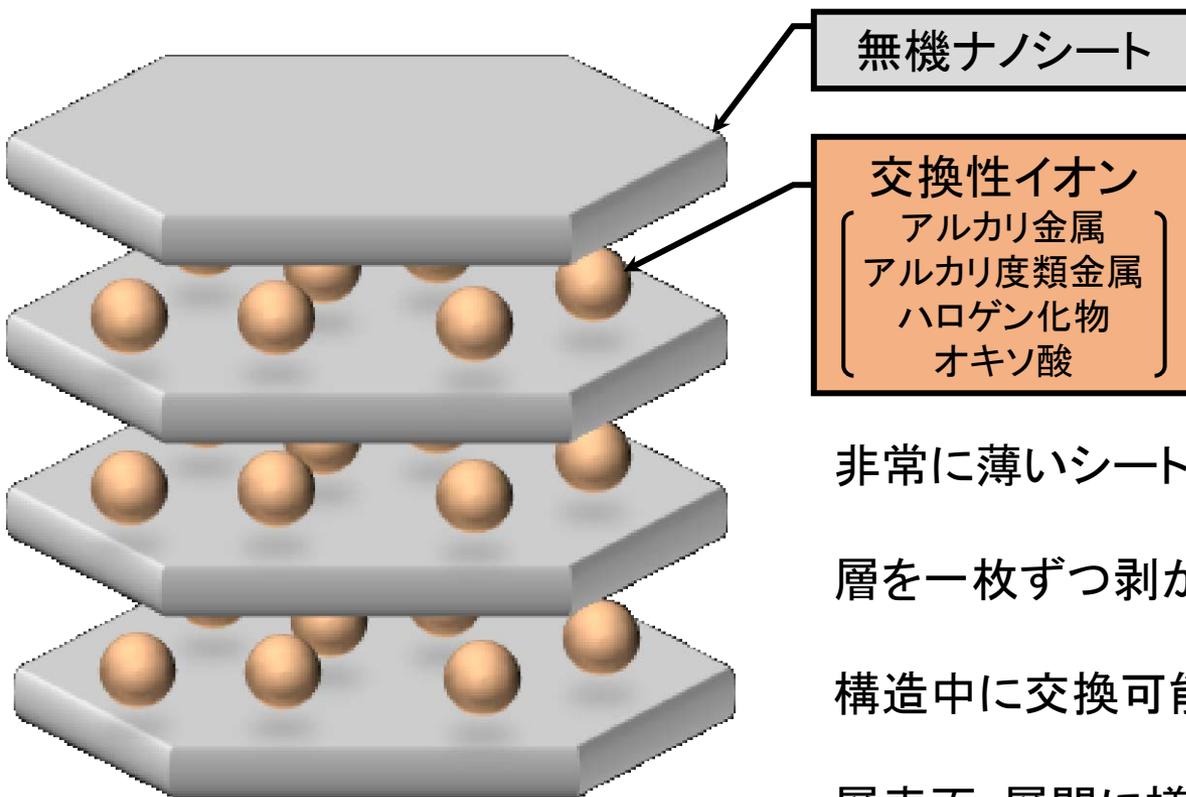




# 無機ナノシート科学研究室 (笹井・藤村研究室)



# 無機ナノシート



## イオン交換性無機層状化合物

- 粘土
- 層状金属水酸化物
- 層状金属酸塩
- 層状りん酸ジルコニウム
- .....etc

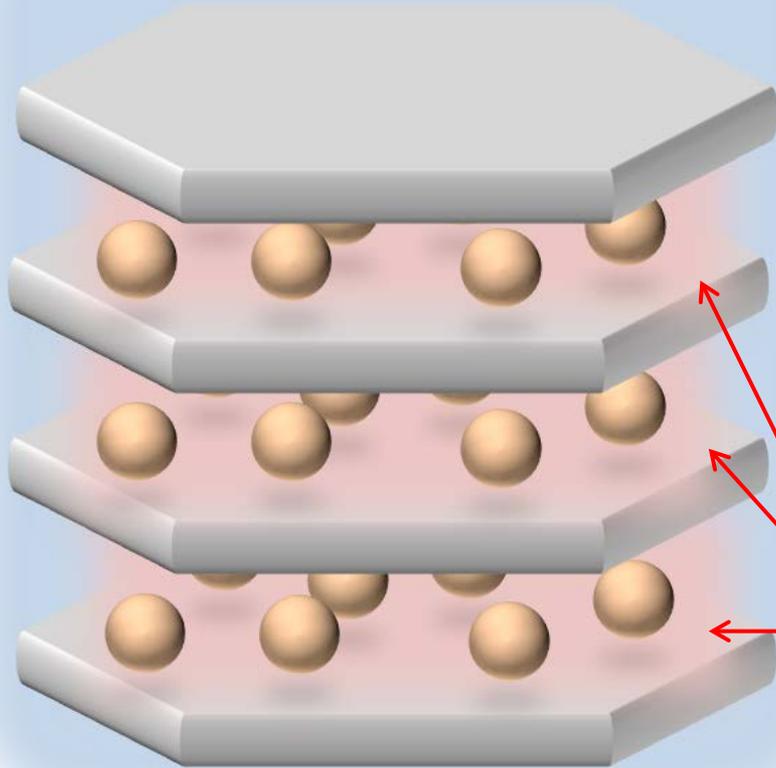
非常に薄いシート(1 nm程度)が積み重なった構造

層を一枚ずつ剥がすことが可能

構造中に交換可能なイオンが存在

層表面・層間に様々な機能分子を固定化可能

様々な光・電磁気物物性の層を合成可能  
金属・半導体・発光性・磁性……etc



無機ナノシートの原料となる“イオン交換性無機層状化合物”の基礎物性とその発現機構を知り、その物性制御指針を明らかにし、それらに基づく新規機能開拓を行う

+

“無機ナノシート表面”や“イオン交換性無機層状化合物の層間”の特性やイオンの状態を理解し、それらの制御法を確立し、それらを活用した新規機能性材料の研究開発を行う

+

## イオン交換性無機層状化合物

- 粘土
- 層状金属水酸化物
- 層状金属酸塩
- 層状りん酸ジルコニウム
- .....etc

## 材料化

(膜化, バルク化, デバイス化など)

+

## 化学工学プロセス構築

# 研究室が見る“夢”

イオン交換性無機層状化合物 & 無機ナノシートのもつ可能性を

# 利用し尽くす!!

SDGs実現のために解決すべき

環境(6, 9, 14)・資源(12, 9)・エネルギー(7, 9)問題の解決につながる

“新材料”・“新技術”を創出する

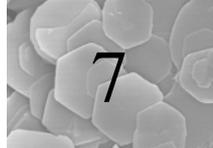


## 【夢に向けたテーマ群】

- イオン性無機層状化合物自身の  
基礎と物性制御
- イオン性無機層状化合物の層間／表面を  
生かした新規光機能性材料の創製と応用
- 環境調和型資源回収技術の研究開発

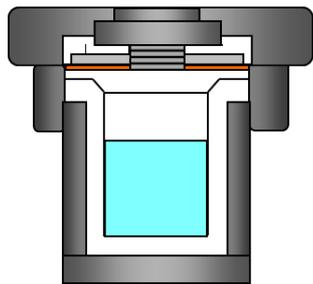
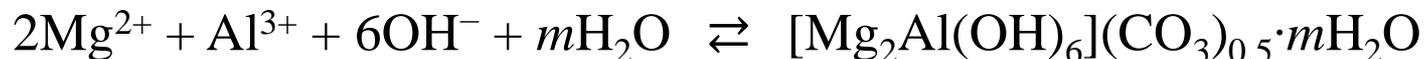
# イオン性無機層状化合物自身の 基礎と物性制御

# 層状複水酸化物の合成



構成金属種やその化学組成は、層状複水酸化物(LDH)の陰イオン交換特性や物性(光物性, 電子物性, 磁性)に影響を与える  
 しかし... 様々な化学組成の質のよいLDHを合成することは、必ずしも容易ではない。

## 【MgとAlからなるLDHの水熱条件下での生成機構】



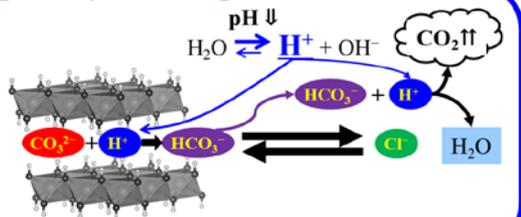
非晶質Al水酸化物形成  $\Rightarrow$  LDH核生成  $\Rightarrow$  LDH結晶成長

?? Mg/Al = 2以外が生成しない理由は ??

?? LDH結晶核生成の制御因子は ??

## 【炭酸イオン型LDHの陰イオン交換特性の外場制御】

【180°C, 1.1 MPa】



※密閉空間

炭酸イオンの安定性が“水”の特性により制御

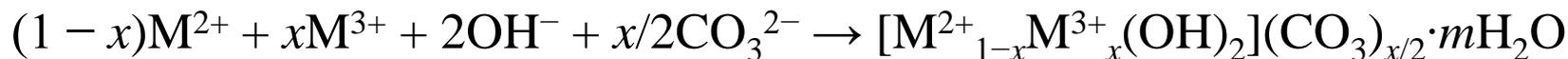
➡ 水の特性を外場制御できれば...

〔検討中〕 水熱条件下での陰イオン交換反応  
 反応の進行を確認！

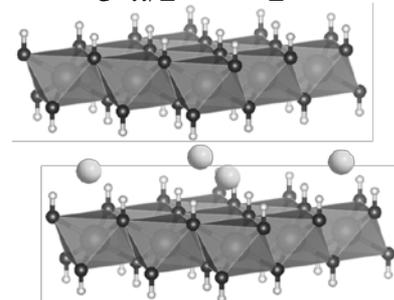
# 層状複水酸化物の合成

構成金属種やその化学組成は、層状複水酸化物(LDH)の陰イオン交換特性や物性(光物性, 電子物性, 磁性)に影響を与える  
 しかし... 様々な化学組成の質のよいLDHを合成することは、必ずしも容易ではない。

## 【様々な化学組成の良質LDH結晶の合成法の確立】



- 合成法: 共沈法, 水熱法, 還流法, フラックス法 ...etc
- 試薬: 原料, 塩基発生剤, 金属安定化剤 ...etc
- 合成条件: 温度, 圧力, 時間 ...etc



**実験** ⇐ (両面からの取組) ⇒ **機械学習** (Materials Informaticsなど)

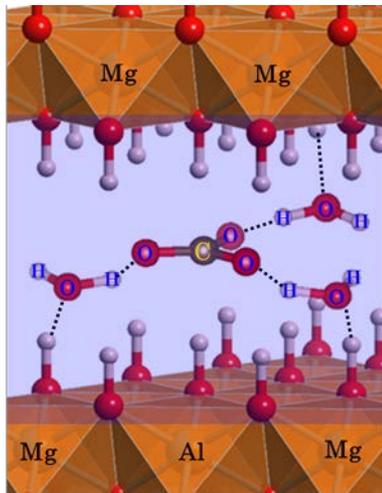
## 【15・16族オキソ酸イオン除去に向けたFe<sup>III</sup>を含むLDHの実現】

静電相互作用と**Fe**とAs/Se/Pなどの親和性を利用した除去物質の実現

- 合成法の確立
- 選択性の決定と発現機序の解明 ⇒⇒⇒ **磁気的な特性**にも期待!
- 構造-機能相関の解明

LDHの最も基本的な特性である陰イオン交換能を利用するためには、反応機構や選択性発現機構の解明は欠かせない。

## 【層間炭酸イオン種の高安定性の起源】



.....: Hydrogen bond

分析方法：放射光XRD，固体NMR，ラマン分光法など  
 [解明できた点]

- 層間での炭酸イオンの運動性は極めて低い
  - 層間で水分子が非常に強固な水素結合ネットワーク構造を形成している(-80°Cと80°Cで状態がほぼ一緒)
- ※ 塩化物イオンでは高い運動性と弱いネットワーク構造が観測される

- MeOHが存在すると水素結合ネットワークが弱体化

[検討課題]

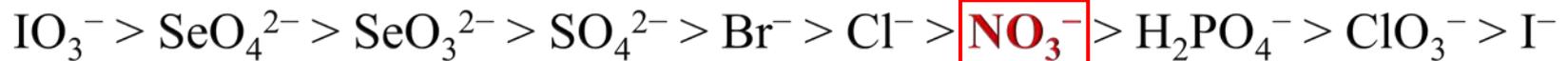
金属種・化学組成が与える影響の解明

# LDHの陰イオン交換特性制御

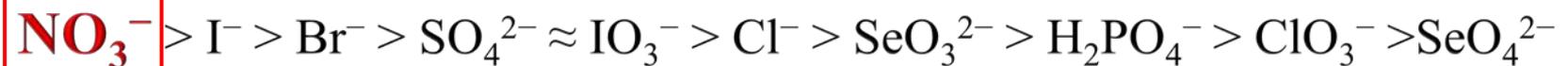
LDHの最も基本的な特性である陰イオン交換能を利用するためには、反応機構や選択性発現機構の解明は欠かせない。

## 【化学組成による陰イオン交換選択性の制御】

NiAl(1/3)LDH:



NiAl(1/5)LDH:



分析方法: 放射光XRD, ラマン分光など

Ni/Al比によって“陰イオン選択性”の

序列が明確に変化!

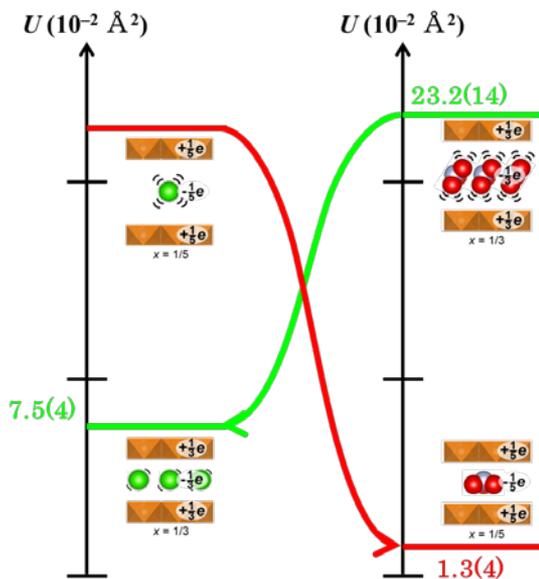
硝酸イオン選択性の高いLDHを実現

〔硝酸イオン選択性変化の要因〕

- 硝酸イオンと塩化物イオンとの運動性の大小関係
- 層間における水の安定性の差

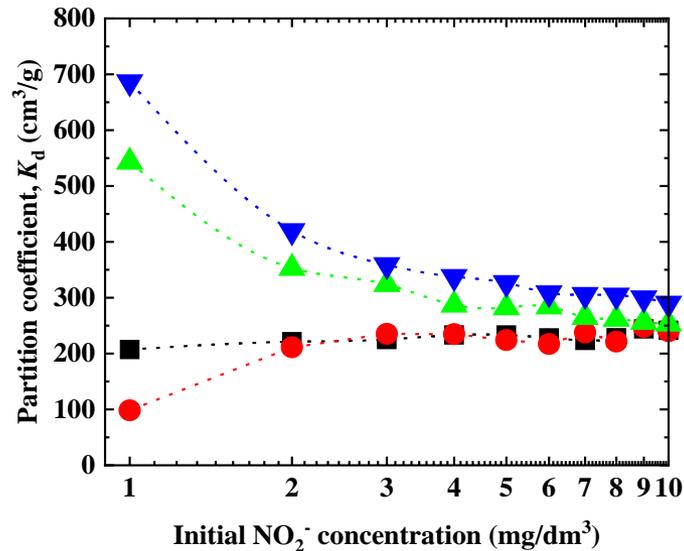
〔検討中〕

他の金属種からなるLDHの場合について



LDHを用いた水処理システムを実現するためには、LDHの陰イオン選択性を共存イオン存在下でも発現させる必要がある。これに加えて、機械的にも化学的にも安定な材料化も必要となる。

## 【海水中でのLDHの陰イオン交換反応と選択性】



NiAl(1/3, 1/4, 1/5)およびMgAl(1/3)LDHの  
 海水中での亜硝酸イオン除去実験

↓↓↓

- 海水中でも選択性は保たれる
- 低濃度での性能が高い ⇒ 実用向?!

〔検討課題〕

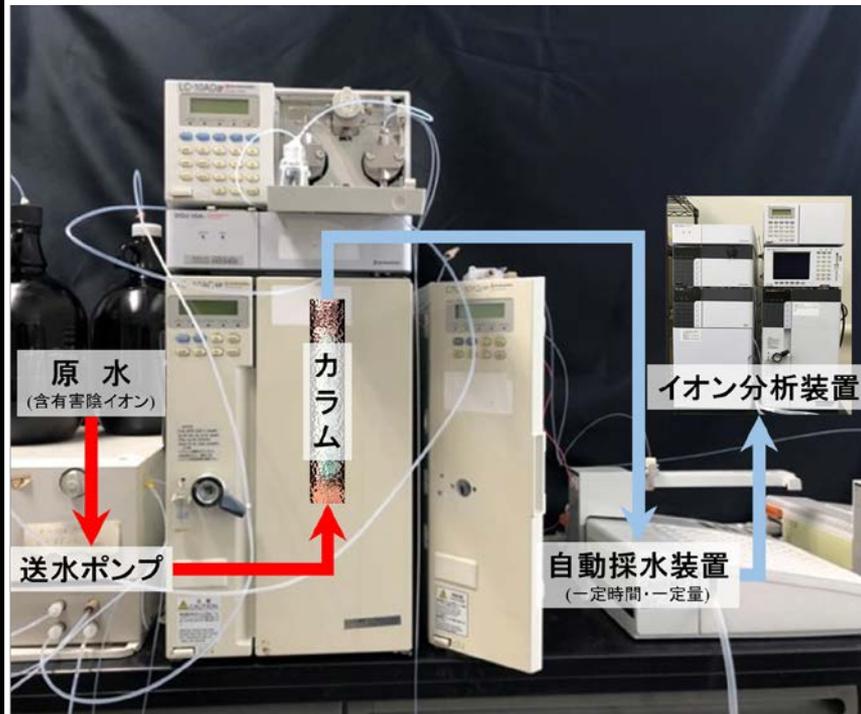
- 他の有害陰イオンに対する性能評価
- 極低濃度での性能評価

LDHを用いた水処理システムを実現するためには、LDHの陰イオン選択性を共存イオン存在下でも発現させる必要がある。これに加えて、機械的にも化学的にも安定な材料化も必要となる。

## 【通水下で水処理できるLDHカラム材の創製】

LDHを用いた実用的な水処理システムを実現するために必要となる

LDHカラム材の創製に関する研究

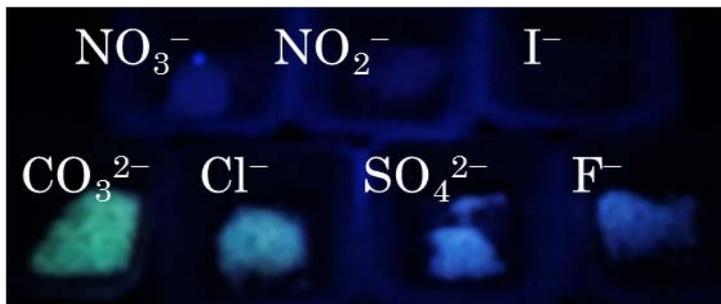


- LDH粉末のカラム化手法の確立  
(LDH膜やLDHセラミックスなど)
- LDHカラム材の形状等最適化  
どんな形状がベスト？
- 再生方法の確立

近年、光触媒やイオン導電材料としての利用が始まったLDHの機能性材料としての可能性追求のための新規機能開拓・付与

## 【希土類含有LDHの合成と光学機能評価】

発光中心として利用されている希土類イオン(Tb<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>など)を3価金属サイトに導入したLDHの合成・評価を行っている

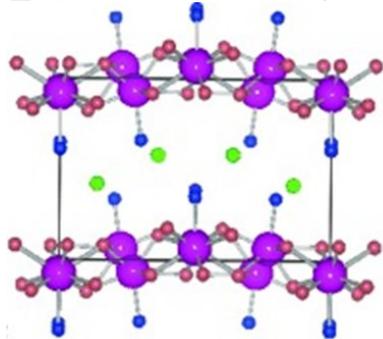


〔ラインナップ〕 Mg(Al, Tb/Eu)(1/3)LDH  
 Zn(Al, Tb/Eu)(1/3)LDH

〔新規特性〕

- 層間イオンに応じた発光特性を示す
- 飽和磁化が層間イオンに応じて変化

## 【層状希土類水酸化物のイオン交換性と光学機能との相関評価】



層間の陰イオンと層構造内の希土類イオンとの相互作用に基づく光学機能制御を目指している。

〔課題〕 電子構造に静電相互作用が与える影響の解明

はじめたばかりで謎がいっぱい！

# イオン性無機層状化合物の 層間／表面を生かした 新規光機能性材料の創製と応用

機能性有機色素のほとんどは、水溶液中で容易に機能活性の低い分子会合体を形成することが知られているため、それ自身有用な機能を有していたとしても、機能性材料として効率的に利用することは難しい。色素本来の機能発現のための方法の一つとして、無機ナノシート表面への固定化という方法がある

## 【無機ナノシート表面を利用した色素の機能発現】

水系溶媒中に剥離した無機ナノシート表面に、機能性色素を“色素本来の機能を効率的に発現できる状態（無／弱分子間相互作用状態）”で吸着固定させることにより、機能の高効率化を目指している

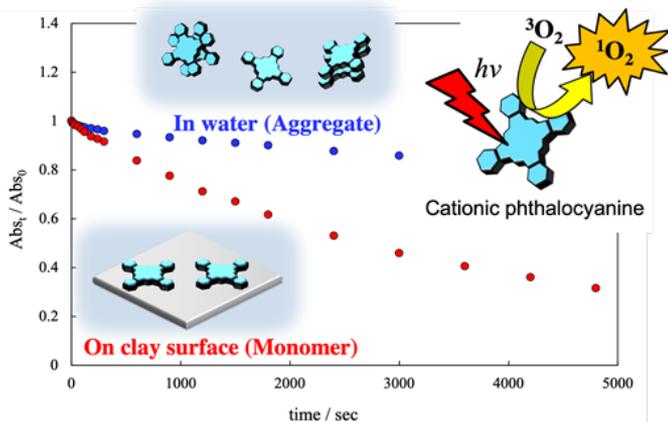
◎ 水系におけるフタロシアニン誘導体の  
 光一重項酸素発生反応の高効率化



**医療**分野や**衛生**分野への応用が期待！

[将来目標]

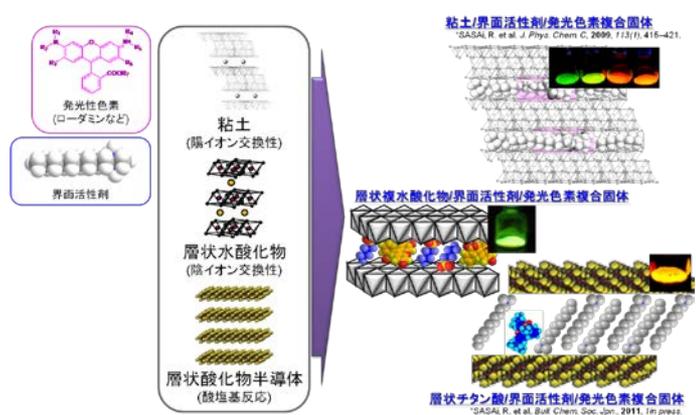
- 他の光化学反応系（光合成など）へ拡張
- 表面ならではの光物理・化学現象の開拓



機能性有機色素のほとんどは、分子間相互作用により本来の機能活性が低下するため、色素の固体材料化は難しい。固体化マトリックスの利用が一つの解決方法であるが、単なる複合化では分子間相互作用の抑制はできず、会合抑制のための成分の共存が必要となる。この成分の選択によっては新規機能付与も可能

## 【高輝度色素発光性固体材料の創製】

レーザー色素などの発光性色素は、分子間相互作用により容易にその高い発光性を失うため、通常溶液での利用が一般的である。イオン交換性無機層状化合物をマトリックスとして利用し、会合抑制剤として両親媒性分子を用いれば、高輝度色素発光性固体材料が創製できる



## 層状化合物種や色素種によらず

## 普遍的に適用可能な手法

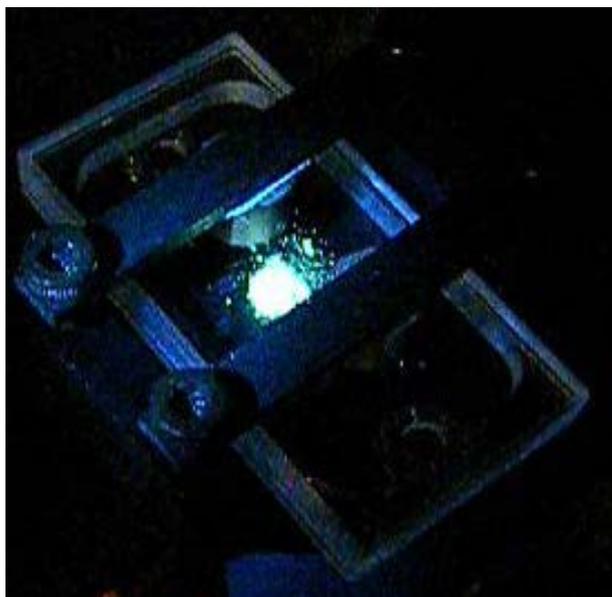
〔ラインナップ〕

- 粘土ーローダミン色素
- チタン酸ーローダミン色素
- LDHーフルオレセイン色素
- $\alpha$ ZrPーポルフィリン色素
- LDHーポルフィリン色素

〔課題〕 粉末の材料化手法の確立

## 【色調・発光変化によるガス分子検知を可能にする材料創製】

機能性色素を挿入した層間に、ガス分子が吸着すると機能性色素の色調や発光強度・色調が変化する場合がある。これを積極的に利用し、高感度かつ高選択的な分子認識材料を創製し、その応用を目指している



### 〔我々の物質の特徴〕

- 高湿度下での分子検知を得意とする
- 比較的早い応答性(≦秒)
- 可逆性の高い材料が創製可  
(繰り返し利用・リアルタイムモニタリング可)

### 〔ラインナップ〕

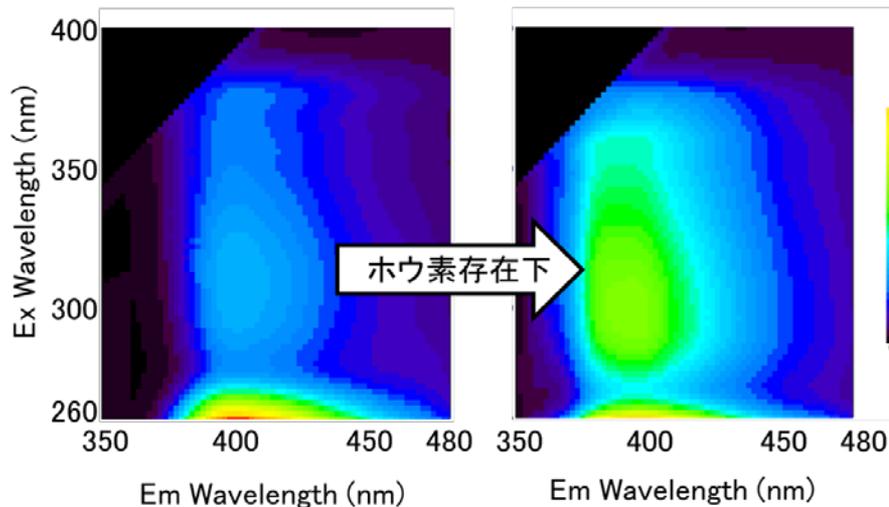
- ◎ LDH-フルオレセイン系：  
湿度, NH<sub>3</sub>, アミン類, NO<sub>2</sub>
- ◎ LDH-ピレン系：トルエン
- ◎ チタン酸-ローダミン系：  
湿度, NH<sub>3</sub>, アミン類, フェノール, ベンゼン
- ◎ 粘土-ポルフィリン系：湿度, 有機溶剤

### 〔将来的な目標〕

- ターゲットの拡充
- 材料化(バルク化, 膜化)法の確立

## 【色調・発光変化による水中イオン検知を可能にする材料創製】

比色・比蛍光分子を挿入した層間に、水中のイオンが吸着すると比色・比蛍光分子の色調や発光強度・色調が変化する場合がある。これを積極的に利用し、高感度かつ高選択的なイオン認識材料を創製し、その応用を目指している



### 〔ラインナップ〕

- ◎ LDH-フルオレセイン:  $\text{NH}_4^+$
- ◎ LDH-ホウ素比蛍光剤系
- ◎ LDH- $\text{Cu}^+$ 比色剤系

### 〔課題〕

- ◎ 感度, 濃度依存性などの評価

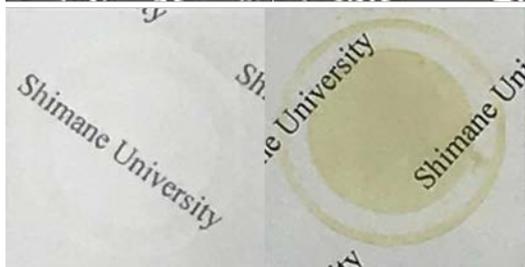
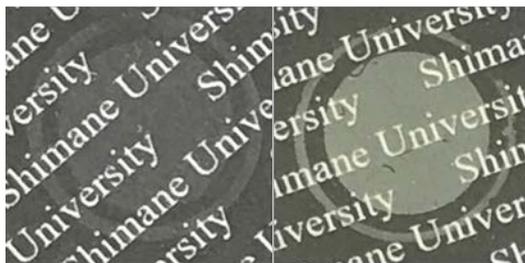
### 〔将来的な目標〕

- ターゲットイオンの拡充
- 膜もしくはバルク化技術の確立

## 【透明膜化技術の確立】

イオン交換性無機層状化合物ー機能性色素複合体中での現象の詳細を調べるためや、これを材料として利用するためには、膜化それも透明性を確保した膜を作製する方法論の確立が必要不可欠となる。当研究室では、粘土では確立されている“ろ過膜転写法”を様々なイオン交換性無機層状化合物に対して適用すべく方法論の開発を進めている

### αZrPーポルフィリン系



### LDHーポルフィリン系

### 〔ラインナップ〕

- 層状αリン酸ジルコニウム 透明薄膜
- 合成サポナイト 透明薄膜
- 層状複水酸化物 透明薄膜

### 〔課題〕

- 透明薄膜への色素分子等の導入方法の確立
- 膜厚制御法の確立
- 新規機能開拓へ向けた取り組み  
 ～光機能＋電子物性(&磁性)の可能性追求

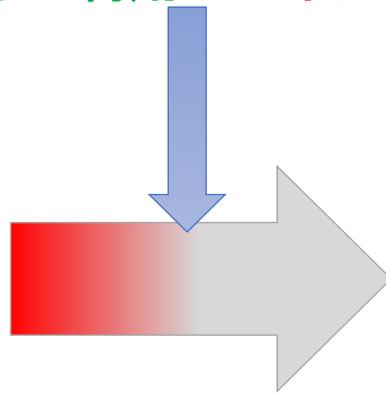
# 環境調和型資源回収技術の 研究開発

# 高効率・高選択性な資源回収のための 低環境負荷型化学処理技術の研究開発

【目的】 従来の冶金技術(高温での精錬技術)では高効率・高選択的な回収が困難もしくは未だ有効な技術が無い廃棄物や金属資源について, 化学反応(選択的な溶解・析出・酸化・還元反応)を利用した新規技術の研究開発を行う。

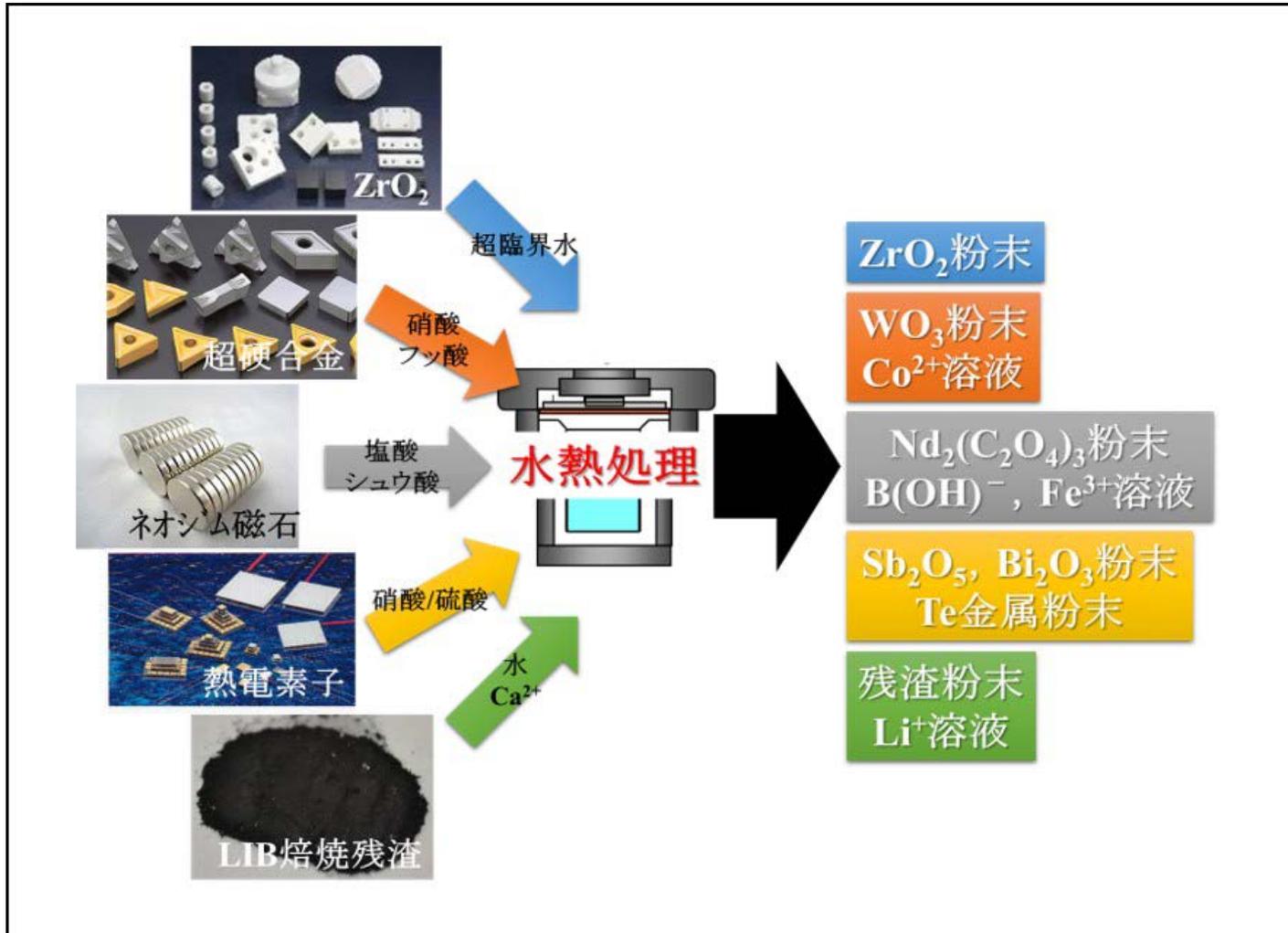
【アウトプット】 水熱処理プロセス, 湿式メカノケミカル処理プロセス,  
資源回収型水処理プロセス

化学反応の利用 + エネルギー印加



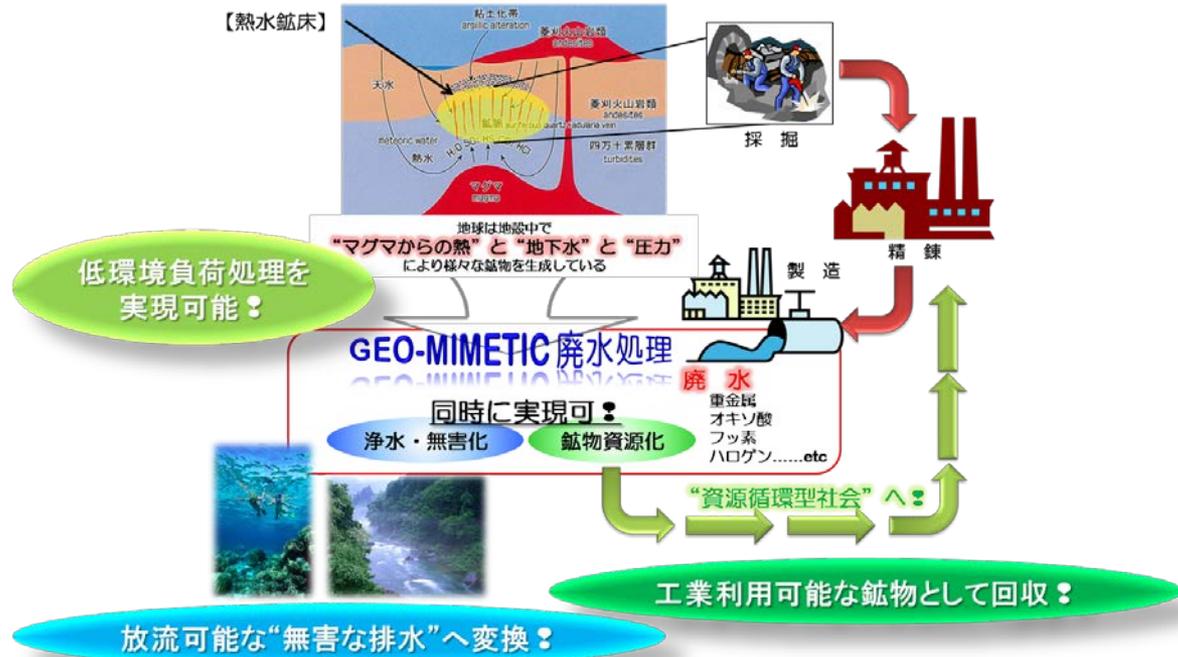
**目的の金属資源**  
**高効率 & 高選択的に回収!**

## ◎ 廃棄製品中に含まれる希少資源の選択的回収のための水熱処理プロセスの開発



方法の汎用性の確認  
&  
処理対象の拡充

◎ 廃水中に含まれる有害・有価元素イオンを工業的に利用可能な鉱物として回収することで、廃水の無害化も同時に実現できる技術“水熱鉱化処理技術”の開発

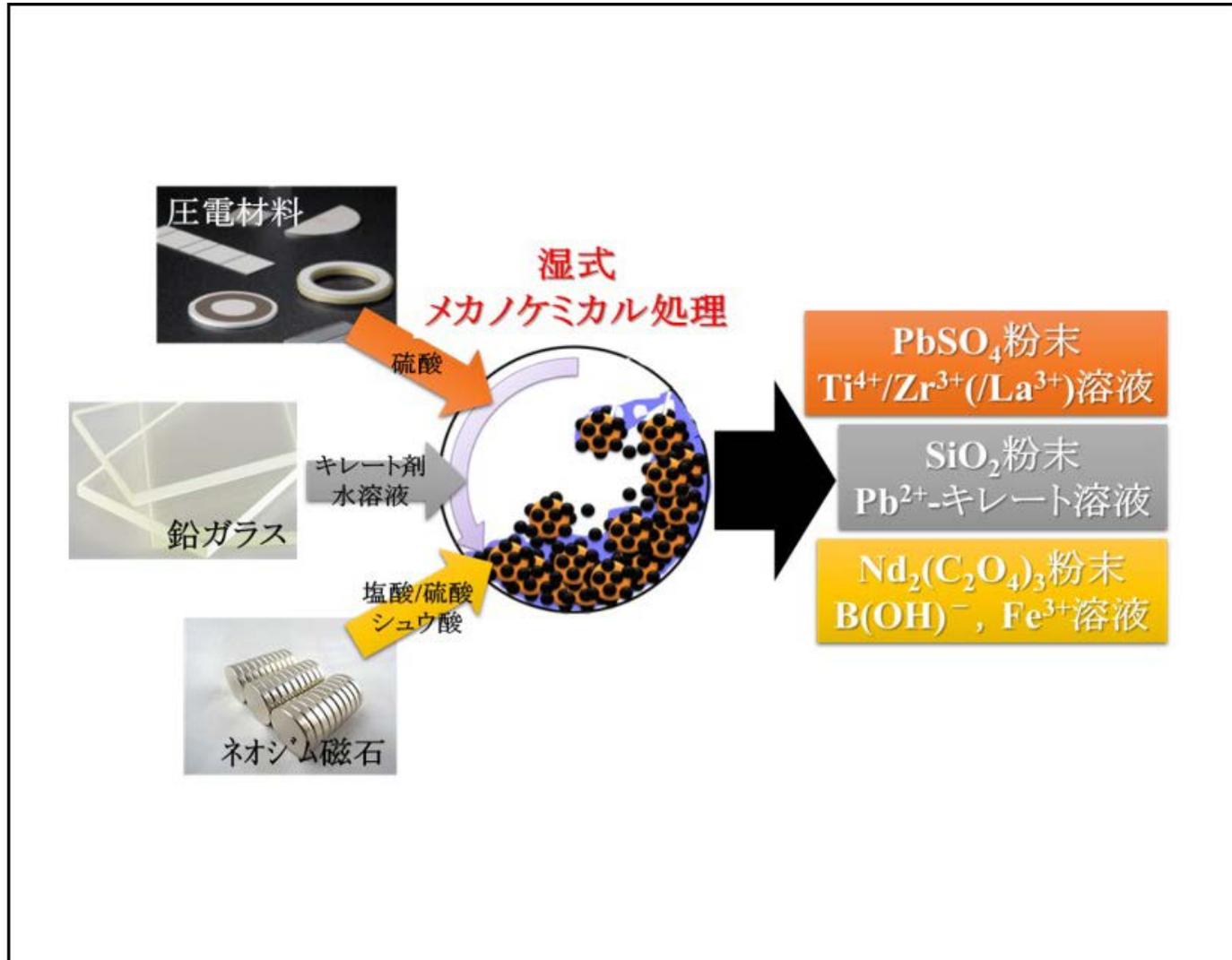


[水熱鉱化処理]: 廃水の無害化を達成！

これまで取り扱った含有元素種

- ホウ素, フッ素, リン (V, III, I), バナジウム,
- クロム, ヒ素 (V, III), セレン (IV, VI), モリブデン,
- アンチモン, テルル (IV, VI), タングステン

## ◎ 固体廃材中に含まれる希少資源の選択的回収のための湿式メカノケミカル技術の開発



方法の汎用性の確認  
&  
処理対象の拡充

## 【M2】

- 水熱条件下における層状複水酸化物の生成機構の解明
- 層状複水酸化物カラムを用いた通水型水処理システムの構築

## 【M1】

- 粘土ナノシート表面を利用した高効率光誘起一重項酸素発生系の構築
- 希土類ドーブ層状複水酸化物の発光特性への陰イオン種の影響評価と
- 粘土ナノシート表面を利用したポルフィリン誘導体の高次励起状態の安定化の実現とその機構解明
- Fe<sup>3+</sup>をイオン交換サイトする層状複水酸化物の合成と陰イオン選択性評価と水処理への適用

## 【B4】

- 粘土ナノシート表面上におけるRu錯体イオンの三重項状態の安定化現象
- 層状希土類水酸化物の発光特性評価と陰イオン選択性の相関の解明
- 芳香族分子を発光変化により選択的に検知できる機能性層間化合物の創製と評価
- 層状複水酸化物透明膜中に取り込まれた金属ポルフィリンの軸配位現象の解明
- 粘土透明膜中に取り込まれたシアニン色素の高次励起状態からの発光
- 焙焼残渣からの高効率リチウム回収技術の開発

## 【研究関連スケジュール】

### 〔年間〕

- 3月 配属(歓迎会)
- 4月 トレーニング
- 5月 テーマ決定・実験開始
- 7月 前期進捗報告
- (8月 OB会など)
- 9月 学会発表
- 12月 研究まとめ(忘年会)
- 2月 卒・修論発表会(打ち上げ)
- 3月 卒業・修了(祝賀会)
- 大掃除
- 学会発表(M1)

### 〔主な研究室のルール〕

コアタイム: 10:00~17:00

休暇: 夏・冬・春(要申請)

アルバイト: OK

就活: もちろんOK

部活: OK

欠席の際は要連絡

### 〔定期的な行事〕

進捗報告会: 毎週(各自月に1回程度)

文献紹介会: 毎週(各自年間1~2程度)

COVID-19の状況により随時変更します。  
何よりメンバーの健康第一!!



## 1. 学外での実験

研究室や学内で行うことができない実験を、他大学などで行うために出かけることがあります。  
〔実績〕

SPring-8(放射光X線回折など)

NIMS(NMR, 分子動力学計算実験など)

広島大(構造解析)

名古屋大学(XANES, ESRなど)

## 2. 成果発表

国内学会や国際学会に参加し、学生自ら成果を発表します。

※修士学生：春・秋2回程度/年，学部4年生：冬に1回あるかも

〔2019年実績〕2020年度はCOVID-19のため成果発表はすべてOnline

千葉，横浜，香川，鳥取，沖縄，高知，埼玉，

## 3. 交流

国内外の研究者・開発者や先方の学生たちとの交流を行います。

〔2019年度までの実績〕2020年度はCOVID-19のためほとんどの交流が中止に...

大学等：首都大学東京，信州大学，広島大学，立命館大学，千葉大学，SPring-8など

企業等：共同研究先の企業との打ち合わせ

# よくある質問

Q 無機ナノシート科学研究室ってやばい？

A: やることをやっていれば大丈夫ですよ.

Q 忙しい？

A: 忙しい方だとは思いますが, 就活はもちろん, バイトや趣味の時間は制限してません. やることをやっていれば大丈夫ですよ.

Q 楽できる？

A: それは無理ですね. やることをやらしてもらわないとね.

Q 成績悪くても大丈夫？

A: やる気があれば問題なしです. 興味をもって取り組んでね.

Q ちゃんと教えてもらえる？

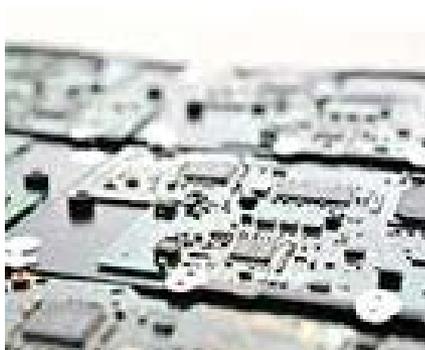
A: もちろんです. 最初はみんなできません. 徐々にいろいろと覚えて, 一人でいろいろとできるようになりましょう. 実験技術だけでなく, データの取り扱い, 考察・議論の仕方, プレゼンの仕方などなど, 一つ一つ成長できるようにみんなをサポートします.

# 研究室メンバー

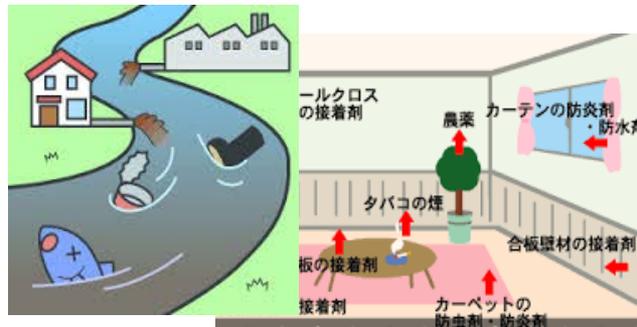


# 解決したい社会的課題

現代社会における諸問題.....



資源枯渇



環境保全



光エネルギー利用

これらの問題解決に向けた新規材料・新規技術の研究開発が必要!!

笹井藤村研究室では...

無機層状化合物をベースとし、課題を解決できる  
革新的な材料や技術の創出を目指しています。  
(現象や機能の原理原則を押さえつつ、実用を目指す)

キーワード: イオン交換性層状無機化合物・光機能・電子機能  
低次元無機-有機複合系・水処理・資源回収・環境モニター

笹井・藤村研究室では

好奇心・探求心が旺盛な人    チャレンジ精神のある人    お菓子作りが得意な人  
心身ともに丈夫な人    大学院まで進む気概のある人    人が好き・人とのつながりが好きな人

を求めています

...と書きましたが...

**来るものは拒みません！**

私たちと一緒に

**“科学(Science)”**

を楽しんでくれ、

**“研究開発 (Researches & Developments)”**

に前向きに取り組み、一緒に成長しましょう！

ぜひ一度、研究室に見学に来てください。

1号館5階524号室(藤村居室)・5階523号室(笹井居室)

URL: [http://www.ipc.shimane-u.ac.jp/eco\\_lim\\_lab/index.html](http://www.ipc.shimane-u.ac.jp/eco_lim_lab/index.html)

すこしでも興味ある方

→『粘土を利用して環境を見る！ きれいにする？』

『夢ナビトーク 笹井亮』で検索すると出ます(短いのがYouTubeにもあるよ)。