粘土科学討 論会, B3, 富山大学五福キャンパス, 富山 (2017 年 9 月).

## 早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
講演	<u>K. Muramatsu</u> , Y. Kuroda, A. Shimojima, H. Wada, K. Kuroda, “Formation of turbostratic brucite and its nanosheets by reversible modification with dipodal ligands”, XVI International Clay Conference, NT-11 SLOT1, Granada Spain (July 2017).
講演	<u>K. Muramatsu</u> , Y. Kuroda, Y. Nakano, T. Koichi, A. Shimojima, H. Wada, K. Kuroda, “Efficient interlayer modification of brucite with tripodal ligands using organic solvents”, The 3rd Asian Clay Conference, Session 3, Guanzhou China (November 2016).
講演	Y. Kuroda, T. Koichi, <u>K. Muramatsu</u> , K. Yamaguchi, N. Mizuno, A. Shimojima, H. Wada, K. Kuroda, “Hybrid brucite-type metal hydroxide nanosheets modified with tripodal ligands”, The 3rd Asian Clay Conference, Session 3, Guanzhou China (November 2016).
講演	黒田 義之, 小市 竜之, <u>村松 佳祐</u> , 下嶋 敦, 和田 宏明, 黒田 一幸, “三脚型配位子を用いた Brucite 型金属水酸化物の一般的層間修飾法, B21, 九州大学病院 キャンパス, 福岡 (2016年9月).
講演	<u>村松 佳祐</u> , 黒田 義之, 小市 竜之, 下嶋 敦, 和田 宏明, 黒田 一幸, “三脚型及び二脚型配位子により層間修飾された水酸化マグネシウムの直接合成”, 日本セラミックス協会第 29 回秋季シンポジウム, 2D05, 広島大学東広島キャンパス, 広島 (2016年9月).
講演	<u>K. Muramatsu</u> , Y. Kuroda, Y. Nakano, T. Koichi, A. Shimojima, H. Wada, K. Kuroda, “Interlayer modification of magnesium hydroxide with tripodal ligands in organic solvents”, 6th Jilin-Korea-Waseda Alliance Annual Symposium, P5, Changchun China (August 2016).
講演	<u>K. Muramatsu</u> , Y. Kuroda, Y. Nakano, T. Koichi, A. Shimojima, H. Wada, K. Kuroda, “Effect of organic solvents on the synthesis of magnesium hydroxide modified with tripodal ligands”, The 1st FIT-ME Symposium, P8, Fukuoka Japan (May 2016).
講演	<u>村松 佳祐</u> , 黒田 義之, 仲野 有紀, 小市 竜之, 下嶋 敦, 和田 宏明, 黒田 一幸, “層間が三脚型配位子により修飾された水酸化マグネシウムの有機溶媒中における合成”, 日本化学会第 96 春季年会, 3D5-39, 同志社大学京田辺キャンパス, 京都 (2016年3月).
その他	(講演) 3 件