

# 階層的多孔構造による ナノ反応担体の開発

(課題番号 15206072)

平成15年度～17年度科学研究費補助金  
基盤研究(A)研究成果報告書

平成18年5月

研究代表者 中西 和 樹  
(京都大学大学院 理学研究科 助教授)

# 階層的多孔構造による ナノ反応担体の開発

(課題番号 15206072)

平成15年度～17年度科学研究費補助金  
基盤研究(A)研究成果報告書

平成18年5月

研究代表者 中西 和 樹  
(京都大学大学院 理学研究科 助教授)

# 平成15年度～17年度科学研究費補助金 基盤研究(A)研究成果報告書

本報告は京都大学大学院工学研究科材料化学専攻（平成15年4月～平成17年4月）および京都大学大学院理学研究科化学専攻（平成17年5月～平成18年3月）において行われた、相分離を伴うゾルーゲル法による階層的多孔構造をもつ無機系および有機無機ハイブリッド系材料の作製と、そのナノ反応担体への最適化と応用可能性を検討した研究のうち、特に平成15年度～17年度科学研究費補助金基盤研究(A)による研究成果を報告する。

課題番号 15206072

研究課題 階層的多孔構造によるナノ反応担体の開発

研究組織

研究代表者 中西 和樹（京都大学大学院理学研究科助教授）  
研究分担者 宇山 浩（大阪大学大学院工学研究科教授）

交付決定額（配分額） (金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
平成15年度	27,900,000	8,370,000	36,270,000
平成16年度	7,400,000	2,220,000	9,620,000
平成17年度	2,500,000	750,000	3,250,000
総計	37,800,000	11,340,000	49,140,000

## 研究発表

### [1] 学会誌等

1. A. Itagaki, K. Nakanishi and K. Hirao  
Phase Separation in Sol-Gel System Containing Mixture of 3- and 4-Functional Alkoxysilanes, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol.26, 153-156, 2003.
2. K. Kanamori, N. Ishizuka, K. Nakanishi, K. Hirao and H. Jinnai  
Phase Separation in Methylsiloxane Sol-Gel Systems in a Small Confined Space, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol.26, 157-160, 2003.
3. Y. Shintani, X. Zhou, M. Furuno, H. Minakuchi, K. Nakanishi  
Monolithic silica column for in-tube solid-phase microextraction coupled to high-performance liquid chromatography, *Journal of Chromatography A*, **985**, 351-357, 2003.
4. K. Kanamori, K. Nakanishi, K. Hirao, and H. Jinnai  
Three-Dimensional Observation of Phase-Separated Silica-Based Gels Confined between Parallel Plates, *Langmuir*, **19**, 5581-5585, 2003.
5. K. Kanamori, K. Nakanishi, K. Hirao, and H. Jinnai  
Interface-Directed Web-to-Pillar Transition of Microphase-Separated Siloxane Gels, *Langmuir*, **19**, 9101-9103, 2003.
6. V.V. Tolstikov, A. Lommen, K. Nakanishi, N. Tanaka, O. Fiehn  
Monolithic silica-based capillary reversed-phase liquid chromatography/electrospray mass spectrometry for plant metabolomics, *Analytical Chemistry*, **75**, 6737-40, 2003.
7. K. Nakanishi  
Macroporous Silica and Alkylene-Bridged Polysilsesquioxane Gels with Templated Nanopores, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. **788**, 2004, L7.5.1-10
8. K. Nakanishi, Y. Kobayashi, T. Amatani, K. Hirao and T. Kodaira  
Spontaneous Formation of Hierarchical Macro-Mesoporous Ethane-Silica Monolith, *Chemistry of Materials*, 2004, **16**, 3652-3658.
9. Y. Kobayashi, K. Nakanishi, K. Hirao  
Controlled Hierarchical Pore Structures in Ethylene-Bridged Polysilsesquioxane Gels, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. **788**, 2004, L3.10.1-6
10. J. Konishi, K. Fujita, K. Nakanishi, K. Hirao  
Macroporous Morphology Induced by Phase Separation in Sol-Gel Systems Derived from Titania Colloid, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, Vol. **788**, 2004, L8.14.1-6.
11. N. Tanaka, H. Kimura, D. Tokuda, K. Hosoya, T. Ikegami, N. Ishizuka, H. Minakuchi, K. Nakanishi, Y. Shintani, M. Furuno, K. Cabrera  
Simple and Comprehensive Two-Dimensional Reversed-Phase HPLC Using Monolithic Silica Columns, *Analytical Chemistry*, **76**, 1273-81, 2004.
12. Y. Kimura, S. Shibasaki, K. Morisato, N. Ishizuka, H. Minakuchi, K. Nakanishi, M. Matsuo, T. Amachi, M. Ueda, K. Ueda  
Microanalysis for MDR1 ATPase by high-performance liquid chromatography with a titanium dioxide column, *Analytical Biochemistry* **326** (2004) 262-266.

13. K. Kanamori, K. Nakanishi, K. Hirao and H. Jinnai  
Three-Dimensional Observation of Phase-Separated Sol-Gel Structures Using Laser Scanning Confocal Microscopy (LSCM), *Applied Crystallography* (Proceedings of the XIX Conference on Applied Crystallography), Eds. H. Morawiec and D. Stroz, World Scientific, Singapore, 2004, pp. 367-372.
14. K. Kanamori, K. Nakanishi, K. Hirao and H. Jinnai  
Three-dimensional observation of phase-separated siloxane sol-gel structures in confined spaces using laser scanning confocal microscopy (LSCM), *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **241** (2004), 215-224.
15. K. Kanamori, H. Yonezawa, K. Nakanishi, K. Hirao, H. Jinnai  
Structural formation of hybrid siloxane-based polymer monolith in confined spaces, *Journal of Separation Science*, **27**, 874-886, 2004.
16. H. Kimura, T. Tanigawa, H. Morisaka, T. Ikegami, K. Hosoya, N. Ishizuka, H. Minakuchi, K. Nakanishi, M. Ueda, K. Cabrera, N. Tanaka  
Simple 2D-HPLC using a monolithic silica column for peptide separation, *Journal of Separation Science*, **27**, 897-904, 2004.
17. S. Miyazaki, K. Morisato, N. Ishizuka, H. Minakuchi, Y. Shintani, M. Furuno, K. Nakanishi  
Development of a monolithic silica extraction tip for the analysis of proteins, *Journal of Chromatography A*, **1043**(1) 2004 19-25.
18. B. Chankvetadze, C. Yamamoto, N. Tanaka, K. Nakanishi, Y. Okamoto  
High-performance liquid chromatographic enantioseparations on capillary columns containing monolithic silica modified with cellulose tris(3,5-dimethylphenylcarbamate), *Journal of Separation Science*, **27**, 905-911, 2004.
19. S. Murai, K. Fujita, K. Nakanishi and K. Hirao  
Tailoring Photonic Strength in Monolithic Macroporous Silica for Random Media, *Japanese Journal of Applied Physics*, **43**, 5359-5364, 2004.
20. K. Fujita, S. Murai, Y. Ohashi, K. Nakanishi and K. Hirao  
Formation of Interconnected Macropores in Sm<sup>2+</sup>-doped Silicate Glasses through Phase Separation: Fabrication of Photosensitive and Dielectrically Disordered Materials, *Chemistry Letters*, **33**, 1120-1121, 2004.
21. S. Murai, K. Fujita, K. Nakanishi and K. Hirao  
Morphology Control of Phase-Separation-Induced Alumina-Silica Macroporous Gels for Rare-Earth-Doped Scattering Media, *Journal of Physical Chemistry B*, 2004, **108**, 16670-16676.
22. S. Murai, K. Fujita, K. Nakanishi, K. Hirao  
Fabrication of dye-infiltrated macroporous silica for laser amplification, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **345-346**, 2004, 438-442.
23. K. Fujita, J. Konishi, K. Nakanishi and K. Hirao  
Strong light scattering in macroporous TiO<sub>2</sub> monoliths induced by phase separation, *Applied Physics Letters*, **85**, 2004, 5595-5597.
24. K. Nakanishi, Y. Kobayashi, T. Amatani and K. Hirao  
Monolithic O/I-Hybrids with Hierarchically Ordered Meso- and Macropores, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **847**, 2005, EE3.2.1-11.

25. K. Hosoya, T. Ogata, Y. Watabe, T. Kubo, T. Ikegami, N. Tanaka, H. Minakuchi and K. Nakanishi  
Silica monolithic membrane as separation medium: Summable property of different membranes  
for high-performance liquid chromatographic separation, *Journal of Chromatography A*,  
1073(1-2) 2005 123-126.
26. T. Amatani, K. Nakanishi, K. Hirao and T. Kodaira  
Hierarchical Macro-Mesoporous Silica Monolith, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **847**, 2005,  
EE9.6.1-6.
27. H. Saito, K. Nakanishi, K. Hirao, H. Jinnai, K. Morisato and H. Minakuchi  
Three Dimensional Structure and Liquid Transport Behavior of Siloxane Gels with Co-continuous  
Macropores, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **847**, 2005, EE9.2.1-6.
28. S. Miyazaki, M.Y. Miah, K. Morisato, Y. Shintani, T. Kuroha and K. Nakanishi  
Titania-coated monolithic silica as separation medium for high performance liquid  
chromatography of phosphorus-containing compounds, *Journal of Separation Science*, **28**, 2005,  
39-44.
29. R. Takahashi, K. Nakanishi and N. Soga  
Insight on Structural Change in Sol-Gel-Derived Silica Gel with Aging under Basic Conditions for  
Mesopore Control, *J Sol-Gel Sci. Technol.*, **33**, 159-167, 2005
30. T. Amatani, K. Nakanishi, K. Hirao and T. Kodaira  
Monolithic Periodic Mesoporous Silica with Well-Defined Macropores, *Chemistry of Materials*,  
2005, **17**, 2114-2119.
31. N. Vervoort, H. Saito, K. Nakanishi and G. Desmet  
Experimental Validation of the Tetrahedral Skeleton Model Pressure Drop Correlation for Silica  
Monoliths and the Influence of Column Heterogeneity, *Analytical Chemistry*, **77**, 2005,  
3986-3992.
32. K. Kanamori, K. Nakanishi, K. Hirao and H. Jinnai  
Tailoring Spontaneous Pillar Structure Using Phase-Separating Organosiloxane Sol-Gel Systems  
in Micro-Fabricated Grooves, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **35**, 183-191, 2005.
33. K. Hosoya, M. Bendo, N. Tanaka, Y. Watabe, T. Ikegami, H. Minakuchi, K. Nakanishi  
An Application of Silica-Based Monolithic Membrane Emulsification Technique for Easy and  
Efficient Preparation of Uniformly Sized Polymer Particles, *Macromol. Mater. Eng.* 2005, **290**,  
753-758
34. K. Nakanishi and K. Kanamori  
Organic-inorganic hybrid polysilsesquioxane monoliths with controlled macro- and mesopores,  
*Journal of Materials Chemistry*, 2005, **15**, 3776 - 3786.
35. S. Murai, K. Fujita, K. Nakanishi and K. Hirao  
Direct observation of the spatial distribution of samarium ions in alumina-silica macroporous  
monoliths by laser scanning confocal microscopy, *J. Alloys Compd.*, **408-412**, 2006, 831-834.
36. J. Konishi, K. Fujita, K. Nakanishi, and K. Hirao  
Phase-Separation-Induced Titania Monoliths with Well-Defined Macropores and Mesostructured  
Framework from Colloid-Derived Sol-Gel Systems, *Chemistry of Materials*, 2006, **18**, 864-866.

37. T. Tanaka, N. Kawakami, T. Hirano, Y. Fukumoto, T. Suzuki, K. Kanamori, and K. Nakanishi  
Porous methylsiloxane gel thick film for millimeter-wave antenna substrate prepared by gap filling  
method, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **888**, 2006, V09-17.1-6
38. H. Aoki, K. Hosoya, T. Norisuye, N. Tanaka, D. Tokuda, N. Ishizuka and K. Nakanishi  
Basic Study of the Gelation of Dimethacrylate-Type Crosslinking Agents, *J. Polym. Sci., Part A:  
Polym. Chem.*, 2006, **44**, 949-958.
39. B. Chankvetadze, C. Yamamoto, M. Kamigaito, N. Tanaka, K. Nakanishi and Y. Okamoto  
High-performance liquid chromatographic enantioseparations on capillary columns containing  
monolithic silica modified with amylose tris(3,5-dimethylphenylcarbamate), *Journal of  
Chromatography A*, **1110** (2006) 46-52.
40. Y. Suzumura, K. Kanamori, K. Nakanishi, K. Hirao and J. Yamamichi  
Anisotropic siloxane-based monolith prepared in confined spaces, *Journal of Chromatography A*,  
in press.
41. H. Saito, K. Nakanishi, K. Hirao, H. Jinnai, K. Morisato and H. Minakuchi  
Mutual consistency between simulated and measured pressure drops in silica monoliths based on  
geometrical parameters obtained by three-dimensional laser scanning confocal microscope  
observations, *Journal of Chromatography A*, in press.
42. T. Fukuoka, H. Uyama, and S. Kobayashi  
Synthesis of Ultrahigh Molecular Weight Polyphenols by Oxidative Coupling, *Macromolecules*,  
**36**, No.22, 2003, 8213-8215
43. M. Kurisawa, J. E. Chung, H. Uyama and S. Kobayashi  
Oxidative coupling of epigallocatechin gallate amplifies antioxidant activity and inhibits xanthine  
oxidase activity, *Chem. Commun.*, **2004**, 294-295
44. H. Tonami, H. Uyama, and S. Kobayashi  
Oxidative Cross-Coupling between Phenolic Polymer and Phenol-Containing Cellulose: Synthesis  
of a New Class of Artificial Wood Polymers, *Macromolecules*, **37**, No.21, 2004, 7901-7905
45. T. Tsujimoto, H. Uyama, and S. Kobayashi  
Synthesis and Curing Behaviors of Cross-Linkable Polynaphthols from Renewable Resources:  
Preparation of Artificial Urushi, *Macromolecules*, **37**, No.5, 2004, 1777-1782
46. T. Fukuoka, H. Uyama, and S. Kobayashi  
Synthesis of Poly(amino acid) – Polyphenol Hybrids by Oxidative Cross-Coupling,  
*Macromolecules*, **37**, No.22, 2004, 8481-8484

[2] 口頭発表

1. 金森主祥, 中西和樹, 平尾一之, 陣内浩司:  
「シロキサンゾルゲル系の相分離構造形成に与える濡れの影響」, 高分子学会年次大会,  
2003年5月28-30日, 名古屋国際会議場
2. K. Kanamori, K. Nakanishi, K. Hirao and H. Jinnai  
Phase Separation in Methylsiloxane Sol-Gel Systems Confined in 1D Geometry, The 5th  
International Meeting of Pacific Rim Ceramic Societies (PACRIM5) Incorporating the 16th Fall  
Meeting of the Ceramic Society of Japan, 2003年9月29日-10月2日, 名古屋国際会議場.

3. S. Mikami, T. Yoshitake, T. Takashima, S. Shiiki, E. Ogino, T. Tsujino and K. Nakanishi  
Preparation of Optical Scattering Thin Film Utilizing Phase Separation in Sol-Gel Process, The 5th International Meeting of Pacific Rim Ceramic Societies (PACRIM5) Incorporating the 16th Fall Meeting of the Ceramic Society of Japan, 2003年9月29日-10月2日, 名古屋国際会議場.
4. 小林由季, 中西和樹, 平尾一之:  
「ゾルーゲル法による階層的多孔構造をもつ架橋有機-無機ハイブリッドの作製」セラミックス基礎科学討論会, 2004年1月22-23日, 長岡グランドホテル
5. 中西和樹, 小林由季, 天谷友彦, 平尾一之:  
「界面活性物質を利用したシロキサゲルの階層的多孔構造制御」, 日本セラミックス協会2004年会, 2004年3月22-24日, 湘南工科大学(藤沢)
6. 中西和樹, 金森主祥, 鈴木禎崇, 平尾一之, 陣内浩司:  
「制限空間における有機無機ハイブリッドの多孔構造形成と微小界面の影響」高分子討論会, 2004年9月15-17日, 北海道大学, 依頼講演
7. 中西和樹, 小林由季, 天谷友彦, 平尾一之, 小平哲也:  
「階層的多孔構造をもつ有機無機ハイブリッドゲル」, 日本セラミックス協会第17回秋季シンポジウム, 2004年9月17-19日, 北陸先端大学(金沢), 依頼講演
8. 中西和樹, 小林由季, 天谷友彦, 平尾一之, 小平哲也:  
「秩序の高いメソ孔と整ったマクロ孔を併せもつ有機無機ハイブリッド」, 無機高分子研究討論会, 2004年11月4-5日, 東京理科大学(東京), 依頼講演
9. 中西和樹, 金森主祥, 米澤秀行, 平尾一之:  
「微小空間におけるモノリス型分離媒体の構造制御とHPLC分離」, クロマトグラフィー科学会, 2004年11月11-12日, 北里大学(東京), 依頼講演
10. 鈴木禎崇, 金森主祥, 中西和樹, 平尾一之, 山道淳太:  
「微小制限空間におけるシロキサゲルの相分離構造形成」, 日本セラミックス協会2005年年会, 2005年3月22-24日, 岡山大学
11. 金森主祥, 中西和樹, 平尾一之, 會澤守:  
「3官能性アルコキシシランを出発原料とする新規有機修飾シリカエアロゲルの作製」, 日本化学会年会, 2005年3月26-29日, 神奈川大学
12. 齋藤明子, 平尾一之, 金森主祥, 中西和樹, 陣内浩司, 西川幸弘:  
「シリカゾル-ゲル系における過渡的相分離構造の実空間観察」, 第49回日本学術会議材料研究連合講演会, 2005年9月15-16日, 京大会館
13. 矢野誠二, 中西和樹, 平尾一之, 小平哲也:  
「架橋ポリシルセスキオキサンにおける階層的多孔構造の形成とモルフォロジーの制御」, 第49回日本学術会議材料研究連合講演会, 2005年9月15-16日, 京大会館
14. 齋藤明子, 平尾一之, 金森主祥, 中西和樹, 陣内浩司, 西川幸弘:  
「シリカゾル-ゲル系における過渡的相分離構造の実空間観察」, 高分子討論会, 2005年9月20-22日, 山形大学



15. 矢野誠二, 中西和樹, 平尾一之, 小平哲也 :  
「架橋ポリシルセスキオキサンにおける階層的多孔構造の形成とモルフォロジーの制御」, 日本セラミックス協会第18回秋季シンポジウム, 2005年9月27-29日, 大阪府立大学
16. 小西順子, 藤田晃司, 中西和樹, 平尾一之 :  
「相分離を伴うゾル-ゲル法によるチタニア多孔構造形成と構造制御」 ガラスおよびフォトニクス材料討論会, 2005年11月, 滋賀県立大学
17. 森里 恵, 水口博義, 本川正規, 中西和樹, 森坂裕信, 植田充美 :  
「メソ孔サイズの異なるシリカモノリス型キャピラリーカラムの特性」, LCテクノプラザ, 2006年2月1-2日, 東京理科大学野田キャンパス
18. 中西和樹 :  
「相分離を伴うゾル-ゲル過程と階層的多孔材料の設計」, 第2回京都大学化学系COE合同シンポジウム「低温合成法による新機能性材料の創製」, 2006年2月17日, 京都大学工学部桂キャンパス
19. 鈴木禎崇, 金森主祥, 中西和樹, 平尾一之 :  
「制限空間内における異方性をもったシロキサンゲル構造形成」, 日本セラミックス協会2006年年会, 2006年3月14-16日, 東京大学
20. 澤輝, 中西和樹, 花田禎一 :  
「 $ZrO_2-SiO_2$ 系非晶質膜の特性評価—弾性率と熱膨張率—」, 日本セラミックス協会2006年年会, 2006年3月14-16日, 東京大学
21. 金森主祥, 會澤守, 中西和樹, 花田禎一 :  
「可逆圧縮変形を示す新規有機-無機ハイブリッドエアロゲルの作製」, 日本セラミックス協会2006年年会, 2006年3月14-16日, 東京大学
22. 齋藤明子, 金森主祥, 中西和樹, 平尾一之, 西川幸宏, 陣内浩司 :  
「シロキサンゾル-ゲル系における過渡的相分離構造の実空間観察」, 日本化学会第86春季年会, 2006年3月27-30日, 日本大学 (千葉)
23. K. Nakanishi  
Siloxane-Based Gels with Hierarchical Nano- and Macropores -Application to Separation Medium-, NANO 2003 Nanotechnology Hybrids, 11-15 May 2003, Mishima, Japan (invited)
24. K. Nakanishi, H. Saito, K. Hirao, K. Morisato, H. Minakuchi  
Macroporous Silica Monolith Designed for Accelerated Solid Phase Extraction, 27th International Symposium on High Performance Liquid Phase Separations and Related Techniques (HPLC2003), Nice, France, 15-20 June 2003.
25. K. Nakanishi, K. Kanamori, K. Hirao, H. Jinnai,  
Three-dimensional Observation of Phase-separated Siloxane Sol-gel Structures in Confined Spaces Using Laser Scanning Confocal Microscopy (LSCM), Characterization of Porous Materials: From Angstrom to Millimeters (TRI/Princeton workshop), Princeton (NJ), USA, 23-25 June 2003.

26. S. Murai, K. Fujita, K. Nakanishi and K. Hirao,  
Tailored Photonic Strength in Porous Silica Prepared via a Sol-Gel Method, X International Conference on the Physics of Non-Crystalline Solids, Parma, Italy, 13-17 July 2003.
27. K. Nakanishi, K. Kanamori, K. Hirao and H. Jinnai  
Three-Dimensional Characterization of Phase-Separated Organic-Inorganic Hybrids in Confined Spaces by Laser Scanning Confocal Microscopy, XIX Conference on Applied Crystallography, Krakow, Poland, 2-5 September 2003 (invited)
28. K. Nakanishi  
Macroporous Silica and Alkylene-Bridged Polysilsesquioxane Gels with Templated Nanopores, Material Research Society 2003 Fall Meeting, Boston (MA), USA, 1-6 December 2003 (invited).
29. K. Nakanishi, H. Saito, K. Hirao, K. Morisato, H. Minakuchi, M. Motokawa,  
Geometrical Characterization of Macroporous Silica Monolith Designed for Accelerated Solid Phase Extraction, HTC-8 (8th international conference on hyphenated technique on chromatography), Brugge, Belgium, 4-6 February 2004.
30. K. Kanamori, H. Yonezawa, K. Nakanishi, K. Hirao and H. Jinnai  
Structural control of phase-separated methylsiloxane polymer monoliths in confined spaces, 28th International Symposium on High Performance Liquid Phase Separations and Related Techniques (HPLC2004), Philadelphia (PA), USA, 13-18 June 2004.
31. H. Saito, K. Nakanishi, K. Hirao, N. Vervoort and G. Desmet  
Comparative Study of Liquid Flow Behavior in Simulated and Synthesized Macroporous Silica Monolith, International Symposium on Chromatography 2004, Paris, France, 4-8, October, 2004.
32. K. Nakanishi  
Monolithic O/I-Hybrids with Hierarchically Ordered Meso- and Macropores, Material Research Society 2004 Fall Meeting, Boston (MA), USA, 29 Nov. - 3 Dec., 2004.
33. T. Amatani, K. Nakanishi, K. Hirao and T. Kodaira  
Monolithic Periodic Mesoporous Silica with Well-defined Macropores, Material Research Society 2004 Fall Meeting, Boston (MA), USA, 29 Nov. - 3 Dec., 2004.
34. H. Saito, K. Nakanishi, K. Hirao, H. Jinnai, K. Morisato, H. Minakuchi  
Three-Dimensional Structure and Liquid Transport Behavior of Siloxane Gels with Co-continuous Macropores, Material Research Society 2004 Fall Meeting, Boston (MA), USA, 29 Nov. - 3 Dec., 2004.
35. H. Saito, K. Nakanishi, K. Hirao, H. Jinnai, K. Morisato  
Geometrical properties related to liquid transport behavior in macroporous silica monolith, 29th International Symposium on High Performance Liquid Phase Separations and Related Techniques (HPLC2005), Stockholm, Sweden, 26 June - 1 July, 2005.
36. N. Vervoort, H. Saito, K. Nakanishi and G. Desmet  
Experimental validation of the tetrahedral skeleton model pressure drop correlation for silica monoliths and the influence of column heterogeneity, 29th International Symposium on High Performance Liquid Phase Separations and Related Techniques (HPLC2005), Stockholm, Sweden, 26 June - 1 July, 2005.

37. Y. Suzumura, K. Kanamori, K. Nakanishi, K. Hirao and J. Yamamichi  
Anisotropic siloxane-based monolith prepared in confined spaces, 29th International Symposium on High Performance Liquid Phase Separations and Related Techniques (HPLC2005), Stockholm, Sweden, 26 June – 1 July, 2005.
38. K. Kanamori and K. Nakanishi  
Siloxane gel coatings for HPLC applications, 29th International Symposium on High Performance Liquid Phase Separations and Related Techniques (HPLC2005), Stockholm, Sweden, 26 June – 1 July, 2005.
39. K. Nakanishi  
Oxide and O/I-hybrid gel monoliths with hierarchical mesopores and macropores, 13th Workshop on Sol-Gel Science and Technology, Los Angeles (CA), USA, 22-26 August 2005 (invited).
40. K. Kanamori, M. Aizawa, M. Y. Miah and K. Nakanishi  
Preparation of novel transparent organic-inorganic hybrid siloxane aerogels with improved optical and mechanical properties, 13th Workshop on Sol-Gel Science and Technology, Los Angeles (CA), USA, 22-26 August 2005.
41. J. Konishi, K. Fujita, K. Nakanishi and K. Hirao  
Phase Separation and Macropore Formation in Titanium Alkoxide Sol-Gel System, 13th Workshop on Sol-Gel Science and Technology, Los Angeles (CA), USA, 22-26 August 2005.
42. H. Saito, K. Kanamori, K. Nakanishi, K. Hirao, Y. Nishikawa and H. Jinnai  
Real Space Observation of Phase Separating Structure in a Siloxane Sol-gel System, 13th Workshop on Sol-Gel Science and Technology, Los Angeles (CA), USA, 22-26 August 2005.

[3] 出版物（総説論文）

1. 水口博義, 石塚紀生, 中西和樹, 植田充美  
ポストゲノムのための新しい発想から生まれたキャピラリーモノリスの開発  
Capillary Monolith Column Designed for Post Genetic Analysis  
月刊バイオインダストリー 2004年11月号
2. K. Nakanishi  
Sol-gel Process of Oxides Accompanied by Phase Separation, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* (Accounts), 2006, **79**, 673-691
3. 齋藤明子, 金森主祥, 中西和樹, 平尾一之  
シロキサン高分子多孔体の3次元イメージングによる構造解析 (Structural Analysis of Porous Siloxane-based Polymer Materials using Three-dimensional Imaging), 月刊機能材料, 2005年7月号, 15-23.

研究成果による工業所有権の出願・取得状況

該当無し

## 研究成果

### 有機-無機ハイブリッド組成における異方構造の制御

メチルシロキサン組成を中心とする有機-無機ハイブリッド組成のゲル試料を、主に向かい合わせた二枚のガラス板の間隔を様々に変えた閉鎖系において作製した。この系においては、相分離によって生じた移動度の高いドメインが、容器壁への濡れによる物質輸送と、円柱状ドメインの粘弾性的応答による延伸によって、重力方向に異方性をもつ柱状（ピラー）構造が発達することを見出した。溶媒組成や共存する界面活性剤により、形成されるピラーの数や太さを制御することができた。これによって、閉空間中に異方性のドメインからなるマクロ多孔構造を、微細加工などを使わずに形成することが可能となった。将来的にマイクロミキサー、マイクロリアクターへの展開が期待できる。

### 秩序の高いメソ孔をもつ階層的多孔材料の作製

ケイ素アルコキシドおよびビストリアルコキシシリルアルカンを出発物質として、界面活性剤の共存下で相分離を伴うゾル-ゲル反応を行い、整ったマクロ孔と長距離秩序をもったメソ孔とを併せもつ、階層的多孔構造材料を得た。界面活性剤のメソ領域の秩序構造は、ミセルの疎水部を膨潤させる添加物が共存する場合、限られた組成領域で発達することが分かった。膨潤剤がトリメチルベンゼンである場合、過剰な膨潤剤はミセルの形状を棒状から球状に変え、二次元六方最密構造から無秩序なメソ孔構造へと転移が起こることが明らかになった。また添加物を加えることによって、棒状ミセルの安定化される長さを制御することも可能となり、ビストリメトキシシリルエタン-ベンジルアルコール-F127系では、板状、俵状など、長さの制限された骨格構造からなる、マクロ多孔材料が得られた。これまで、微粒子あるいは薄膜上で得られることの多かったメソポーラス材料が、整ったマクロ孔をもつ支持構造を与えられたため、特に液相接触による反応デバイスへの展開が期待される。

### 共連続マクロ多孔構造の3次元観察と流体輸送挙動

フルオレセインを導入したマクロ多孔性ゲルの、共焦点顕微鏡による3次元観察と骨格構造の界面曲率解析によって、細孔径分布、気孔率など、従来間接的な方法で測定されてきた諸物性を、実空間の構造から直接決定する方法を確立し、界面の幾何学的特長を定量化することができた。この空間配置情報を参考にして、共連続マクロ多孔性ゲルのモデル構造を構築し、マクロ孔を流れる流体の輸送挙動をシミュレーションによって予測すると共に、実際の圧力損失データと比較した。圧力損失の気孔率依存性は、実際の多孔材料において、いずれのモデル構造よりも強くなった。実際の多孔材料の骨格の形態を考慮することにより、モデル構造をさらに改良する方法を提案した。マクロ多孔性担体の分離・反応場としての応用において、流体輸送特性と細孔構造との詳細な対応は、ナノ領域の反応とマクロ領域の物質輸送のバランスを決める重要な情報となる。