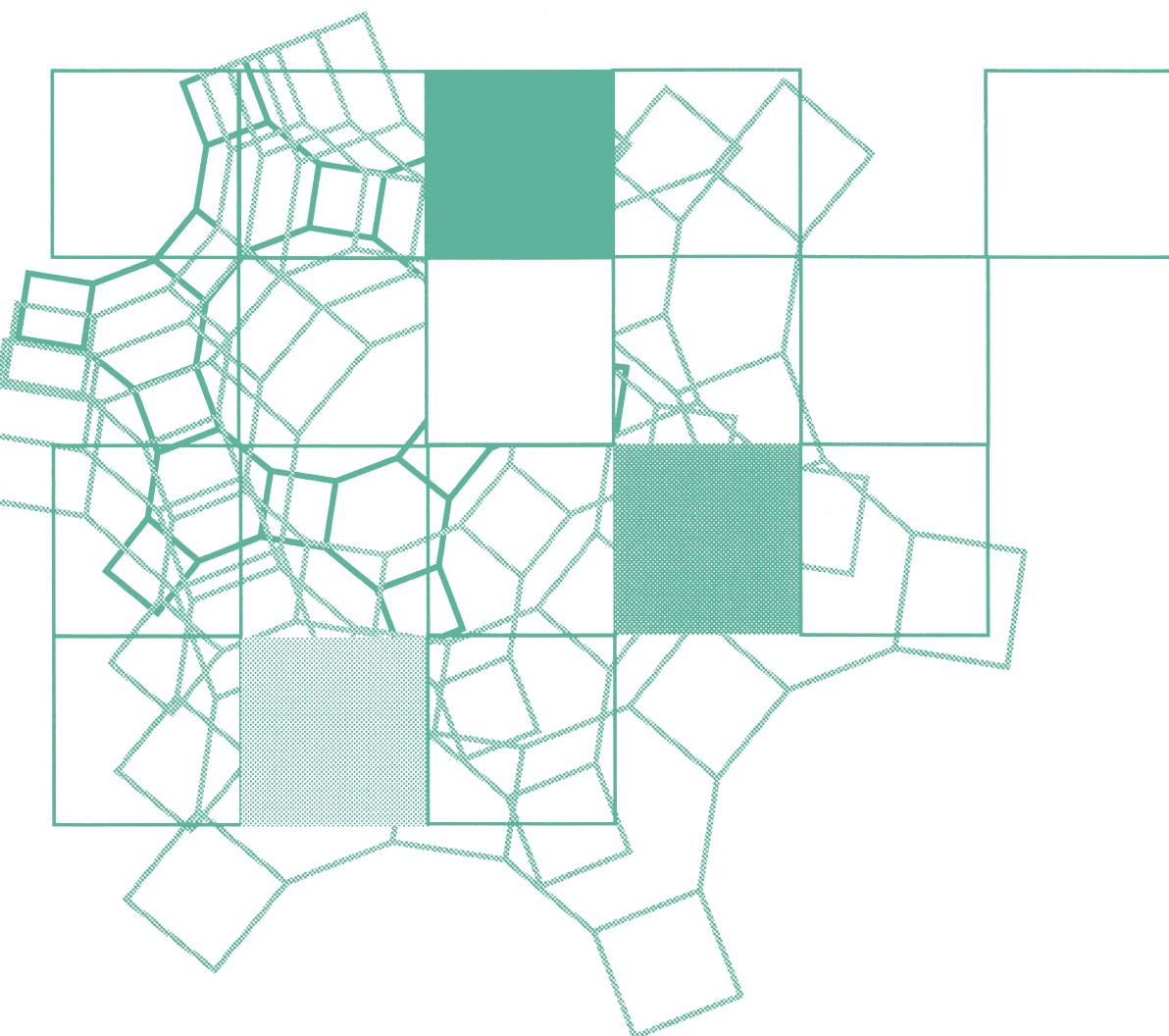


Vol.37
No.4
2020

ゼオライト



日本ゼオライト学会
Japan Zeolite Association

目 次

解 説	液晶分子の自己組織化を利用した ソフトなジャイロイド構造膜の創成一川尚広 ...107
-----	---

お知らせ (115) 法人会員名簿 (117)

《 解 説 》

液晶分子の自己組織化を利用した
ソフトなジャイロイド構造膜の創成

一川尚広

ある種の両親媒性分子は自己組織化し精緻なナノ構造を形成する。特に、溶媒または熱の存在下において安定な相として周期ナノ構造を形成するものは液晶として分類されている。液晶が形成するナノ構造は、動的であるため、多量の溶媒や過剰の熱の印加により崩れてしまう。これらの液晶が形成するナノ構造を固定化して利用する手法として、液晶分子に重合性官能基を導入し(=液晶性のモノマーを設計し)、自己組織化した状態で*in situ*重合する手法が研究されてきた。本稿では、この手法をもととして我々が近年開発したソフトなジャイロイド構造膜の設計と機能について解説する。これまで我々は、双性イオン型(Zwitterion)骨格を有する液晶分子の設計について精力的に研究を進めてきた。この分子は、ある種の酸の存在下においてジャイロイド構造を形成する。この液晶性Zwitterionの分子設計に重合基を導入したものを開発することで、液晶が作るジャイロイド構造を高分子膜化することができた。得られるジャイロイド構造膜は含水状態において極めて高いイオン伝導度($9.9 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$)を示した。この結果に関して、我々が解明してきた構造解析結果や機能評価についても概説する。

キーワード：液晶，ジャイロイド，自己組織化，プロトン伝導

1. 緒言

両親媒性分子は水中において自己組織化し様々なナノ構造を形成する。このナノ構造を鋳型としてテトラエトキシシランのゾルゲル反応を進行させると、細孔径が制御されたメソポーラスシリカを得ることができる。このような分子鋳型法は1990年代より急激に発展し、多孔質物質研究における重要な研究潮流を築き、触媒・吸着剤など広い分野で研究されてきた¹⁾。この水中における両親媒性分子の自己組織化に関しては、液晶研究の分野において『リोटロピック液晶』として深く研究が進められてきた。両親媒性分子の分子構造や濃度・温度などが自己組織化構造(ナノ構造)にどのように影響するのかなど基礎的な知見が積みあげられてきた。このようなりोटロピック液晶の研究の流れの中でも、

『両親媒性分子が形成する液晶ナノ構造を固定化したい!』という考えが1990年代頃より活発になり、様々な重合性の両親媒性分子が設計されてきた²⁾。つまり、両親媒性分子自体を重合反応により連結し、液晶状態で形成された分子集合構造を保ったまま高分子化するアプローチである。熱的に液晶状態を示すサーモトロピック液晶系においてもこのアイディアは展開され、様々なサーモトロピック液晶性モノマーも開発されている。

東京大学の加藤隆史先生の研究室では、イオン性の骨格を有する液晶性モノマーの設計とそれらを用いたイオン伝導性ナノ構造膜の創成・機能評価について先駆的な研究を展開し続けている。特に、分子構造を適切に設計することで一次元のカラムナール相・二次元のスメクチック相・三次元の双連続キュービック相を作り分けることで様々な次元性を持ったイオン伝導膜を生み出すことに成功してきた³⁾。筆者が学生時代に加藤研究室に所属していた時には、扇形の疎イオン性部を有するアンモニウム塩(図1a)が溶媒なしのバルクの状態でも双連続キュービック液晶相を示すことを発見した⁴⁾。双連

受理日：2020年9月10日

東京農工大学

〒184-8588 東京都小金井市中町2-24-16

E-mail: t-ichi@cc.tuat.ac.jp

Copyright © 2020 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

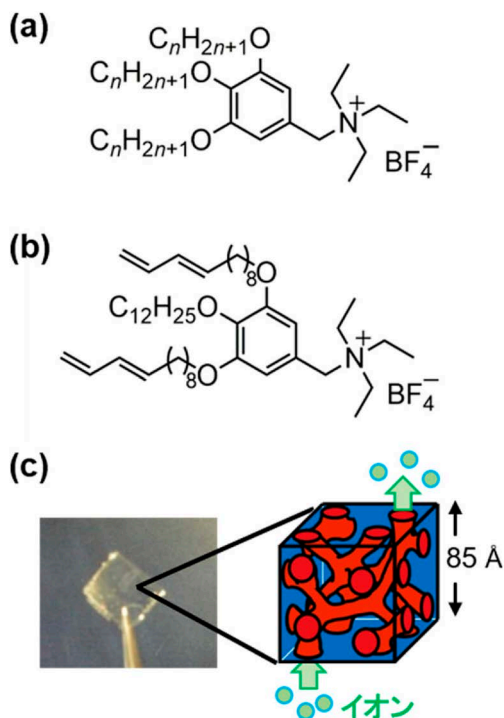


図1. (a) 扇形アンモニウム塩⁴⁾, (b) 重合基をアルキル鎖末端に有する扇形アンモニウム塩⁵⁾, (c) 重合性扇形アンモニウム塩を用いて作製した自立性高分子膜(三次元イオン伝導チャンネルを有している.)

続キュービック液晶はジャイロイド構造を形成する液晶相である。この扇形アンモニウム塩のアルキル鎖の末端に重合基を導入した分子(図1b)を設計し、重合固定化することで、三次元イオン伝導膜を作ることにも成功した(図1c)⁵⁾。この高分子膜も本稿のタイトルに挙げたソフトなジャイロイド構造膜の1つであるが、この膜の詳細については原著論文を参照されたい⁵⁻⁷⁾。このように両親媒性分子が形成する自己組織化ナノ構造を固定化する方法として、両親媒性分子『自体(そのもの)』に重合性の官能基を導入し、分子集合状態(液晶状態)で重合するアプローチは、高分子膜の持つ『しなやかさ』と液晶性分子が作り出す『精緻なナノ構造』を併せ持つソフトナノマテリアルを生み出すことができる。

我々の研究グループでは、この重合性液晶を用いたソフトナノマテリアル設計の中でも、ジャイロイドナノ構造(図2)の形成を目指して様々な分子デザインを進め独自のナノ構造膜を開発してきた。本稿

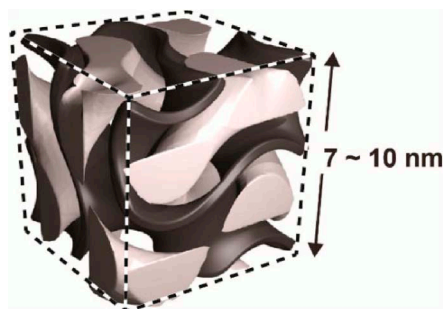


図2. 双連続キュービック液晶が形成するジャイロイドナノ構造

では、ジャイロイド構造膜について、『設計の観点』から解説する。また、得られたジャイロイド構造膜の機能についても紹介する。

2. ジャイロイド構造を形成する液晶分子の設計

2.1 双連続キュービック液晶とは？

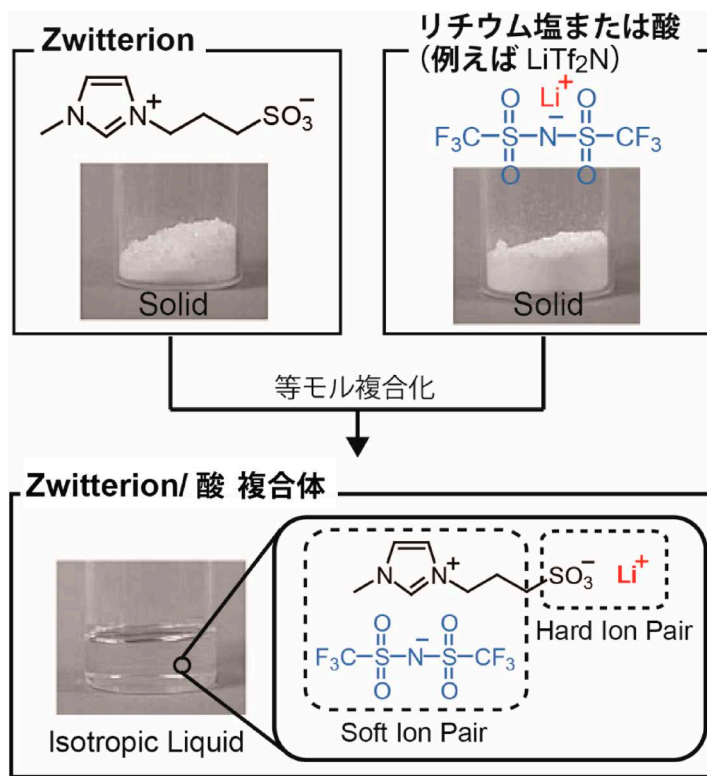
双連続キュービック液晶は、自己組織的に格子長が約7~10 nmのジャイロイド構造(または他の対称性のキュービック構造)を形成する液晶相の一種である^{8,9)}。1960年代に発見された液晶相であるが、他の液晶相と比較して珍しく、機能展開の例は限られていた。近年、この独特な三次元構造を機能(例えば、分離膜¹⁰⁾やイオン伝導体¹¹⁾)へと展開するアプローチが注目を集め始めている。

2.2 ジャイロイド構造膜の設計戦略の概略

一般に、液晶が形成する分子集合構造を重合して固定化するためには、『目的の分子集合構造を形成する液晶性モノマーの設計』と『構造を保ったまま *in situ* 重合する手法・条件の探索』の2つが重要となる。液晶分子の分子構造と分子集合構造の相関関係はこれまで数多くの研究者によって調べられてきたが、我々が目的とする双連続キュービック液晶に関しては、分子例が乏しく、意図的に設計することは容易ではない。そこで、前段階として、双連続キュービック液晶を発現する分子の設計指針を確立し、得られた指針をもとに液晶性モノマーを設計することが重要と考えた。

2.3 Zwitterionを用いた液晶分子設計

ジャイロイド構造を設計する上で、構造中に含まれる三次元極小界面(ジャイロイド極小界面)に着目した。この極小界面は、鞍型の界面構造からなっ

図3. Zwitterionとリチウム塩の混合による複合体形成^{12,13)}

ている。一般に、鞍型構造は、平坦な板の上表面と下表面が直交した形で収縮することで得られる。ポテトチップスの形が鞍型構造になっているのも同じ理屈で説明できる。このような鞍型の分子集合構造を誘起することがジャイロイド構造の設計に重要と考えた。このような湾曲界面の誘起に向けて、どのような分子骨格が適しているか思案する中で、Zwitterion (双性イオン) にめぐり合った。Zwitterionとはカチオンとアニオンが共有結合で連結した有機塩である。着目した特性として、図3に示したようなイミダゾリウムカチオンとスルホネートアニオンからなるZwitterion自体は非常に融点の高い塩であるが、ある種の酸やリチウム塩 (例えば、ピストリフルオロメタンスルホニルイミドリチウム塩 (LiTf_2N)) などを等モルで複合化すると、室温で液体状態を形成する (図3)^{12,13)}。Zwitterionを平面上に並べ、上記の特性を利用して適度にZwitterion部分の分子実効体積を膨潤させることができれば、目的のジャイロイド極小界面が得られるのではないかと考えた。Zwitterionを頭部として有する両親媒性分子

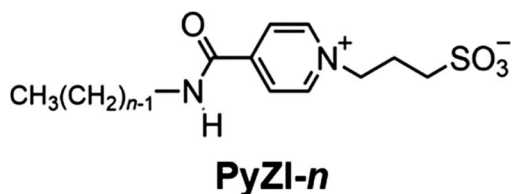


図4. 両親媒性Zwitterion (PyZI-n) の分子構造

として **PyZI-n** を設計し、数ステップの反応を経て合成した (図4)¹⁴⁾。ピリジニウム環は、合成のし易さなどの理由で選択したが、結果的にこのカチオンの選択は双連続キュービック液晶の設計に非常に適していることがわかりつつある¹⁵⁾。作製した **PyZI-n** の液晶性を偏光顕微鏡で観察したところ、単独ではレイヤー状のスメクチック相を形成することがわかった。また、この液晶状態の **PyZI-n** を高温まで昇温したところ、200℃まで上げても等方相転移しないことから、Zwitterion部位間で強い分子間相互作用を形成していることが示唆される。メタノールを共溶媒として、**PyZI-n** と HTf_2N をモル比1:1で混合し、溶媒留去することで **PyZI-n/HTf₂N** 複合体

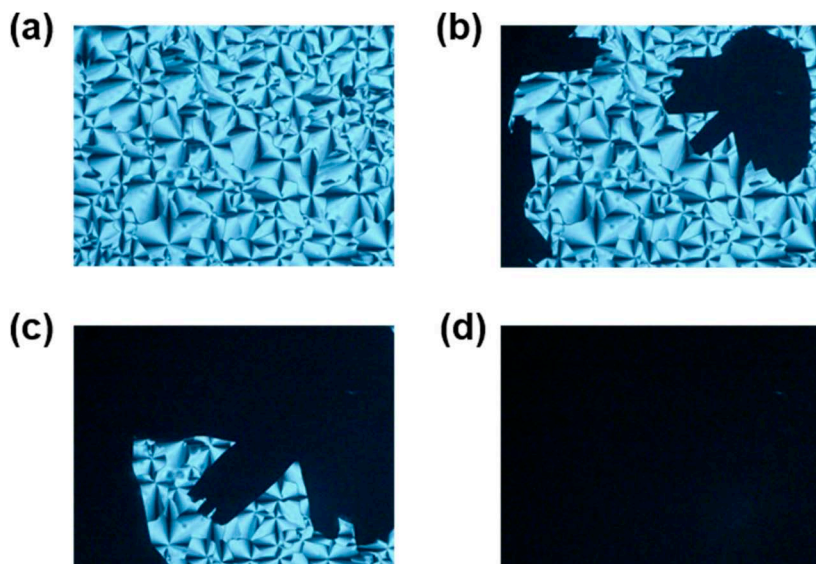


図5. カラムナー相から双連続キュービック相への転移を偏光顕微鏡で観察した様子 (Copyright © 2012, American Chemical Society)

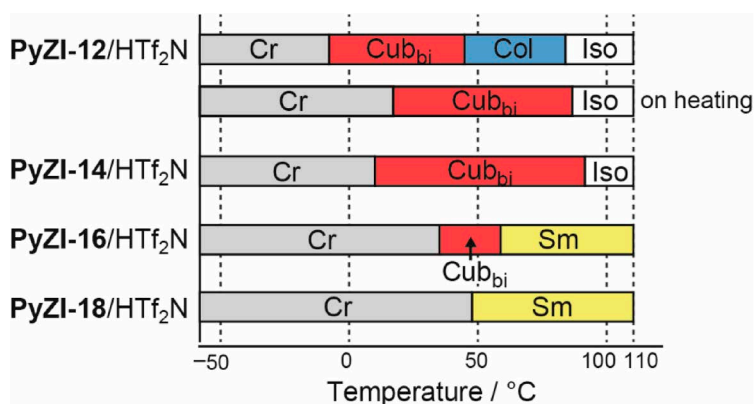


図6. PyZI-*n*/HTf₂N 複合体の熱相転移挙動 (Copyright © 2012, American Chemical Society)

を作製した。複合体は、アルキル鎖長にもよるが 80~100℃ くらいの温度域で透明点を示した。PyZI-*n* と HTf₂N 間でイオン交換が起こり、Zwitterion 部位間の分子間相互作用が弱まっていると考えられる。このイオン交換の進行は、ラマン分光測定や IR 測定によっても確認することができた^{16,17)}。

PyZI-12/HTf₂N の相挙動を偏光顕微鏡を用いて観察した。80℃ 付近でカラムナー相に特有のテクスチャを現し(図 5a), 更に冷却していくと、45℃ 付近において複屈折のない光学的に等方的なドメインが出現し(図 5b, c), このドメインが成長することで、完全に暗視野になった(図 5d)。これは光学的

等方なキュービック相への転移を意味している。様々な温度において X 線回折測定を行ったところ、それぞれの液晶相は、シリンダー状のカラムナー (Col) 相・双連続キュービック (Cub_{bi}) 相であると同定することができた。アルキル鎖長の異なる一連の化合物の相挙動を図 6 にまとめた。アルキル鎖の伸長に伴い、発現する液晶相が Cub_{bi} 相からスメクチック (Sm) 相へと変化していつていることから、得られたキュービック相は『順相の Cub_{bi} 相 (三次元チャンネルドメインをアルキル鎖が占有し、その周りのドメインをイオン性骨格が覆っている構造)』を形成していることがわかった。

2.4 Zwitterionを用いたジャイロイド極小界面の機能化

双連続キュービック液晶の機能化に関する研究例のほとんどは図2の白色で示した三次元ナノチャンネルを機能場とした利用がほとんどであった。筆者が東京農工大学の大野弘幸／中村暢文研究室に助教として着任し、新たな研究を構想している際に、黒色で示した界面(ジャイロイド極小界面)も空間的に三次元に連続して広がっていることを考えると機能場として魅力的だと着想した。

両親媒性Zwitterion (**PyZI-n**)とHTf₂Nは、イオン交換を伴い、協調的に自己組織化していると考えられる。つまり、HTf₂NのH⁺はSO₃⁻アニオンと優先的にイオンペア(もしくはSO₃H基)を形成し、結果的にTf₂N⁻アニオンは**PyZI-n**のピリジニウムカチオンとイオンペアを形成することになる。それぞれのイオンペアについて考えると、SO₃H基は親水的なイオンペアであるのに対して、ピリジニウムカチオンとTf₂N⁻アニオンの組み合わせは疎水的なイオン液体を形成するイオンペアである。このような特徴をもとに、自己組織化により得られたジャイロイド構造の特徴を考えると、三次元ジャイロイド極小界面に沿って親水的なSO₃H基が配列し、その上下を疎水的なイオン液体様の単層レイヤーがサンドイッチした構造になっていると考えられる。もしこのような構造体に水を少量添加すれば、水はこの親水的な界面に沿ってのみ染み込み、水分子の三次元ナノシートを得られるのではないかと考えた。また、それに伴い、界面に沿った三次元高速プロトン伝導も実現できるのではと着想した。**PyZI-14**/HTf₂Nの含水率を調整したところ、2.5 wt%から10 wt%まで含水率を調整することができた。10 wt%以上含水させるとCol相を発現した。これらの含水サンプルについてイオン伝導度を測定したところ、含水率の上昇に伴い伝導度が大幅に上昇する現象を確認できた。例えば、含水率9.4 wt%のサンプルは、 $3.1 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ の伝導度を示した。一般に、含水物質中のプロトン伝導はビークルメカニズムとグロータスメカニズムの2つのメカニズムによって促される。グロータスメカニズム(バケツリレー型の伝導機構)のみに依存して長距離にプロトンを輸送可能な媒体を作ることができると、伝導度は $10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ オーダーまで上げることができる。**PyZI-14**/HTf₂Nの含水率は約

10 wt%までしか上げることができなかったが、もし液晶が形成する分子集合構造を固定化し、含水率を更に高めてもジャイロイド構造を維持するような膜を作ることができれば、プロトン伝導度を極限まで高めることができるのではないかと考えた。

3. ジャイロイド構造膜の設計と機能

3.1 重合性両親媒性Zwitterionの設計

これまで我々が開発してきた両親媒性Zwitterion+酸の組み合わせからなる複合体は、添加する酸の割合や酸の種類など様々なパラメータによって複合体が発現する液晶相や相転移温度を大幅にコントロールすることができる¹⁴⁻²¹⁾。そのため、重合性基の導入や*in situ*重合などへの展開に適しているのではという勝算のもと、重合性基を有する分子の設計に挑戦した。様々な分子を設計・合成し、それらの物性や液晶性を調べる中で、図7に示した**Diene-GZI**が目的を達成する上で優れた分子であることを見いだした²²⁾。この分子の特徴として、下記の①～④が挙げられる。①両親媒性分子のイオン性頭部としてZwitterion骨格を有している。②重合性官能基としてジエン基を有している。③このジエン基が両親媒性分子のイオン性頭部とアルキル鎖の間に導入されている(一般に、液晶性モノマーの設計においてはアルキル鎖の末端に導入する例が多い)。④両親媒性分子二対がリンカーにより連結された双子型の設計になっている(一般的にジェミニ型分子と呼ばれる。双子型分子設計を採用することで、一分子中に重合性官能基を2箇所導入することができる点が重要である)。このような分子を*in situ*重合すると、それぞれの分子が架橋点となりうるため、構造安定性の高い高分子膜が得られると考えた。実際に、**Di-**

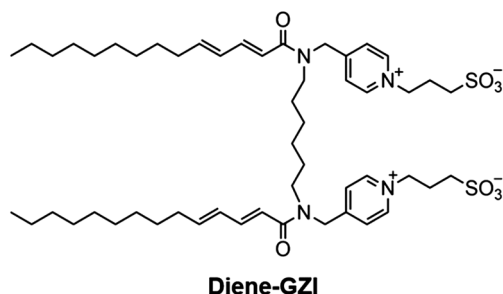


図7. 両親媒性Zwitterionモノマー (**Diene-GZI**) の分子構造

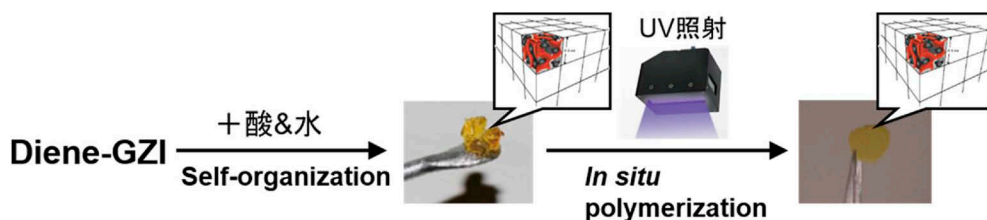


図8. 液晶性モノマーからジャイロイド構造膜を作製する手順

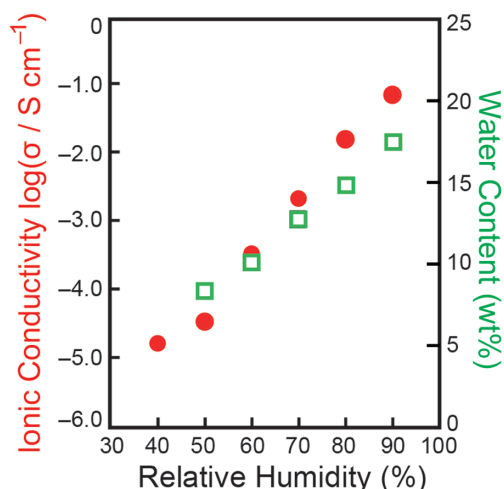


図9. ジャイロイド構造膜中の含水率(□)とイオン伝導度(●)の相対湿度依存性

ene-GZIと種々の酸と水を適切な量で混合し複合体を作製すると、複合体は双連続キュービック相を発現し、自己組織的に格子長が約9 nmのジャイロイド構造を形成した。ジャイロイド構造状態(状態としては液晶)のサンプルに少量の光重合開始材を混ぜ込み、紫外光を照射すると分子間での重合反応が進行し、ジャイロイドナノ構造を維持したまま自立性の高分子膜(Film-G)へと形態変化した(図8)²²⁾。得られた高分子膜は曲げることも可能である一方、様々な有機溶媒や水に不溶であり、溶媒に浸漬後も膜中のモルフォロジーやナノ構造は維持されていることもわかった。

3.2 プロトン伝導膜としての評価

Film-Gを湿度コントロール下において静置し、含水率の湿度依存性を評価したところ、膜中の含水率を約8~17 wt%まで制御できることがわかった。様々な含水率のFilm-Gについて、交流インピーダンス法によりイオン伝導度測定を行った。膜の含水

率(□)とイオン伝導度(●)の湿度依存性を図9にプロットした。含水率が8.1 wt%と低い状態では伝導度は低い値(約 10^{-5} S cm⁻¹のオーダー)であったのに対して、含水率を15.6 wt%まで上昇させると10,000倍ほど伝導度が上昇した²²⁾。含水率が低い時は、ジャイロイド極小界面上に集められた水分子は途切れ途切れの水素結合ネットワークしか作れずグロータス機構による伝導は短距離的にしか機能できないが、含水率が上昇し、十分な数の水分子がジャイロイド極小界面上に配置された状態では、水分子ネットワークの連続性が長距離的にも維持され、長距離のグロータス機構による伝導が可能となったためだと考えられる。

含水率15.6 wt%のFilm-Gに対し、温度可変条件におけるイオン伝導度を調べた。温度の上昇に伴い徐々にイオン伝導度が上昇し、約70℃において 9.9×10^{-2} S cm⁻¹という値を示した。この値は汎用のプロトン伝導性高分子膜(例えば、ナフィオン)に匹敵する値である。比較実験として、構成成分が全く同じだがアモルファス状態で重合した高分子サンプル(Film-A)を作製し、同様にイオン伝導度を測定した。得られた結果を比較すると、Film-AはFilm-Gと比較して200倍以上低いイオン伝導度を示すことがわかった。これらの結果は、高分子膜中にSO₃H基を秩序だって並べることが高速プロトン伝導の発現に極めて重要であることを顕著に表す結果である。

3.3 高分子膜のナノ構造解析

ジャイロイド構造膜内部のナノ構造をより詳細に調べるために、イギリスのSheffield大学のZeng博士と共同でシンクロトロン小角X線散乱測定を行った²²⁾。測定によって得られたX線散乱ピークを適切に指数付けし、逆フーリエ変換することで、膜内部の電子密度分布を三次元に可視化することに成功した。高分子膜Film-Gの単位立方格子中の電子密度

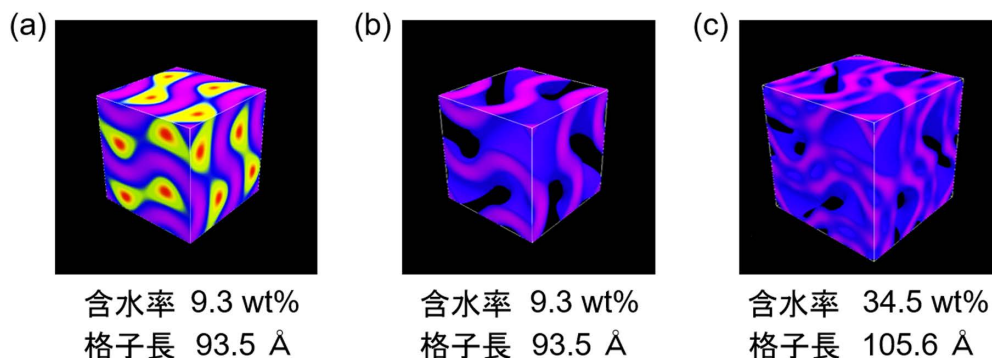


図10. ジャイロイド構造膜中の電子密度マップ

マップを図10aに示す。一辺が約9 nmの立方格子は、電子密度が低い三次元的分岐したチャンネル構造と電子密度が高いジャイロイド極小界面の2つの双連続ドメインによって形成されていることがわかる。電子密度が高いZwitterion部位がジャイロイド極小界面に沿って配列し、電子密度が低いアルキル鎖部位がチャンネル構造を充填するように分子が配列しているだろうという我々の予想を裏付ける結果を得ることができた。

含水に伴い膜中のナノ構造がどのように変化していくかを調べるために、シンクロトロン小角X線散乱測定・解析を含水率変化させた**Film-G**についても行った。湿度コントロールだけでなく真空引き・浸漬などの手順を踏むことで、より多彩な含水率の**Film-G** (含水率1.2, 9.3, 17.0, 34.5 wt%) を得ることができたので、それらについて測定を行った。含水率の上昇に伴って、膜中の立方格子長が約9.0 nmから約10.5 nmまで拡張するものの、立方周期性は維持されていることがわかった。電子密度の高いジャイロイド極小界面に着目してそれぞれの電子密度マップを比べてみると興味深い差異を見いだすことができた。低含水率の**Film-G**は、電子密度の最も濃い紫色の領域はジャイロイド極小界面にぴったり沿って形成されているが(図10b)、含水率34.5 wt%の**Film-G**の電子密度マップにおいて、紫で示した最も電子密度の高いレイヤーが上下に分裂し、中間に電子密度がやや高い領域(青色)が出現している(図10c)。**Film-G**中に水分子が取り込まれていく際、水分子はZwitterion部位の強い水合力に引き付けられて配列し、次第にジャイロイド極小界面上の全面が水分子で覆われ始めていると考えられる。

ジャイロイド極小界面上に密に取り込まれた水分子は互いに水素結合ネットワークを形成し、それを介したグロータス機構の発現が高速なプロトン伝導度の発現に寄与していると考えられる。このような極めて薄いにもかかわらず三次元に連続した水分子の水素結合ネットワークは『三次元アクアナノシート』と呼ぶに相応しいと考えている。

4. 終わりに

低分子の液晶性モノマーを設計し、自己組織化した状態で重合するアプローチは、柔らかさと精緻なナノ構造を併せ持つ高分子膜を作り出す方法として極めて重要である。本解説では我々が近年成功したZwitterionを用いた分子例について紹介した。特に、液晶が形成するナノ構造の中でも、三次元の立方周期性と連続性を兼ね備えたジャイロイド構造に焦点を当てた研究例について紹介した。本稿を通して、高分子膜中の『構成単位分子』を配列することが高機能の設計に如何に重要であるかを実感していただければ幸いである。このような『分子を並べるための液晶研究』は世界的にも多くの研究者が取り組んでいるので、是非それらの研究例についても拝見していただきたい。本稿で紹介したジャイロイド構造膜については、構造・物性値や機能などの面においてまだまだ未知数な点が多い。今後、様々な研究者と連携することで、このジャイロイド構造膜に関する謎と可能性を探究していきたい。

参考文献

- 1) T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 1535 (1990).

- 2) S. Kato, T. Kunitake, *Polym. J.*, **23**, 135 (1991).
- 3) T. Kato, M. Yoshio, T. Ichikawa, B. Soberats, H. Ohno, M. Funahashi, *Nat. Rev. Mater.*, **2**, 17001 (2017).
- 4) T. Ichikawa, M. Yoshio, A. Hamasaki, T. Mukai, H. Ohno, T. Kato, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 10662 (2007).
- 5) T. Ichikawa, M. Yoshio, A. Hamasaki, J. Kagimoto, H. Ohno, T. Kato, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 2163 (2011).
- 6) M. Henmi, K. Nakatsuji, T. Ichikawa, H. Tomioka, T. Sakamoto, M. Yoshio, T. Kato, *Adv. Mater.*, **24**, 2238 (2012).
- 7) N. Marets, D. Kuo, J. R. Torrey, T. Sakamoto, M. Henmi, H. Katayama, T. Kato, *Adv. Healthcare Mater.*, **6**, 1700252 (2017).
- 8) M. Imperor-Clerc, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **9**, 370 (2005).
- 9) S. Kutsumizu, *Israel J. Chem.*, **52**, 844 (2012).
- 10) X. Lu, V. Nguyen, M. Zhou, X. Zeng, J. Jin, B. J. Elliott, D. L. Gin, *Adv. Mater.*, **18**, 3294 (2006).
- 11) B.-K. Cho, A. Jain, S. M. Gruner, U. Wiesner, *Science*, **305**, 1598 (2004).
- 12) M. Yoshizawa, M. Hirao, K. Ito-Akita, H. Ohno, *J. Mater. Chem.*, **11**, 1057 (2001).
- 13) A. Narita, W. Shibayama, H. Ohno, *J. Mater. Chem.*, **16**, 1475 (2006).
- 14) T. Ichikawa, T. Kato, H. Ohno, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 11354 (2012).
- 15) T. Ichikawa, *Polym. J.*, **49**, 413 (2017).
- 16) T. Matsumoto, T. Ichikawa, J. Sakuda, T. Kato, H. Ohno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **87**, 792 (2014).
- 17) T. Ichikawa, A. Okafuji, T. Kato, H. Ohno, *ChemistryOpen*, **5**, 439 (2016).
- 18) T. Matsumoto, A. Ono, T. Ichikawa, T. Kato, H. Ohno, *Chem. Commun.*, **52**, 12167 (2016).
- 19) T. Kobayashi, T. Ichikawa, T. Kato, H. Ohno, *Adv. Mater.*, **29**, 1604429 (2017).
- 20) T. Kobayashi, T. Ichikawa, *Materials*, **10**, 1243 (2017).
- 21) A. Ono, H. Ohno, T. Kato, T. Ichikawa, *Solid State Ionics*, **317**, 39 (2018).
- 22) T. Kobayashi, Y. Li, A. Ono, X. Zeng, T. Ichikawa, *Chem. Sci.*, **10**, 6245 (2019).

Design of Gyroid Nanostructured Soft Polymer Films Based on Self-organization of Liquid-crystalline Monomers

Takahiro Ichikawa

Tokyo University of Agriculture and Technology

Liquid crystals are a class of self-organizing materials. They spontaneously form a variety of nanostructures depending on their molecular shape, interaction, and volume balance between their polar/non-polar moieties. There has been an increasing attention on the use of liquid crystals for creating well-nanostructured polymer films. In particular, the design of liquid-crystalline monomer, their self-organization, and subsequent *in situ* polymerization lead to the formation of self-standing soft polymer films preserving the liquid-crystalline nanostructures. To date, we have succeeded in developing gyroid nanostructured polymer films based on this strategy. Our molecular design is to use a zwitterion as a head group of amphiphiles. An advantage of our design is that the self-organization behavior of these amphiphilic zwitterions can be widely controlled by the addition of acids. Recently, we have designed a new amphiphilic zwitterion monomer by introducing two diene groups. Through *in situ* polymerization of the zwitterion monomer, a gyroid nanostructured polymer film has been successfully obtained. The polymer film shows quite high ionic conductivity of $9.9 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ under water uptake conditions. The detailed nanostructure in the film has been examined by synchrotron X-ray diffraction measurements. The structure-function relationships are discussed in this article.

Key words: liquid crystal, gyroid, self-organization, proton conduction

お知らせ

行事予定

会期	イベント名	主催	場所
2020年10月16日	第4回ゼオライトセミナー	日本ゼオライト学会	北海道・札幌市 オンライン開催
10月28～29日	第56回X線分析討論会	(公社)日本分析化学会X線分析 研究懇談会	大阪・大阪市 オンライン開催
11月6日	第28回規則性多孔体セミナー	触媒学会規則性多孔体研究会	オンライン開催
11月6～7日	International Symposium on Porous Materials 2020	International Symposium on Porous Materials 2020 実行委員会 東京工業大学ナノ空間触媒研究 ユニット 東京大学	オンライン開催 (Webexを利用予定)
11月12～13日	膜シンポジウム 2019	日本膜学会	オンライン開催
11月19～20日	第36回ゼオライト研究発表会	日本ゼオライト学会	富山・富山市 オンライン開催
2021年7月4～7日	FEZA2021		イギリス・ブライトン
12月16～21日	The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021	The Chemical Society of Japan (CSJ, host society for the 2020 Congress)	アメリカ・ハワイ
2022年2月13～16日	5 th Euro-Asia Zeolite Conference	Euro-Asia Zeolite Conference Committee	韓国・釜山
7月3～8日	20th International Zeolite Conference		スペイン・バレンシア

詳細は日本ゼオライト学会のwebサイト (<https://jza-online.org/events>) を参照ください。

Call for papers
International Symposium on Porous Materials 2020

趣旨：ゼオライトを含むナノ空間材料は、石油精製・石油化学分野における効率的な資源・エネルギー循環プロセスの創出から、自動車排気ガス浄化を含む、大気、土壌、水質などの環境汚染や福島原子力発電所の事故に関する放射性物質の除去、吸着特性を生かした建材への利用など、多様な産業分野において重要な材料であり、欧米、アジアと世界的に研究が行われています。このようなナノ空間材料分野を日本が牽引し、社会の期待に応えていかなければなりません。2019年に、近年このナノ空間材料分野において多くの成果をあげている中国、韓国など東アジア地域に焦点をあて、この分野で活躍している世界トップクラスの研究者、さらにライジングスターといえる若手研究者らを集め、彼らの最新の研究成果に触れ、また彼らとのネットワークの構築を目的としたInternational Symposium on Porous Materials 2019を東京にて開催しました。参加者は招待者も含め約160名でした。

現在、新型コロナウイルス感染症(COVID-19)の世界的な感染拡大は社会に大きな変化をもたらしています。学術分野においては、研究成果発表の機会、交流の機会が制限されています。そこで、次世代を担う、博士課程後期学生含む若手研究者に発表・交流の機会を与え、この分野を活性化していくことが重要だと考えています。International Symposium on Porous Materials 2020を企画したいと思います。

本シンポジウムはオンラインを活用した新しい国際シンポジウムになります。招待講演に加え、若手研究者・学生による口頭、ポスター発表セッションを設けます。奮って申し込みください。

開催方式：個人、大学や企業などの組織、あるいは地域単位で会場を設け、オンラインでつないだシンポジウム

主 催：International Symposium on Porous Materials 2020実行委員会
東京工業大学ナノ空間触媒研究ユニット、東京大学

共 催：触媒学会規則性多孔体研究会

協 賛：日本ゼオライト学会、触媒学会、石油学会(予定)

会 期：2020年11月6日～7日

会 場：オンライン方式(Webexを利用予定)

URL：<http://www.nc.iir.titech.ac.jp/2020/index.html>

プログラム：4件程度の招待講演、ならびに若手研究者、学生による口頭発表を20件程度

発表・参加申込方法：

口頭ならびにポスター発表希望者は下記の情報を明記の上、アブストラクト(本シンポジウムwebサイトよりのテンプレートを入手)とあわせてE-mailにてお申し込みをお願いいたします。

氏名、所属(学生は研究室名)、参加区分(一般/学生)、希望発表区分(口頭/ポスター)、懇親会参加の有無

E-mail(東工大横井)：yokoi@cat.res.titech.ac.jp

発表申込締切：2020年9月15日(火)

参加登録費(pdf版要旨集含む)：一般10,000円、学生5,000円

問合せ先：

日本 横井 俊之(東京工業大学) E-mail: yokoi@cat.res.titech.ac.jp

脇原 徹(東京大学) E-mail: wakiyara@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

中国 Xiangju Meng, Professor

Department of Chemistry, Zhejiang University, E-mail: mengxj(at)zju.edu.cn

韓国 Minkee Choi, Associate Professor

Korea Advanced Institute of Science and Technology, E-mail: mkchoi@kaist.ac.kr

台湾 Kevin C.-W. Wu, Professor

National Taiwan University, E-mail: kevinwu@ntu.edu.tw

一般社団法人日本ゼオライト学会 法人会員名簿

(2020年7月現在, 五十音順)

- | | |
|------------------------|-------------------|
| 1 旭化成(株) | 19 大陽日酸(株) |
| 2 (株)アントンパール・ジャパン | 20 千代田化工建設(株) |
| 3 出光興産(株) | 21 東ソー(株) |
| 4 イビデン(株) | 22 (株)豊田中央研究所 |
| 5 宇部興産(株) | 23 日揮(株) |
| 6 エア・ウォーター(株) | 24 日揮触媒化成(株) |
| 7 エヌ・イー ケムキャット(株) | 25 日揮ユニバーサル(株)研究所 |
| 8 花王(株)マテリアルサイエンス研究所 | 26 日本ガイシ(株) |
| 9 (株)キャタラー | 27 日本ケッチェン(株) |
| 10 クラリアント触媒(株) | 28 日立造船(株) |
| 11 コスモ石油(株)中央研究所 | 29 富士化学(株) |
| 12 JXTGエネルギー(株)中央技術研究所 | 30 マイクロトラック・ベル(株) |
| 13 (株)シナネンゼオミック | 31 水澤化学工業(株) |
| 14 (株)島津製作所 | 32 三井化学(株) |
| 15 新東北化学工業(株) | 33 三井金属鉱業(株) |
| 16 住友化学(株) | 34 三菱ケミカル(株) |
| 17 セイケムジャパン合同会社 | 35 ユニオン昭和(株) |
| 18 太陽化学(株) | |

表紙裏写真の説明

愛媛県久万高原町の大型ゼオライト類 —今はなき幻のゼオライト産地—

東京大学理学系研究科地球惑星科学専攻 萩原成騎

愛媛県久万高原町におけるゼオライト類は、石切り場で採掘されていた安山岩の晶洞中に産出しました。晶洞は最大で30 cmの内径を持ち、大型の輝沸石、束沸石、魚眼石、ダトー石さらに方解石を産しました。日本一の美しい大型沸石の産地はここだったと思います。表紙裏写真は、束沸石と魚眼石です。束沸石は、白色半透明の端の尖った板状結晶で中央がくびれており、束状に集合しています。

この石切り場では、柱状節理がみられる輝石黒雲母安山岩の石材の採掘が行われていました。“鉱物採集の旅 四国・瀬戸内編 (草下英明著)”で紹介されている石切り場は、この本が書かれてから50年以上たった現在では、閉鎖打ち捨てられて見る影もありません。今回紹介する標本は、数十年前に地元の愛好家によって採取された標本です。

編集後記

私は2002年にゼオライト学会に入会し、2003年に金沢で開催された第19回研究発表会において、初めて口頭発表をさせていただきました。それから15年以上が過ぎ、今年の6月から本編集委員に加えていただくことになりました。

シリカを主な構成要素とするゼオライトやメソポーラス材料は、触媒材料としても分離材料としても活用できる、非常に汎用性の高い材料です。そのため、その用途は石油精製・石油化学から、環境浄化、メタンの利活用、二酸化炭素の資源化、バイオエタノールの精製など広範囲になってきています。また、新規な結晶構造を有するゼオライトや高い耐水熱安定性を示すゼオライトの開発なども、非常に興味深い分野です。このような、ゼオライトやメソポーラス材料の研究内容に加えて、粘土鉱物や炭素材料などの研究内容もゼオライト誌で紹介していきたいと考えています。

新型コロナウイルス（COVID-19）の感染予防から、前回の編集委員会からオンラインによる委員会を行っています。これまでの対面での意見交換ができない状況ですが、多くの方に関心を持ってもらえる会誌となりますよう、編集委員の皆で協力して努めてまいります。ご指導、ご鞭撻のほど、何卒よろしくお願いいたします。

(T. T.)

ゼオライト／ZEORAITO (Zeolite) 編集委員

委員長

多湖輝興（東工大）

Editor-in-Chief

Teruoki Tago (*Tokyo Institute of Technology, Tokyo*)

幹事

望月 大（東京電機大）

Managing Editor

Dai Mochizuki (*Tokyo Denki University, Tokyo*)

稲垣怜史（横浜国大）

Satoshi Inagaki (*Yokohama National University, Yokohama*)

近江靖則（岐阜大）

Yasunori Oumi (*Gifu University, Gifu*)

奥村 和（工学院大）

Kazu Okumura (*Kogakuin University, Tokyo*)

上村佳大（産総研）

Yoshihiro Kamimura (*AIST, Tsukuba*)

黒崎文雄（ユニオン昭和）

Fumio Kurosaki (*UNION SHOWA K. K., Yokkaichi*)

嶋 寿（三菱ケミカル）

Hisashi Shima (*Mitsubishi Chemical Corporation, Yokohama*)

鶴田俊二（日揮触媒化成）

Shunji Tsuruta (*JGC Catal. Chem., Kitakyushu*)

檜木祐介（東ソー）

Yusuke Naraki (*TOSOH Corp., Shunan*)

野田憲一（日本ガイシ）

Kenichi Noda (*NGK Insulators, Ltd., Nagoya*)

深澤 峻（出光興産）

Shun Fukazawa (*Idemitsu Kosan Co. Ltd., Sodegaura*)

山崎淳司（早稲田大）

Atsushi Yamazaki (*Waseda University, Tokyo*)

渡邊宣史（住友化学）

Nobufumi Watanabe (*Sumitomo Chemical Co., Ltd., Sodegaura*)

ゼオライト／ZEORAITO (Zeolite)

Vol. 37, No. 4 令和2年10月15日発行

発 行 一般社団法人日本ゼオライト学会

〒162-0801 東京都新宿区山吹町 358-5 (株) 国際文献社

Tel: 03-6824-9379 Fax: 03-5227-8631

E-mail: jza-post@bunken.co.jp

URL <https://jza-online.org>

印 刷 株式会社 国際文献社

水熱合成反応装置

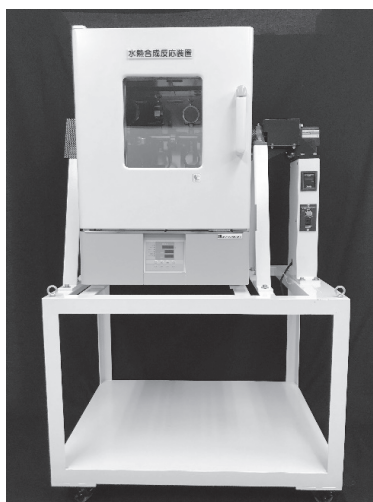
Zeolites 合成反応装置

☆仕様条件

- ・設計圧力：3MPa 設計温度：200℃
- ・リアクター材質：外筒 SUS304 / 内筒 PTFE

☆主な特徴

- ・リアクターを加熱装置内に設置して回転させる攪拌方式
- ・合成反応中の温度均一性及び内容物の剥離性を重視
- ・異なる試料を同時に（2-12 種）実験することができ、比較実験に最適
- ・初めての方にも容易に扱える操作性



サイズ：W1200×D800×H1750mm 以内

外筒：SUS304 内筒：PTFE

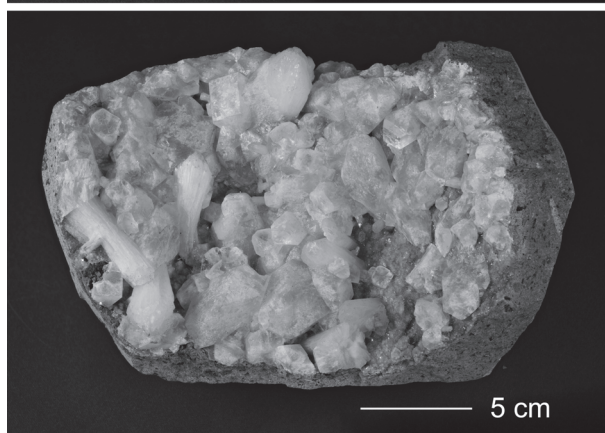
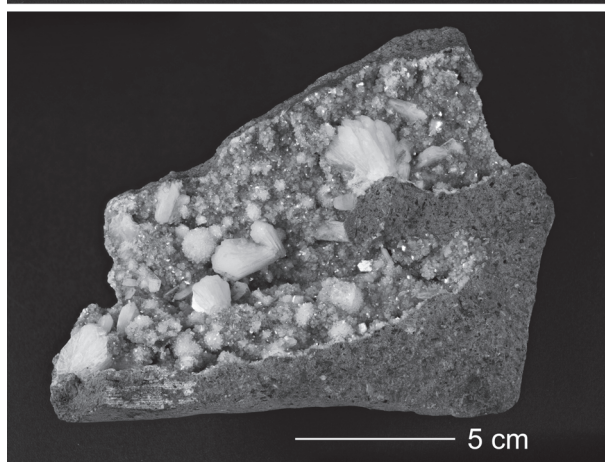
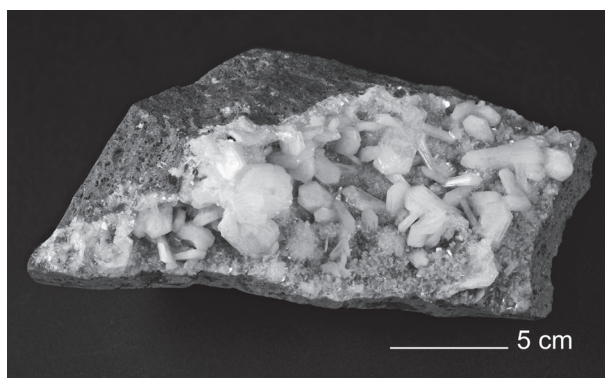
横浜支社 住所：〒231-0013 横浜市中区住吉町 5-64-1

電話：045-350-3436 FAX：045-350-3438

本 社 住所：横浜市港南区大久保 2-2-26

E-MAIL：info@hiro-company.co.jp HP：<http://www.hiro-company.co.jp>

HIRO COMPANY



愛媛県久万高原町の大型ゼオライト類（萩原研収蔵標本）
 輝石黒雲母安山岩の晶洞中に成長した束沸石（上，中）と魚眼石（下）
 （写真提供：東京大学理学系研究科地球惑星科学専攻 萩原成騎）

世界唯一の粉粒体総合分析機器メーカー マイクロトラック・ベル

信頼のブランドで最適な評価装置をご提案します

世界最高峰の吸着装置 高温蒸気吸着:MAXII-HV、高圧ガス吸着:MAXII-HPリリース

高精度ガス/蒸気吸着量測定装置

BELSORP MAX II

- 極低圧3検体、最大4検体の同時測定でさらにハイスループットな装置へと進化
- 「ガス導入量最適化機能 (Gas Dosing Optimization)」を新搭載。過去の測定データを用いて測定条件を自動で最適化
- バルブのアクティブ制御により測定時間を大幅短縮
- フリースペース連続測定法 (AFSM™) による高精度測定
- 前処理から測定まで完全自動測定 (オプション) 測定前の液体窒素の注入を自動化し、シームレスな測定を実現
- 測定範囲: 比表面積; 0.01m²/g ~ (N₂)、0.0005m²/g ~ (Kr) 細孔分布; 0.35~500nm (直径)



BEL

固体触媒のキャラクタリゼーションに!

触媒分析装置

BELCAT II

- TPD測定による酸/塩基性やバルス測定による金属分散度、BET比表面積や吸着破過曲線、各種触媒反応などさまざまな測定が可能
- ガス混合機能の標準化により、任意の比で混合ガスを調整可能
- 蒸気導入ユニットの低価格・オプション化を実現
- 温度範囲: 常温~1200℃ (オプション-120~1200℃)
- 使用可能ガス: H₂、O₂、N₂、NO、NH₃等



BEL

あなたの世界をより広く、より深く

レーザ回折・散乱式 粒子径分布測定装置

マイクロトラック® MT3000 II シリーズ

- 測定範囲: 0.02~2800μm
- 試料の特性に合った試料循環器やサンプルコンディショナを豊富にラインナップ
- 湿式・乾式の交換は秒オーダーで可能
- 測定をしながらデータ解析が可能



Microtrac

未来をひらくナノの表現力

動的光散乱式 粒子径分布・ゼータ電位・分子量測定装置

ナノトラック® NANOTRAC WAVE II シリーズ

- 測定範囲: 0.8~6500nm/±200mV/300Da~20MDa (MW)
- 測定セル部に光ファイバーを採用、微弱な散乱光を捉えるFFTヘテロダイン法により低濃度~高濃度まで安定した測定を実現!
- 試料の入れ替えや電極の抜き差しなしで粒子径とゼータ電位の測定が可能



Microtrac

評価項目 粒子径分布、粒子形状観察 (画像解析)、個数カウント、スラリー分散性 (ゼータ電位/流動電位)、比表面積/細孔分布、吸着破過曲線、吸着速度評価、触媒評価 (反応、TPD/TPR/TPO、金属分散度)、親・疎水性評価、高圧吸着量評価、多成分吸着量評価、真密度測定、燃料電池評価、高分子材料評価、ガス分析

マイクロトラック・ベル株式会社

〒559-0031 大阪市住之江区南港東8丁目2番52号 TEL: 06-6655-0360 (代表)

大阪営業所
TEL: 06-6655-0362

東京営業所
TEL: 03-6457-6707

名古屋営業所
TEL: 052-228-0792

<https://www.microtrac.com/jp>
E-mail sales-all@microtrac-bel.com

