

# 博士論文審査報告書

## 論文題目

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

Keisuke	MURAMATSU
村松	佳祐

先進理工学専攻 応用化学研究 B

2021 年 2 月

層状金属水酸化物は、高分子用安定剤及び機能付与剤、制酸剤、電極材料、固体塩基触媒の前駆体等、幅広い分野で用いられている。近年ではナノ物質としての機能が注目を集めており、簡便な手法による層状金属水酸化物のナノスケール制御法が重要となっている。イオン交換や結晶成長制御による種々のナノ材料合成はあるが、その制御範囲は十分ではない。本論文は、有機配位子による金属水酸化物層の表面修飾反応を利用し、結晶形態や表面環境の制御、水酸化物表面でのアルコキシ結合の加水分解反応の利用、アミン系配位子を用いた積層方向への異方成長について独自の成果をまとめている。

第1章では、層状金属水酸化物の性質から応用に関して概観し、従来設計手法を整理し、それらの特徴と設計自由度の範囲を明確にすることで、本論文の意義と目的を述べている。

第2章では、三脚型配位子トリスヒドロキシアミノメタン(以下  $\text{Tris-NH}_2$ ) による表面修飾反応を利用した結晶成長制御により、反応溶液中から直接ナノシートを得る非剥離プロセスを実証している。 $\text{Tris-NH}_2$  による強固な表面修飾による結晶成長方向の制限と、 $\text{Tris-NH}_2$  と  $\text{Mg}^{2+}$  の錯形成により、単分散ナノシートの合成と面内方向のサイズ(ラテラルサイズ)制御に成功している。本成果はラテラルサイズが均一なナノシートをサブマイクロスケールで合成した初めての報告であり、ナノシート研究の発展に大きく資するモデル化合物を示したもので高く評価できる。

第3章では、 $\text{Tris-NH}_2$  を用いた層状複水酸化物(Layered Double Hydroxide、以下 LDH) ナノ粒子の層表面修飾に取り組み、層間修飾型の  $\text{MgAl}$ 、 $\text{NiAl}$ 、 $\text{CoAl}$  型 LDH ナノ粒子の合成に成功している。配位子の種類や LDH を構成する二価金属カチオン( $\text{M}^{2+}$ )の種類、配位子濃度の影響を幅広く検討することで、 $\text{M-O-C}$  結合の安定性に影響を及ぼす因子を明らかにしている。また、炭酸イオンを層間に含有した層間修飾型 LDH ナノ粒子が大気下・水中で容易に単層へ剥離する現象を見出しており、従来ナノシート化(あるいは層表面修飾)が不可能とされてきた物質系への展開が可能であることを示している。本成果は LDH 系の合成化学上の顕著な進歩と評価できる。

第4章では、非水溶媒中における  $\text{Tris-NH}_2$  の水酸化マグネシウムへの特異な修飾挙動を明らかにしている。 $\text{Mg-O-C}$  結合は加水分解に対して本来不安定で、水中で合成した場合は修飾状態が三座結合に限られるのに対し、非水溶媒中では三座に加え二座結合も形成可能となることを明らかにしている。本成果は層表面の  $\text{Tris-NH}_2$  の修飾量増大や、末端官能基の多様化につながり、層表面環境の制御に資する有効な手法を見出した成果として価値が高い。

第5章では、層間修飾型金属水酸化物が示す剥離能を活かしつつ、表面修飾のないナノシートを得る新規合成経路を開発した成果を述べている。メトキシ化水酸化ニッケル及びコバルトを水中で攪拌することで、剥離と加水分解が進行し、表面修飾のない単層ナノシートが自発的に形成することを示している。メトキシ化金属水酸化物は二次元アルコキシドと見做すこともでき、

今回見出された加水分解・重縮合挙動はゾル-ゲル化学の観点からも興味深い。本成果は水系と非水溶媒系での M-O-C 結合の安定性の差を議論してきた申請者独自の発想に基づくものとして高く評価できる。

第 6 章では、層状水酸化ニッケルの積層方向への優先的な結晶成長現象を報告している。*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が得られることを見出しており、層端面を機能発現の場とした新分野を展開できる端緒となる成果として無機合成化学上も重要な成果である。

第 7 章では、本論文の研究成果を総括するとともに、本手法における重要因子、合成の新規性、および将来展望がまとめられている。

以上のように、本論文は有機配位子の存在下における層状金属水酸化物形成時の修飾反応や結晶成長挙動を制御することで、従来研究を大きく超えるレベルで層状金属水酸化物の表面環境・結晶形態を制御することに成功しており、金属水酸化物を用いた様々な応用分野への貢献が見込まれる。また、本論文で見出された知見は、金属-酸素八面体骨格で構成される様々な構造・組成の酸化物系セラミックスの精密合成にも適用可能であり、分子レベル制御に基づく広範な無機酸化物系の物質設計に展開可能と期待される。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値のあるものと認める。

2021 年 1 月

#### 審査員

主査 早稲田大学教授 工学博士(早稲田大学) 黒田 一幸

早稲田大学教授 博士(理学)早稲田大学 朝日 透

成蹊大学教授 博士(工学)早稲田大学 里川 重夫

早稲田大学教授 工学博士(早稲田大学) 菅原 義之

早稲田大学教授(任期付) 工学博士(早稲田大学) 和田 宏明

早稲田大学教授 博士(工学) 早稲田大学 下嶋 敦