

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 5 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26288106

研究課題名(和文)ヒドリドシリカモノリス担体中での金属・合金ナノ粒子のその場作製と触媒反応への応用

研究課題名(英文) In-situ generated metal/alloy nanoparticles within monolithic hydridosilica support applied to catalytic reactions

研究代表者

中西 和樹 (Nakanishi, Kazuki)

京都大学・理学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：00188989

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,300,000円

研究成果の概要(和文)：トリアルコキシシランの加水分解・重縮合を、Si-H結合を維持したまま進行させて相分離を伴うゾル-ゲル反応を行うことにより、液体の流通が可能なマクロ孔と、高比表面積を与えるメソ孔を併せもつ階層的な多孔構造ヒドリドシリカモノリスを作製した。溶媒組成を最適化した貴金属溶液をヒドリドシリカ担体のメソ孔壁にあるSi-Hと反応させて、金属/合金ナノ粒子を形成しこれらを反応触媒とする流通型のリアクターを構成して性能を評価した。また、整った細孔をもつシリカ担体上に、Si-H基をもつ高分子試薬をホウ素触媒によって脱水素反応させ、残ったSi-H基により金属/合金ナノ粒子を作製して、同様の触媒反応効率評価を行った。

研究成果の概要(英文)：Hydrolysis/polycondensation of trialkoxysilanes was carefully conducted to preserve Si-H ligands followed by the sol-gel transition accompanied by phase separation, which lead to the formation of hierarchically macro/meso-porous hydridosilica monoliths. By introducing noble metals solutions with optimized solvent composition into the hydridosilica monoliths, metal/alloy nanoparticles were formed in a controlled manner. The catalytic performance was evaluated using the monolithic flow-through reactors with embedded metal/alloy nanoparticles as catalysts. Dehydrogenation catalyzed by borane catalyst was also explored to modify silica supports with well-defined pore structure with polymeric reagents bearing Si-H groups. The metal/alloy nanoparticles were produced on the surface of silica support of which catalytic performance was examined in detail.

研究分野：無機材料化学

キーワード：ヒドリドシリカ 多孔体 ナノ粒子 還元反応 モノリス担体 触媒反応

## 1. 研究開始当初の背景

ヒドリドシリカとは、シリカゲルの細孔表面にあるシラノール ( $\equiv\text{Si-OH}$ ) 基の OH が、ほぼすべて H に置き換わり  $\equiv\text{Si-H}$  となっている固体である。一般に Si-H 結合は極めて反応性が高く、これを含むほとんどの低分子試薬は爆発性・引火性が高く取り扱いが困難である。対照的にヒドリドシリカ細孔表面の  $\equiv\text{Si-H}$  結合は比較的安定であるため、微粒子状シリカ上のヒドリドシリカのコーティング層を用いた酸化還元反応や表面ヒドロシリル化、メソポーラスシリカの細孔上のヒドリドを利用した銀ナノ粒子の形成や、ヒドリドシリカそのものの還元による Si ナノ結晶の析出・発光特性などが報告されている。

細孔構造を制御したヒドリドシリカは、ナノ空間での還元反応場として様々な応用展開が期待され、既報の巨視的な材料形態はすべて微粒子である。金属ナノ粒子担持触媒のように、その内部表面で外界から持ち込んだ物質を反応させて外界へ戻す働きをさせるためには、反応サイトと外界間との物質輸送を促し、反応後には反応混合物(通常溶液)から触媒(固体)だけを分離する手段が必要となる。モノリス型触媒担体を用いれば、高い反応効率と、触媒の反応系からの完全な除去を実現することができる。すなわち、液体の輸送に適したマイクロメートル領域の連続孔と、金属ナノ粒子を担持したメソ孔との階層構造をもち、なおかつ数ミリメートル以上の塊状形態に作製したヒドリドシリカは、理想的なナノ粒子担持触媒となり得る。

## 2. 研究の目的

$\equiv\text{Si-H}$  基を有する前駆体から、制御された階層的多孔構造をもつ、モノリス状シリカ系多孔体を合成する。多孔体内の細孔表面に分布した  $\equiv\text{Si-H}$  基の還元能を利用して、外部からの還元剤を用いずに金属・合金ナノ粒子を、形状・サイズ・組成を精密に制御して析出させる方法を明らかにする。シリカ系多孔性担体の優れた通液性を利用して、触媒能をもつ金属・合金ナノ粒子を担持した、反応溶液への分散を要しないモノリス型触媒を開発し、従来の分散型担持触媒との性能比較を系統的に行う。また、モノリス型触媒を用いた流通型リアクターを試作し、マイクロリアクター系における触媒反応の効率化を目指す。

## 3. 研究の方法

トリアルコキシシランを水溶性高分子や界面活性剤などの適切な相分離誘起剤の共存下で、Si-H 官能基の酸化を最大限に抑制できる条件を選んで加水分解・重縮合させることにより、相分離を伴うゾル-ゲル転移を誘起させる。この過程で相分離によって液体の流通が可能なマクロ孔と、ゲル骨格内に Si-H

官能基を表面にもつメソ孔の元になる構造が、湿潤ゲル中に形成される。適切な洗浄・溶媒除去操作によって、階層的多孔構造と還元力をもつ Si-H 官能基が温存された細孔表面を有する、モノリス(塊状)多孔体が得られる。この多孔体を触媒担体として用いるため、貴金属の溶液を Si-H 官能基と反応させて、金属/合金ナノ粒子を析出させた。

また、予め整った細孔構造をもつシリカ担体への金属/合金ナノ粒子担持を行うため、Si-H 官能基を有する高分子試薬(ポリメチルヒドロシロキサン, PMHS)をトリス(ペンタフルオロフェニル)ボランを触媒として、脱水素反応によってシリカ表面に結合させ、次いで残っている Si-H 官能基に上述同様の手法で貴金属イオンを反応させた。また同触媒によりジヒドロシラン試薬による表面修飾も行った。

触媒反応効率の評価の際には、常法の液相反応に加えて、金属/合金ナノ粒子の担持された階層的多孔構造をもつモノリス担体を、流通型の反応器として使い、流動法による反応効率の評価も行った。

## 4. 研究成果

作製されたヒドリドシリカ担体は、通液に好適な 1~2  $\mu\text{m}$  程度のマクロ孔と、2~5 nm 程度のメソ孔を有するものであった。貴金属イオンとしては、Ag、Pd、Ru、Au、Pt を主として使い、単体および元素間の 2~4 元合金ナノ粒子をメソ孔中で生成させた。イオンの価数や還元電位に対応して、Si-H 官能基との反応による金属ナノ粒子析出速度は相当に異なっていたが、溶媒組成の水を減らしてアセトンの主成分とすることにより、多数の組合せにおいて元素間の析出速度を適度に調整して合金ナノ粒子を得ることが可能になった。このうち Au-Pt、Au-Pd、Pt-Rh、Pd-Rh の 2 元系、Au-Pd-Pt、Au-Pd-Rh、Au-Pt-Rh、Pd-Pt-Rh の 3 元系、および Au-Pd-Pt-Rh の 4 元系のナノ粒子を作製し、4-ニトロフェノールの 4-アミノフェノールへの還元反応によって触媒活性を測定したところ、2 元系合金ではいずれも中間的な組成において単体よりも高い活性が得られた。これに対して、3 元系合金は、EDS では偏りのない元素分布が認められたが、触媒活性は 2 元系合金よりも概ね低くなった。

ボラン触媒を用いた PMHS によるシリカ担体の修飾と、残留 Si-H 官能基による Pd ナノ粒子析出により、3-ヘキシン-1-オール の立体選択的水素添加還元反応を行ったところ、80%の転換率、80%の立体選択性でシス-ヘキセン-1-オールが得られた。さらに PMHS 中のヒドロシリル基をシリカゲル以外の基材の表面修飾に用いる手法を、水分散セルロースナノファイバー(CNF)の直接的疎水化にも適用した。その結果、CNF のナノフィブリル構造を保持したまま有機溶媒に分

散する粉末 PMHS 修飾 CNF の合成にも成功した。

末端にアミノ基を有するジヒドロシランを用い、メソポーラスシリカ(SBA-15)表面の修飾担持を行ったところ、ケイ素原子上に存在する2個のヒドリド基のうち1個のみが表面シラノール基との脱水素化反応に寄与し、1個は未反応のまま保持された。この残存ヒドリド基を用いて、 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Au}^{4+}$ 、 $\text{Pd}^{2+}$ のオンサイト還元を行ったところ、1原子で表面に存在する究極の形状を含む超微粒金属ナノ粒子の生成が確認された。特に $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Pd}^{2+}$ の混合溶液から得られたAg-doped Pdでは、平均粒子サイズが1 nm以下であるナノ粒子が得られた。このとき担持に用いた3-アミノプロピルメチルシランの末端アミノ基と、SBA-15のシラノール基に結合した3-アミノプロピルメチルシランのケイ素原子上に生成したAg-doped Pdの共同触媒効果により、ギ酸の脱水素化反応を $1555 \text{ h}^{-1}$ のTOFで達成した。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計28件)

- (1) N. Moitra, K. Kanamori, Y. Ikuhara, X. Gao, G. Hasegawa, K. Takeda, Y. Zhu, T. Shimada, K. Nakanishi, “Reduction on reactive pore surfaces as a practical approach to supported metal alloy nanoparticles”, *J. Mater. Chem. A*, 査読有, **2**, 12535-12544, 2014. DOI: 10.1039/C4TA01767F
- (2) H. Yu, Y. Zhu, H. Yang, K. Nakanishi, K. Kanamori, X. Guo, “Facile preparation of silver nanoparticles homogeneously immobilized in hierarchically monolithic silica using ethylene glycol as reductant”, *Dalton Trans.*, 査読有, **43**, 12648-12656, 2014. DOI: 10.1039/c4dt00655k
- (3) N. Moitra, S. Ichii, T. Kamei, K. Kanamori, Y. Zhu, K. Takeda, K. Nakanishi, T. Shimada, “Surface functionalization of silica by Si-H activation of hydrosilanes”, *J. Am. Chem. Soc.*, 査読有, **136**, 11570-11573, 2014. DOI: 10.1021/ja504115d
- (4) X. Guo, X. Cai, J. Song, K. Nakanishi, K. Kanamori, H. Yang, “Facile synthesis of monolithic mayenite with well-defined macropores via an epoxide-mediated sol-gel process accompanied by phase separation”, *New J. Chem.*, 査読有, **38**, 5832-5839, 2014. DOI: 10.1039/C4NJ00898G
- (5) G. Hasegawa, A. Kitada, S. Kawasaki, K. Kanamori, K. Nakanishi, Y. Kobayashi, H. Kageyama, T. Abe, “Impact of electrolyte on pseudocapacitance and stability of porous titanium nitride (TiN) monolithic electrode”, *J. Electrochem. Soc.*, 査読有, **162**, A77-A85, 2015. DOI: 10.1149/2.0491501jes
- (6) G. Hasegawa, K. Kanamori, T. Kiyomura, H. Kurata, K. Nakanishi, T. Abe, “Hierarchically porous  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  anode materials for Li- and Na-ion batteries: Effects of nanoarchitectural design and temperature dependence of rate capability”, *Adv. Energ. Mater.*, 査読有, **5**, 1400730, 2015. DOI: 10.1002/aenm.201400730
- (7) Y. Zhu, T. Shimizu, T. Kitajima, K. Morisato, N. Moitra, N. Brun, T. Kiyomura, K. Kanamori, K. Takeda, H. Kurata, M. Tafu, K. Nakanishi, “Synthesis of robust hierarchically porous zirconium phosphate monolith for efficient ion adsorption”, *New J. Chem.*, 査読有, **39**, 2444-2450, 2015. DOI: 10.1039/C4NJ01749H
- (8) N. Moitra, S. Fukumoto, J. Reboul, K. Sumida, Y. Zhu, K. Nakanishi, S. Furukawa, S. Kitagawa, K. Kanamori, “Mechanically stable, hierarchically porous  $\text{Cu}_3(\text{btc})_2$  (HKUST-1) monoliths via direct conversion of copper(II) hydroxide-based monoliths”, *Chem. Commun.*, 査読有, **51**, 3511-3514, 2015. DOI: 10.1039/C4CC09694K
- (9) G. Hasegawa, T. Sato, K. Kanamori, C. Sun, Y. Ren, Y. Kobayashi, H. Kageyama, T. Abe, K. Nakanishi, “Effects of calcination condition on porous reduced titanium oxides and oxynitrides via preceramic polymer route”, *Inorg. Chem.*, 査読有, **54**, 2802-2808, 2015. DOI: 10.1021/ic502972v
- (10) W. Zhu, H. Yang, K. Nakanishi, K. Kanamori, X. Guo  
Sol-gel synthesis of nanocrystals-constructed hierarchically porous  $\text{TiO}_2$  based composites for lithium ion batteries, *RSC Adv.*, 査読有, **5**, 24803-24813, 2015. DOI: 10.1039/C5RA03491D
- (11) X. Guo, J. Song, Y. Lvlin, K. Nakanishi, K. Kanamori, H. Yang, “Preparation of macroporous zirconia monoliths from ionic precursors via an epoxide-mediated sol-gel process accompanied by phase separation”, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 査読有, **16**, 025003, 2015. DOI: 10.1088/1468-6996/16/2/025003
- (12) Y. Zhu, K. Morisato, G. Hasegawa, N. Moitra, T. Kiyomura, H. Kurata, K. Kanamori, K. Nakanishi, “HPLC separation of unsaturated organic compounds by Ag nanoparticles embedded monolithic silica column”, *J. Sep. Sci.*, 査読有, **38**, 2841-2847, 2015. DOI: 10.1002/jssc.201500444
- (13) X. Cai, W. Zhu, H. Yang, C. Xu, K. Nakanishi, K. Kanamori, X. Guo, “Preparation of silver nanoparticles embedded hierarchically porous  $\text{AlPO}_4$  monoliths”, *New J. Chem.*, 査読有, **39**, 6238-6243, 2015. DOI: 10.1039/C5NJ00490J
- (14) S. Fukumoto, K. Nakanishi, K. Kanamori,

- “Direct preparation and conversion of copper hydroxide-based monolithic xerogels with hierarchical pores”, *New J. Chem.*, 査読有, **39**, 6771-6777, 2015.  
DOI: 10.1039/C5NJ00479A
- (15) X. Guo, R. Wang, H. Yu, Y. Zhu, K. Nakanishi, K. Kanamori, H. Yang, “Spontaneous preparation of hierarchically porous silica monoliths with uniform spherical mesopores confined in a well-defined macroporous framework”, *Dalton Trans.*, 査読有, **44**, 13592-13601, 2015. DOI: 10.1039/C5DT01672J
- (16) G. Hasegawa, T. Deguchi, K. Kanamori, Y. Kobayashi, H. Kageyama, T. Abe, K. Nakanishi, “High-level doping of nitrogen, phosphorus and sulfur into activated carbon monoliths and their electrochemical capacitances”, *Chem. Mater.*, 査読有, **27**, 4703-4712, 2015.  
DOI: 10.1021/acs.chemmater.5b01349
- (17) K. Sumida, N. Moitra, J. Reboul, S. Fukumoto, K. Nakanishi, K. Kanamori, S. Furukawa, S. Kitagawa, “Mesoscopic superstructures of flexible porous coordination polymers synthesized via coordination replication”, *Chem. Sci.*, 査読有, **6**, 5938-5946, 2015.  
DOI: 10.1039/C5SC02034D
- (18) Y. Zhu, Y. Morimoto, T. Shimizu, K. Morisato, K. Takeda, K. Kanamori, K. Nakanishi, “Synthesis of hierarchically porous polymethylsilsesquioxane monoliths with controlled mesopores for HPLC separation”, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 査読有, **123**, 770-778, 2015.  
DOI: 10.2109/jcersj2.123.770
- (19) G. Hasegawa, K. Kanamori, N. Kannari, J. Ozaki, K. Nakanishi, T. Abe, “Hard carbon anodes for Na-ion batteries: Toward a practical use”, *Chem. Electro. Chem.*, 査読有, **2**, 1917-1920, 2015.  
DOI: 10.1002/celec.2015004121
- (20) Y. Zhu, K. Yoneda, K. Kanamori, K. Takeda, T. Kiyomura, H. Kurata, K. Nakanishi, “Hierarchically porous titanium phosphate monoliths and its crystallization behavior in ethylene glycol”, *New J. Chem.*, 査読有, **40**, 4153-4159, 2016.  
DOI: 10.1039/C5NJ02820E
- (21) Y. Zhu, K. Kanamori, N. Moitra, K. Kadono, S. Ohi, N. Shimobayashi, K. Nakanishi, “Metal zirconium phosphate macroporous monoliths: Versatile synthesis, thermal expansion and mechanical properties”, *Microporous Mesoporous Mater.*, 査読有, **255**, 122-127, 2016.  
DOI: 10.1016/j.micromeso.2015.12.002
- (22) G. Hasegawa, K. Kanamori, N. Kannari, J. Ozaki, K. Nakanishi, T. Abe, “Studies on electrochemical sodium storage into hard carbons with binder-free monolithic electrodes”, *J. Power Sources*, 査読有, **318**, 41-48, 2016.  
DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.04.013
- (23) X. Guo, J. Song, J. Ren, F. Yang, K. Kanamori, K. Nakanishi, “Facile preparation of well-defined macroporous yttria-stabilized zirconia monoliths via sol-gel process accompanied by phase separation”, *J. Porous Mater.*, 査読有, **23**, 867-875, 2016.  
DOI: 10.1007/s10934-016-0143-x
- (24) G. Hasegawa, K. Kanamori, T. Kiyomura, H. Kurata, T. Abe, K. Nakanishi, “Hierarchically porous carbon monoliths comprising ordered mesoporous nanorod assemblies for high-voltage aqueous supercapacitors”, *Chem. Mater.*, 査読有, **28**, 3944-3950, 2016.  
DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b01261
- (25) Y. Zhu, K. Kanamori, N. Brun, C. Pélissou, N. Moitra, F. Fajula, V. Hulea, A. Galarneau, K. Takeda, K. Nakanishi, “Monolithic acidic catalysts for the dehydration of xylose into furfural”, *Catal. Commun.*, 査読有, **87**, 112-115, 2016.  
DOI: 10.1016/j.catcom.2016.09.014
- (26) Y. Zhu, T. Nakanishi, K. Kanamori, K. Nakanishi, S. Ichii, K. Iwaida, Y. Masui, T. Kamei, T. Shimada, A. Kumamoto, Y. Ikuhara, M. Jeon, G. Hasegawa, M. Tafu, C. Yoon, T. Asefa, “Amine/hydrido bifunctional nanoporous silica with small metal nanoparticles made onsite: Efficient dehydrogenation catalyst”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 査読有, **9**, 36-41, 2017.  
DOI: 10.1021/acsami.6b12972
- (27) G. Hasegawa, T. Shimizu, K. Kanamori, A. Maeno, H. Kaji, K. Nakanishi, “Highly flexible hybrid polymer aerogels and xerogels based on resorcinol-formaldehyde (RF) with enhanced elastic stiffness and recoverability: Insights into the origin of their mechanical properties”, *Chem. Mater.*, 査読有, **29**, 2122-2134, 2017.  
DOI: 10.1021/acs.chemmater.6b04706
- (28) X. Guo, L. Ding, K. Kanamori, K. Nakanishi, H. Yang, “Functionalization of hierarchically porous silica monoliths with polyethyleneimine (PEI) for CO<sub>2</sub> adsorption”, *Microporous Mesoporous Mater.*, 査読有, **245**, 51-57, 2017.  
DOI: 10.1016/j.micromeso.2017.02.076

〔学会発表〕国際会議のみ（計 33 件）

- (1) K. Nakanishi, “Silicon-based hybrid macroporous monolith for heat insulation, separation media and supported metal nanoparticles”, MSS2014, Portoroz, Slovenia,

- May 30-Jun. 4, 2014. Keynote Lecture
- (2) K. Kanamori, N. Moitra, G. Hayase, T. Shimizu, K. Nakanishi, "Functional porous silsesquioxane monolithic materials from organotrialkoxysilane-derived sol-gel systems", Nanoporous Materials – 7, Niagara Falls, Canada, Jun. 22-25, 2014.
  - (3) S. Fukumoto, K. Nakanishi, K. Kanamori, "Preparation of copper-based xerogel monoliths with hierarchical pore structure from an ionic precursor", Nanoporous Materials – 7, Niagara Falls, Canada, Jun. 22-25, 2014.
  - (4) N. Moitra, K. Kanamori, Y. Ikuhara, X. Gao, Y. Zhu, G. Hasegawa, K. Takeda, T. Shimada, K. Nakanishi, "Reduction on reactive pore surface as a versatile approach to monolith supported metal-alloy nanoparticles", International Union of Materials Research Societies-The IUMRS International Conference in Asia 2014, Fukuoka, Japan, Aug. 24-30, 2014.
  - (5) K. Nakanishi, "Sol-gel preparation of hierarchically porous monoliths and their applications", The 3rd International Conference of CIS countries, Suzdal, Russia, Sep. 8-12, 2014. Invited Lecture
  - (6) K. Nakanishi, K. Kanamori, G. Hayase, N. Moitra, "Silicon-based hybrid microporous monoliths for heat-insulation, separation media and supported metal/alloy nanoparticles", 2015 MRS Spring Mtg. & Exh., San Francisco, USA, Apr. 6-10, 2015. Invited Lecture
  - (7) Y. Zhu, K. Nakanishi, K. Kanamori, "Robust hierarchically porous zirconium phosphate monolith: synthesis, ion adsorption and catalysis", 2015 MRS Spring Mtg. & Exh., San Francisco, USA, Apr. 6-10, 2015.
  - (8) T. Nakanishi, K. Kanamori, N. Moitra, K. Nakanishi, "Synthesis of macroporous hydridosilica monoliths with periodic mesopores", 2015 MRS Spring Mtg. & Exh., San Francisco, USA, Apr. 6-10, 2015.
  - (9) K. Yoneda, Y. Zhu, K. Kanamori, K. Nakanishi, "Synthesis of hierarchically macro/mesoporous titanium phosphate monolithic gel", 2015 MRS Spring Mtg. & Exh., San Francisco, USA, Apr. 6-10, 2015.
  - (10) Y. Suzuki, K. Kanamori, K. Nakanishi, N. Moitra, Y. Zhu, "Preparation and pore structure control of macroporous SnO<sub>2</sub> gel, 2015 MRS Spring Mtg. & Exh., San Francisco, USA, Apr. 6-10, 2015.
  - (11) K. Iwaida, S. Ichii, Y. Masui, T. Kamei, T. Shimada, K. Kanamori, K. Nakanishi, "Living radical polymerization of styrene by ATRP initiator immobilized on glass surfaces", The 3rd International Symposium on Process Chemistry, Kyoto, Japan, July 13-15, 2015.
  - (12) S. Ichii, K. Iwaida, Y. Masui, T. Kamei, T. Shimada, K. Kanamori, K. Nakanishi, "Tris(pentafluorophenyl)borane-catalyzed organofunctionalization of various materials with hydrosilane derivatives", The 3rd International Symposium on Process Chemistry, Kyoto, Japan, July 13-15, 2015.
  - (13) Y. Zhu, K. Yoneda, A. Tanaka, K. Kanamori, K. Nakanishi, "Sol-gel synthesis of porous monolithic phosphate materials", XVIII International Sol-Gel Conference, Kyoto, Japan, Sep. 6-11, 2015.
  - (14) Y. Suzuki, N. Moitra, Y. Zhu, K. Kanamori, K. Nakanishi, "Preparation and pore structure control of macroporous SnO<sub>2</sub> gel, XVIII International Sol-Gel Conference, Kyoto, Japan, Sep. 6-11, 2015.
  - (15) K. Yoneda, Y. Zhu, K. Kanamori, K. Nakanishi, "Synthesis of hierarchically macro/mesoporous titanium phosphate monolithic gels", XVIII International Sol-Gel Conference, Kyoto, Japan, Sep. 6-11, 2015.
  - (16) T. Nakanishi, N. Moitra, K. Kanamori, K. Nakanishi, T. Asefa, S. Ichii, T. Shimada, "Surface modification of mesoporous silica with bifunctional hydrosilanes and formation of metal nanoparticles", XVIII International Sol-Gel Conference, Kyoto, Japan, Sep. 6-11, 2015.
  - (17) A. Tanaka, Y. Zhu, K. Kanamori, K. Nakanishi, "Preparation of hierarchically porous vanadium phosphate monolith with controlled pore parameters", XVIII International Sol-Gel Conference, Kyoto, Japan, Sep. 6-11, 2015.
  - (18) K. Matsuura, Y. Zhu, K. Kanamori, K. Nakanishi, "Preparation of macroporous manganese oxide monolith from manganese salt via epoxide-mediated sol-gel route", XVIII International Sol-Gel Conference, Kyoto, Japan, Sep. 6-11, 2015.
  - (19) K. Iwaida, S. Ichii, Y. Masui, K. Kanamori, T. Kamei, K. Nakanishi, T. Shimada, "Living radical polymerization of styrene by ATRP initiator immobilized on glass surfaces, XVIII International Sol-Gel Conference, Kyoto, Japan, Sep. 6-11, 2015.
  - (20) G. Hasegawa, K. Kanamori, K. Nakanishi, T. Abe, "Studies on porous monolithic carbon electrodes for energy storage", XVIII International Sol-Gel Conference, Kyoto, Japan, Sep. 6-11, 2015.
  - (21) G. Hasegawa, K. Kanamori, Y. Kobayashi, H. Kageyama, K. Nakanishi, T. Abe, "Vapor-phase transport of heteroatoms into porous carbon monoliths for high-level doping", 2015 MRS Fall Meeting & Exhibit, Boston, USA, Nov. 29-Dec. 4, 2015.

- (22) Y. Masui, S. Ichii, K. Iwaida, K. Kanamori, T. Kamei, K. Nakanishi, T. Shimada, “Tris(pentafluorophenyl)borane-catalyzed organofunctionalization of various materials with derivatized-polymethylhydrosiloxanes, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015, Honolulu, USA, Dec. 15-20, 2015.
- (23) K. Iwaida, S. Ichii, Y. Masui, K. Kanamori, T. Kamei, K. Nakanishi, T. Shimada, “Preparation of polymethylhydrosiloxane having ATRP initiator moieties and the application in living polymerization of styrene on glass surfaces”, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015, Honolulu, USA, Dec. 15-20, 2015.
- (24) Y. Zhu, K. Yoneda, T. Shimizu, K. Kanamori, K. Nakanishi, “Sol-gel synthesis of robust hierarchically porous monolithic metal(IV) phosphate materials for efficient ion adsorption”, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015, Honolulu, USA, Dec. 15-20, 2015.
- (25) K. Nakanishi, K. Kanamori, G. Hayase, N. Moitra, “Silsequioxane-based hybrid macroporous monoliths for heat-insulation, separation media and supported metal nanoparticles”, 24th International Congress on Glass, Shanghai, China, Apr. 7-11, 2016. Invited Lecture
- (26) K. Nakanishi, C. Péliesson, T. Nakanishi, Y. Zhu, N. Moitra, K. Kanamori, T. Shimada, “Surface-functionalized hierarchically porous oxide monoliths for separation media, catalyst supports and flow-through reactors”, 13th International Conference on Ceramic Processing Science, Nara, Japan, May 8-11, 2016. Invited Lecture
- (27) Y. Zhu, K. Kanamori, K. Nakanishi, “Metal zirconium phosphate macroporous monoliths: versatile synthesis, thermal expansion and mechanical properties”, 13th International Conference on Ceramic Processing Science, Nara, Japan, May 8-11, 2016.
- (28) K. Nakanishi, “Monolithic porous media for separations - and beyond”, 44th International Symposium on High Performance Liquid Phase Separations and Related Techniques, San Francisco, CA, USA, Jun. 20-24, 2016. Keynote Lecture
- (29) K. Matsuura, Y. Zhu, K. Kanamori, K. Nakanishi, “Preparation of macroporous manganese oxide monolith from manganese salt via epoxide-mediated sol-gel route, 6th International Congress on Ceramics, Dresden, Germany, Aug. 21-25, 2016.
- (30) A. Tanaka, Y. Zhu, K. Kanamori, K. Nakanishi, “Preparation of hierarchically porous vanadium phosphate monolith, 6th International Congress on Ceramics, Dresden, Germany, Aug. 21-25, 2016.
- (31) K. Nakanishi, “Latest applications of silica monolith to HPLC separation and purification/pre-treatments of biomolecules”, International Symposium on the Separation of Proteins, Peptides and Polynucleotides, Salzburg, Austria, Nov. 6-9, 2016. Keynote Lecture
- (32) K. Nakanishi, “Silsequioxane-based hybrid macroporous monoliths: Robust aerogel, flexible chemical sponge, embedded nanoparticles catalyst, Fifth International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, Lisbon, Portugal, Mar. 6-10, 2017. Tutorial Lecture
- (33) Y. Zhu, K. Yoneda, A. Tanaka, K. Kanamori, K. Nakanishi, “Sol-gel synthesis of hierarchically porous metal phosphate monolithic materials for various applications”, Fifth International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, Lisbon, Portugal, Mar. 6-10, 2017.

〔図書〕(計5件)

- (1) 中西和樹, 金森主祥  
共焦点レーザースキャン顕微鏡 (LSCM) 講談社「ナノ材料解析の実際」(2016年6月17日)
- (2) K. Kanamori, “Hybrid aerogels”, Springer International Publishing 「Handbook of Sol-Gel Science and Technology (Living Reference Work Entry)」, 2016  
DOI: 10.1007/978-3-319-19454-7\_89-1
- (3) K. Nakanishi, “Porosity measurement”, 同上書籍
- (4) K. Nakanishi, “Macroporous morphology control by phase separation”, 同上書籍

6. 研究組織

- (1)研究代表者  
中西和樹 (NAKANISHI, Kazuki)  
京都大学・大学院理学研究科・准教授  
研究者番号： 00188989
- (2)研究分担者  
金森主祥 (KANAMORI, Kazuyoshi)  
京都大学・大学院理学研究科・准教授  
研究者番号： 60452265  
嶋田豊司 (SHIMADA, Toyoshi)  
奈良工業高等専門学校・物質化学工学科・教授  
研究者番号： 20303802  
亀井稔之 (KAMEI, Toshiyuki)  
奈良工業高等専門学校・物質化学工学科・准教授  
研究者番号： 70534452