

# 触媒・材料合成の新しいツール：異相界面に集合する微粒子

## —異相界面微粒子触媒による合成反応—

「変換と制御」領域 池田 茂

### 要旨

水相と相溶性ない有機相あるいは気相の両相に存在する物質がかかわる反応を高効率で進行させる固体触媒の開発をめざして、微粒子表面の親水性—疎水性制御によって異相界面に集合する微粒子の合成と機能評価をおこなった。その結果、一つの粒子に親水性と疎水性の両方の表面をもたせるきわめて簡単な手法により、界面に集合するさまざまな金属酸化物粒子が得られること、適当な活性点を導入すると、過酸化水素を酸化剤として利用した疎水性オレフィンやアルコールの酸化反応に活性な固体触媒となること、および、界面に集合させた光触媒によりいくつかの反応が進行できることを見いだした。また、得られた異方性の粒子が、水相中で有機化合物（溶媒）を取り込んだミセル状の構造体をつくることを見だし、これを利用することで、表面に凹面形状をもつ球状の高分子集合体得られることを明らかにした。さらに、規則的なナノ細孔を有する炭素系の担体にパラジウムナノ粒子を高分散担持させた材料を合成し、これが、分子状酸素をつかったアルコール類のアルデヒドあるいはケトン類への酸化反応にきわめて活性の高い固体触媒となることを見いだした。

### 1. 研究の背景と目的

固体粉末（微粒子）は、多くの産業分野で利用されている材料であるうえ、機能性材料として、基礎・応用両面からの研究も広く行われている。たとえば、微粒子の表面を反応の舞台として利用する固体触媒は、（1）反応に用いた後、ろ過するだけで分離、回収、再利用ができること、（2）表面にいくつかの活性サイトが存在すれば、多段階の化学反応を一度におこなうことも可能であることから、「グリーンケミストリー」を指向した化学反応系設計のための材料として注目されている。また、微粒子をさまざまなかたちに集合させた粒子集積体とそのプロセス技術は、フォトニック結晶やコア—シェル構造体などの、単一粒子にはない新しい機能をもつ材料をつくるための重要なテクノロジーになることが期待されている。このような機能を発現させるためには、これら微粒子のバルクや表面の物理化学的な特性を評価・制御して、所望の材料を得ることが重要である。

化学プロセスやファインケミカル合成などで利用される有機化合物基質は水に難溶であることが多い。このため、これを水あるいは水に易溶で有機溶媒に難溶な試薬と反応させる系の場合、親水性と疎水性両方の性質をもつアセトンやメタノールなどの共溶媒を加えるか、相間移動触媒を利用するかのいずれかの方法がこれまでに用いられてきた。上述したグリーンケミストリーの観点から考えると、余分な添加物（共溶媒）を避けて、分離・回収と触媒の再利用が容易な固体触媒を利用する方法が望ましい。しかし、固体触媒としてひろく利用されている酸化物粒子の多くは、表面水酸基が存在するため親水的な表面をもっており、このような異相系に利用する場合、水相にある物質とはよくなじむ一方、有機相にある物質とは効率よく接触できず、高い活性を発現させることが難しい。固体表面の親水性－疎水性を制御して、両相にある物質と触媒とが効率よく接触できるような工夫が必要である。

酸化物粒子の疎水化法として、長鎖アルキル基をもつシリル化剤を酸化物表面の水酸基と反応させる方法がひろく用いられている。この際、シリル化剤の量やアルキル基の長さを変えれば、表面全体の疎水性を変化させることは可能であるが、水相と有機相の両相となじむような表面特性を得ることは容易ではない。我々はこれまでに、ゼオライト粒子表面の一部だけをシリル化剤と反応させて、親水性と疎水性の両表面をもたせることで、異相系の界面に集合する粒子が得られることを示した。また、酸化チタンをゼオライト表面に担持させると、疎水性の直鎖オレフィンの過酸化水素によるエポキシ化反応に活性を有することも見いだした。

本研究では、この表面疎水化による親水性－疎水性の制御法をおもに利用して、異相界面に集合するさまざまな微粒子触媒の設計と合成を行い、これを用いて新しい合成反応系を構築することを目的とする。さらに、この異相界面に集合する特性を利用して、このような材料をビルディングブロックとした微粒子集合体の合成とその応用についても検討を行った。

## 2. 研究方法と成果

### 2-1 親水性と疎水性の両方の表面をもつ微粒子の合成と構造評価

固体微粒子を水－有機溶媒の二相界面に配置するために、固体粉末粒子に親水性と疎水性の両方の表面をもたせることを考えた。図1にその合成方法を示す。上述のように、シリカなどの酸化物は一般に親水的であり、このような粒子を水／有機溶媒の2相系に加えると水相に分散する。これらの表面を長鎖アルキル基をもつシリル化剤と反応させれば、これによ

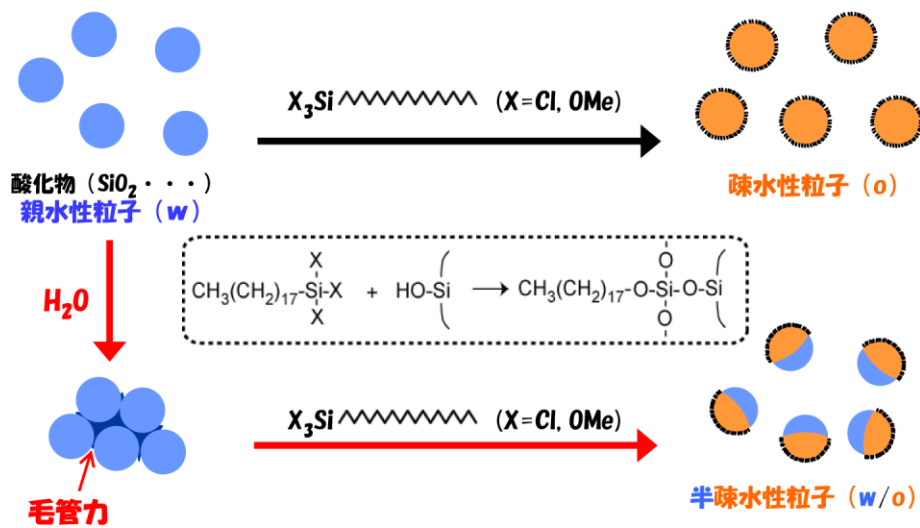


図1 親水性と疎水性の両表面をもつ粒子の調製模式図

って修飾された疎水的な表面をもつ粒子が得られ、有機相に分散するようになる。このシリル化剤との反応の前に、少量の水を粒子に加えると、粒子間の水による毛管力によって粒子は凝集して二次粒子を形成する。ここにシリル化剤を加えると、凝集粒子の外側の表面水酸基だけが反応するため、その結果、長鎖アルキル基によって疎水化された表面と、元の親水的な表面の両方の表面をもつ粒子が得られる。このような粒子を水/有機2相系に加えると、期待どおり二相の界面に集合した(図2)。

この界面に集合する微粒子の表面の状態、すなわち表面の異方性を明らかにするため、親水性の表面にだけ金微粒子を導入し、SEMによって表面の観察を行った。アミノ基をもつシリル化剤と表面水酸基とを反応させたあと、アミノ基に選択的に吸着するクエン酸安定化金微粒子(~50 nm)を反応させて試料とした(図3)。比較のため、親水性と疎水性のシリカについても同様の処理を行

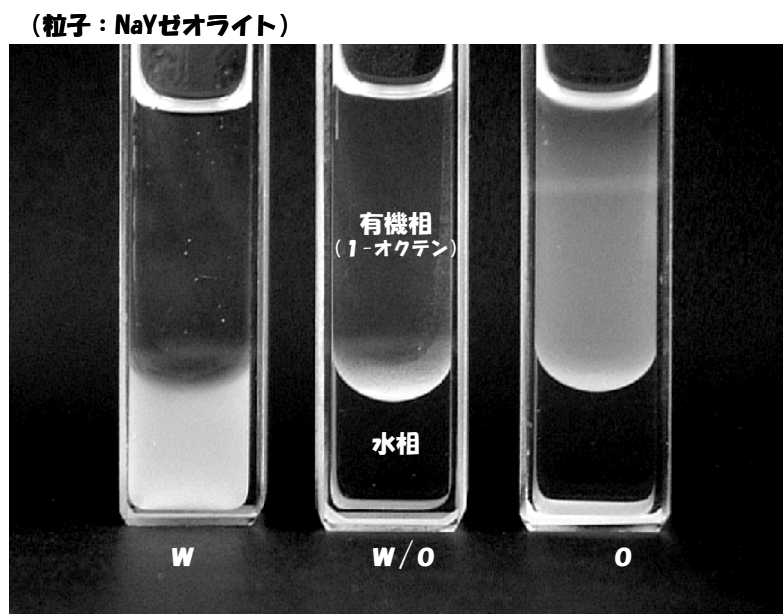


図2 無修飾・修飾酸化物粒子の液-液異相系での分布

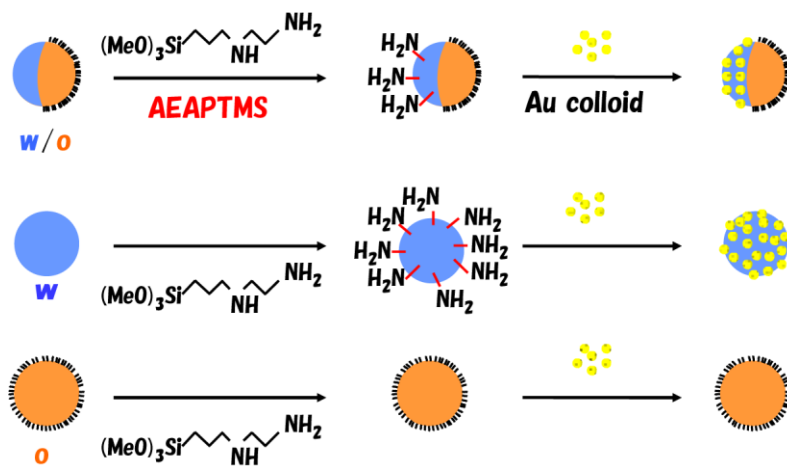


図3 親水性表面への金コロイドの選択固定化模式図

った。親水的で粒子表面全体に水酸基がある親水性シリカから得た金修飾粒子では、粒子全体に金が存在し、疎水性のシリカでは、金微粒子がほとんどみられなかったのに対して、界面に集合するシリカ粒子では、一つの粒子の表面に金が吸着した部分と金の吸着がまっ

たかない部分がみられた (図4)。すなわち、この粒子には、長鎖アルキルで覆われた疎水的表面と水酸基が露出した親水性表面があることが明らかになった。これまでに報告されているような一つの粒子の表面に異方性を持たせる方法は、いずれも気液あるいは固液界面に粒子を並べ、一方から修飾剤を反応させるものであったが、このような手法では、後述するような触媒や材料合成に利用できるほどの量を得ることができない。本手法は、一度にたくさんの異方性粒子を簡便に作成できる手法である。

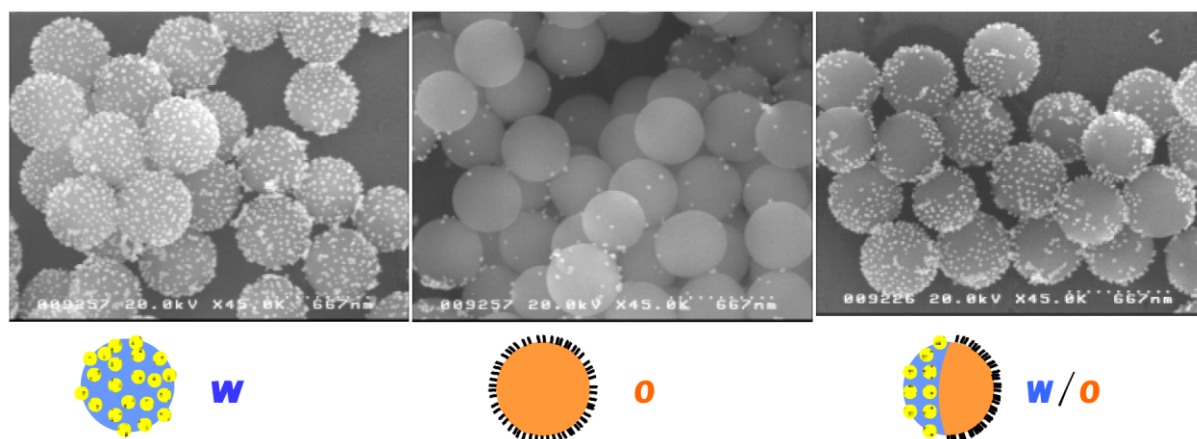


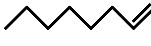




図4 金コロイド修飾シリカのSEM像

## 2-2 過酸化水素水/疎水性基質 2 相系触媒反応

過酸化水素は、反応後に水だけを副生するクリーンな酸化試薬であるが、通常水溶液として供給されるため、水に溶けない物質の酸化反応に用いることが難しい。本研究では、界面に集合する微粒子を固体触媒として利用して、このような酸化反応に利用することを試みた。孤立 4 配位型のチタン酸化物を活性サイトとして担持させたシリカ粉末の表面を部分的に疎水化した微粒子を、過酸化水素水/1-オクテン 2 相系に加えて攪拌すると、1,2-エポキシオクタンが主生成物として得られた (表 1)。いくつかの疎水性アルケン類についても同様に、対応するエポキシ化物が得られた。また、この触媒は、疎水性アルコールの酸化反応に対しても活性であり、相当するアルデヒドまたはケトン類へ変換することができた。効率や選択性の高い触媒は得られなかったが、このような反応は、チタンを活性点とする固体触媒では、はじめての例である。

表 1 過酸化水素による疎水性オレフィンのエポキシ化反応

$$R=CH_2 \xrightarrow[w/o-Ti-SiO_2]{H_2O_2 \text{ aq.}} \text{epoxides}$$

Substrate	Epoxide/mmol	Selectivity/%	TON
	0.152	82	15.2
	1.072*	76	107.2
	0.390	93	39.0
	0.142	89	14.2
	1.572	98	157.2

substrate (2 cm<sup>3</sup>), Ti: 10 μmol, 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (3.6 cm<sup>3</sup>), 333 K.

\*Trans-epoxide (0.32 mmol) was formed.

## 2-3 光触媒反応への応用

半導体粉末を用いた光触媒反応は、温和な条件で行うことができるうえ、光エネルギーを利用することによって熱的には進行し難い反応を誘起させ得ることから、新しい物質変換反応系への応用が期待できる。ここでは、光触媒を水と有機化合物あるいは気液の界面に配置した光触媒による水相/有機相や水相/気相の両相にある物質がかかわる異相系反応の構築を行った。

表面を多孔性シリカで被覆した酸化チタンをベースとした親水性と疎水性の両方の表面をもつ光触媒を調製し、異相系での光触媒反応について検討した。水/ベンゼン 2 相系のベンゼン相に 1-オクタノール、水相に塩化白金酸を加えて、アルゴン中で光を照射すると、ベンゼン相でオクタノールからオクタナールへの酸化、水相で水の還元による水素発生がおこる。

水素発生速度について、水相に分散する親水性の粒子や表面全体を疎水化した粒子と比べると、界面に集合する半疎水性粒子は期待どおり高い活性を示した（図5）。

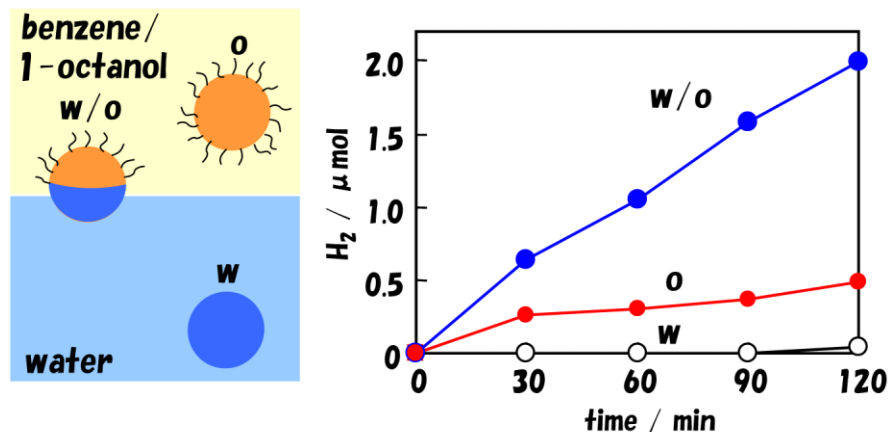


図5 シリカ被覆TiO<sub>2</sub>光触媒の2相系水素発生反応

白金を担持させたチタン酸ストロンチウム光触媒の表面の一部を疎水化して純水に浮かぶ光触媒を合成した。不活性ガス雰囲気下で、紫外光を照射すると、水を完全分解し、水素と酸素が2：1の比で発生した（図6）。疎水化処理を行っていない（水に懸濁する）光触媒では、微量の水素および酸素の発生（化学量論比（水素：酸素＝約2：1）では発生しない）がみられた程度であった。このような懸濁系では、発生する水素と酸素が白金触媒上で反応して、水に戻ってしまうのに対して、界面に配置した光触媒では、気体の気相への拡散がすみやかに起こり、なおかつ気体の再吸着がアルキル鎖によって妨げられるため、水素および酸素の生成が可能になったと推察される。水相／気相の両相にある物質を利用した系ではないが、界面に配置させることで光触媒活性を発現させた一例である。

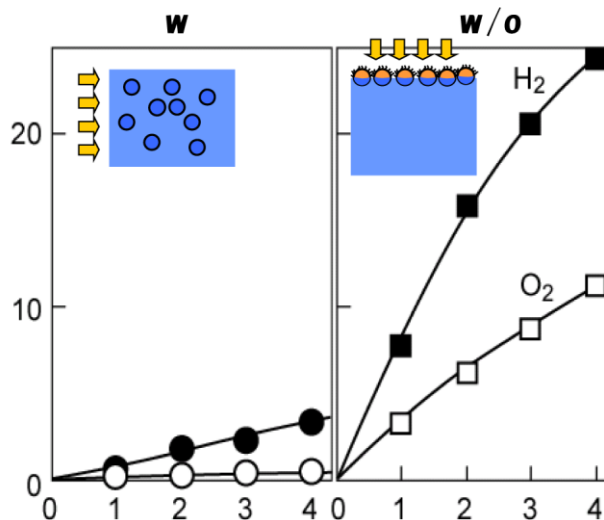


図6 Pt-SrTiO<sub>3</sub>光触媒の水分解活性

## 2-4 親水性と疎水性の表面をもつシリカ粒子を利用したコアシェル型構造体の合成

界面活性剤によるミセル形成は、ナノ粒子、メソポーラス材料やナノチューブなどの材料合成やミセル内を反応場とした触媒反応などに利用されている。このようなミセルをつくる材料は分子内に親水基と疎水基をもった有機分子や高分子がつかわれており、無機材料をベ

ースとしたものは報告されていない。我々は、表面に疎水性と親水性の両方の表面をもつ酸化物微粒子が、界面活性剤分子のようなミセル形成をするのではないかと考えた。ここでは、比較的粒子サイズの揃ったシリカ微粒子をもちいて、ミセル状構造体の形成およびこの構造体を鋳型とした球状ポリスチレンの合成について検討した。

粒子サイズの比較的そろったシリカ粒子からなる親水性-疎水性の両表面をもつ粒子を、無定形ポリスチレン (P S) を溶解させたトルエン中に超音波分散させ、さらに水を加えて超音波分散させると、おもに水相部分に粒子が懸濁した2相系となった。これを沈降させて回収し、SEM観察をおこなうと、シリカ粒子の集合体が形成していた (図7)。表面処理を施していない親水性のシリカ粒子や表面全体を疎水化したシリカ粒子では、このような集合体は得られなかったことから、この集合体の形成が親水性と疎水性の両方の表面をもつシリカ粒子に特異な挙動であると考えられた。さらに、これをフッ酸処理してシリカを除去すると、表面に無数の凹面をもつ球状P S粒子が得られた。P S粒子のサイズがシリカ集合体よりもひとまわり小さく、凹面が用いたシリカ粒子の大きさに相当することなどから、このP S粒子がシリカ集合体の内部空間に存在していたものと考えられる。実際、集合体の断面SEMを観察すると、シリカ粒子集合体の内部に、表面に凹面をもつP S粒子が確認された。

これらの結果は、親水性-疎水性の両表面をもつシリカ微粒子がトルエン相中のP Sを取り込んで、疎水表面を内側にした集合体を形成したと説明できる。これは、無機酸化物粒子によるミセル状構造の形成という新しい現象である。また、シリカを除去したあとに得られる球状P S粒子表面の無数の凹面形状は、鋳型となる粒子 (シリカ) の形状が転写されたも

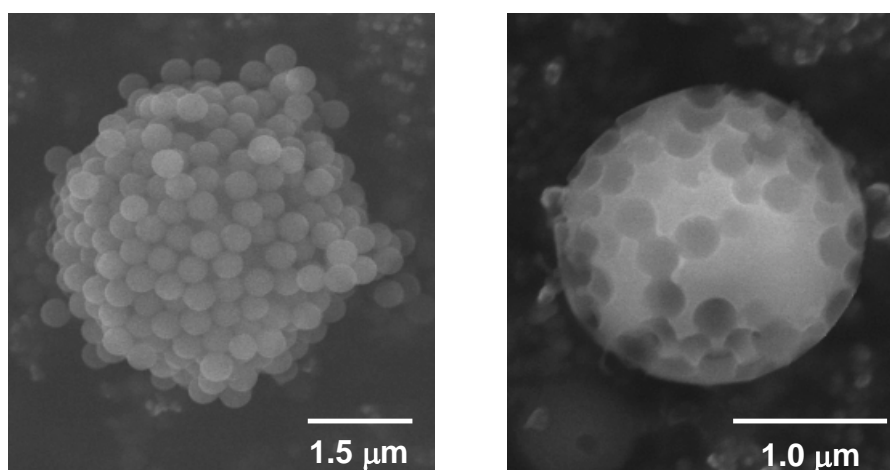


図7 シリカ粒子集合体とその内部のP SのSEM像

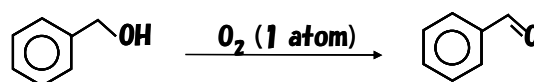
のであることから、この粒子ミセル構造体の形成が、表面構造を制御した粒子の新しい合成方法として利用できることがわかった。

## 2-5 炭素系担体を利用した固体触媒

これまで述べてきた材料は、いずれも親水性の酸化物担体をベースに、表面に親水性と疎水性の両方の表面をつくることをコンセプトとして材料の設計を行ったものであった。これとは別の設計方法として、疎水性の担体を元に、この表面に親水性を付与することで、最終的に異相界面に集合する材料を得ることを考え、炭素系の担体を利用した。ここでは、活性サイトとなる金属（パラジウム（Pd））ナノ粒子をサイズ選択的に固定化するため、均一なナノ細孔をもつ炭素担体を用いた。合成条件を最適化することでPdが高分散担持された固体粉末を得ることができた。

得られたPd担持触媒を用いてベンジルアルコールの分子状酸素をつかった酸化反応を行うと、きわめて高収率、高選択的にベンズアルデヒドを与えた（表2）。このような触媒活性は、市販のPd担持活性炭ではほとんどみられず、また、活性炭を担体として同じ条件でPdを担持させた場合よりも圧倒的に高いものであった。反応は、繰り返し行ってもまったく活性の低下はみられず、固体触媒として安定に機能する材料であることが確認された。他のアルコールについても触媒活性を評価したところ、*n*-オクタノールや、シクロヘキサノールでは活性をほとんど示さないが、*p*-メチルベンジルアルコール、4-メトキシベンジルアルコール、シナミルアルコールなどでは効率よく反応が進行し、対応するアルデヒドが選択的に得られた。さまざまな反応への応用も期待できる触媒である。

表2 ベンジルアルコールの分子状酸素（O<sub>2</sub>）による酸化反応



Catalyst	Time / h	Conversion / %	Selectivity / %
Pd/CMK-3	2	74	>99
Pd/CMK-3	3	97	>99
Pd/CMK-3	4	97	>99
Pd/AC*	2	9	97
Pd/C (Nakarai)	4	4	91
Pd/C (WAKO)	4	3	90

benzyl alcohol (1.5 mmol), Pd: 5 μmol, 1,4-dioxane (5 cm<sup>3</sup>), 353 K, O<sub>2</sub> atmosphere. \*Pd was loaded on active carbon.



### 3. 今後の展望

本研究においては、親水性と疎水性の両方の表面をもつ微粒子を2相界面に配置すれば、両相に存在する物質間の反応を進める固体触媒として利用し得ることが示された。いくつかの系である程度の収率を得ることができたが、既存の触媒反応系に比較して十分な機能を発現させるには至らなかった。活性サイトや周辺のマイクロ環境の構造を含めて、触媒設計を再検討する必要があると考える。また、この異方的な表面特性を利用すると、コア-シェル型の粒子集合体のビルディングブロックあるいは表面に特異な形状をもつ球状粒子を合成する鑄型となることを明らかにした。これは、これまでにないユニークな系である。疎水性コアをうまく制御できれば、多孔性材料や金属微粒子を取り込んだ材料などが得られる可能性があり、今後さらに検討していきたい。最後に述べた疎水性担体をベースとする固体触媒については、きわめて高い活性と選択性をもつ触媒が開発できた。現在のところ、親水性と疎水性の制御や界面に集合させたあとの触媒機能については評価できていないが、今後さまざまな反応に応用していきたいと考えている。

### 謝 辞

本研究の成果は、JST 博士研究員の池上啓太氏（現熊本大学）、崔光敏氏（現 SAMSUNG）および学生諸氏の努力の賜である。JST 研究補助員の田口武人氏には、触媒調整や活性評価に協力していただいた。本研究を遂行するにあたっては、大谷文章教授（北海道大学）、松村道雄教授（大阪大学）に御議論いただいた。また、領域総括の合志陽一先生ならびにアドバイザーの先生方には、多くの貴重なご助言をいただいた。記して感謝いたします。

### 研究業績リスト

#### 論 文

- 1 池田茂, 部分疎水化ゼオライト粉末による液液界面触媒反応, ケミカルエンジニアリング, **47**, 335-338 (2002).
- 2 S. Ikeda, H. Nur, P. Wu, T. Tatsumi, B. Ohtani, Effect of titanium active site location on activity of phase boundary catalyst particles for alkene epoxidation with aqueous hydrogen peroxide, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **145**, 251-254 (2003).
- 3 池田茂, 大谷文章, 界面光触媒反応系の設計と開発, ケミカルエンジニアリング,

- 48, 823–827 (2003).
- 4 S. Ikeda, Y. Kowata, K. Ikeue, M. Matsumura, B. Ohtani, Asymmetrically modified titanium(IV) oxide particles having both hydrophobic and hydrophilic parts of their surfaces for liquid-liquid dual-phase photocatalytic reactions, *Appl. Catal. A*, **265**, 69-74 (2004).
  - 5 K. Ikeue, S. Ikeda, A. Watanabe, B. Ohtani, Elucidation of the local structure of active titanium(IV) sites on silica-based phase-boundary catalysts for alkene epoxidation with aqueous hydrogen peroxide, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **6**, 2523-2528 (2004).
  - 6 K.-m. Choi, S. Ikeda, S. Ishino, K. Ikeue, M. Matsumura, B. Ohtani, Oxidation of hydrophobic alcohols using aqueous hydrogen peroxide over amphiphilic silica particles loaded with titanium(IV) oxide as a liquid-liquid phase-boundary catalyst, *Appl. Catal. A*, in press.
  - 7 S. Ikeda, T. Itani, K. Nango, M. Matsumura, Overall water splitting on tungsten-based photocatalysts with defect pyrochlore structure, *Catal. Lett.*, in press.
  - 8 Y. K. Takahara, S. Ikeda, K. Ikeue, K. Tachi, S. Ishino, M. Matsumura, B. Ohtani, Asymmetrically modified silica particle: a valuable tool for fabrications of polystyrene (core)-silica (shell) materials and polystyrene spheres with dimpled surface structures, submitted.

## 学会発表

- 1 木幡有佑, 池田茂, ハディ・ヌル, 大谷文章, 異相界面に集合する異方性酸化チタン粒子の調製および光触媒活性, 日本化学会第 81 春季年会, 2002/3/27.
- 2 B. Ohtani, S. Ikeda, H. Nur, Y. Kowata, Liquid-Liquid Phase Boundary Catalysis and Photocatalysis: Novel Green Chemistry Processes, The 5th SANKEN (ISIR) International Symposium "Frontier Material Science towards Energy Conversion and EcoDesign", 2002/3/30.
- 3 S. Ikeda, H. Nur, B. Ohtani, Phase-Boundary Catalysis: A Novel Reaction System for Water-Oil Two Phase Reaction Using Bimodal Amphiphilic Zeolite Catalysts, Fourth Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology, 2002/7/16.
- 4 K. Ikeue, S. Ikeda, B. Ohtani, Alkene Epoxidation with Hydrogen Peroxide Using Bimodal Metal Oxide Particles Loaded with Titanium Oxide, CRC International Symposium on Photochemistry@Interfaces, 2002/8/9.
- 5 Y. Kowata, S. Ikeda, B. Ohtani, Preparation of Bimodal Titanium(IV) Oxide Powders for A Novel

Phase-Boundary Photocatalysis System, CRC International Symposium on Photochemistry@Interfaces, 2002/8/9.

- 6 木幡有佑, 池田茂, 大谷文章, 異相界面光触媒反応系の開発, 2002 年光化学討論会, 2002/9/13.
- 7 池田茂, 木幡有佑, 大谷文章, 表面を部分的に疎水化した酸化チタン粒子の調製と界面光触媒反応, 第 90 回触媒討論会, 2002/9/20.
- 8 大谷文章, 池田茂, 木幡有佑, ハデイ・ヌル, Phase Boundary Catalysis -液液および気液界面触媒反応系の開発-, 第 90 回触媒討論会, 2002/9/20.
- 9 池上啓太, 池田茂, 大谷文章, オレフィン/過酸化水素 2 相系エポキシ化反応-界面触媒粒子の構造と活性の相関, 第 90 回触媒討論会, 2002/9/21.
- 10 S. Ikeda, K. Ikeue, H. Nur, B. Ohtani, Phase-boundary catalysis and photocatalysis: novel green chemistry processes for liquid-liquid two phase reactions, the Third International Workshop on Oxide Surfaces (IWOX3), 2003/1/30.
- 11 池上啓太, 池田茂, 大谷文章, 界面触媒上の活性サイト構造と液相エポキシ化反応活性との相関, 日本化学会第 83 春季年会, 2003/3/18.
- 12 木幡有佑, 池田茂, 大谷文章, 異方性表面修飾酸化チタンの調製と光触媒活性, 日本化学会第 83 春季年会, 2003/3/18.
- 13 池田茂, 二相界面に配置した酸化チタンによる界面光触媒反応, 第 3 回ケミカル光デバイス勉強会, 2003/9/10.
- 14 池上啓太, 池田茂, 崔光敏, 松村道雄, 大谷文章, 異相界面触媒微粒子の構造解析と過酸化水素による液相酸化反応, 第 92 回触媒討論会, 2003/9/20.
- 15 池田茂, 大谷文章, Phase-Boundary Photocatalysis, 国際光触媒技術展 2003, 2003/10/15-17.
- 16 池田茂, 新しい光触媒および光触媒反応の開発, 第 2 回大阪大学 VBL 研究プロジェクトフォーラム, 2003/12/3.
- 17 池田茂, 木幡有佑, ビラクレスロベルト, 池上啓太, 松村道雄, 大谷文章, 界面集積型酸化チタン光触媒の合成と光触媒特性, 第 10 回シンポジウム 光触媒反応の最近の展開, 2003/12/10.
- 18 崔光敏, 池田茂, 池上啓太, 松村道雄, 大谷文章, 過酸化水素を酸化剤とするアルケンのエ

- ポキシ化反応における両親媒性 w/o-Ti/SiO<sub>2</sub> 粒子の界面触媒作用, 第 2 回ナノ粒子研究会研究発表会, 2004/1/24.
- 19 池田茂, 親水性と疎水性の両表面を持つ粒子-触媒・材料合成への応用-, 第 2 回太陽エネルギー化学研究センターシンポジウム, 2004/2/5.
  - 20 池上啓太, 池田茂, 木谷佳子, 松村道雄, 大谷文章, ゴルフボール形状を示すポリスチレン粒子の合成, 日本化学会第 84 春季年会, 2004/3/28.
  - 21 崔光敏, 池田茂, 石野悟, 池上啓太, 松村道雄, 大谷文章, 過酸化水素を用いるアルケンやアルコールの酸化反応における両親媒性 w/o-Ti/SiO<sub>2</sub> 粒子の界面触媒作用, 第 93 回触媒討論会, 2004/3/31.
  - 22 木谷佳子, 池田茂, 池上啓太, 松村道雄, 大谷文章, 両親媒性シリカ微粒子のミセル形成, 第 93 回触媒討論会, 2004/3/31.
  - 23 井谷知量, 南郷景悟, 池田茂, 松村道雄, タングステン含有新規光触媒を用いた水の分解反応, 第 93 回触媒討論会, 2004/3/31.
  - 24 K, Ikeue, S. Ikeda, B. Ohtani, A study of phase-boundary catalysts: structural analysis of active titanium(IV) sites for alkene epoxidation, The 13th International Congress on Catalysis, 2004/7/13.
  - 25 S. Ikeda, Y. Kowata, M. Matsumura, B. Ohtani, Synthesis of titanium(IV) oxide particles having both hydrophobic and hydrophilic surfaces for liquid-liquid and gas-liquid dual-phase photocatalytic reactions, The 13th International Congress on Catalysis, 2004/7/15.
  - 26 南郷啓悟, 木谷佳子, 吹雪みのり, 池田茂, 松村道雄, 溶液法による複合酸化物の合成と光触媒活性, 第 94 回触媒討論会, 2004/9/29.
  - 27 木谷佳子, 池上啓太, 石野悟, 舘幸次, 池田茂, 松村道雄, 大谷文章, 両親媒性シリカ微粒子の調製とミセル形成, 第 94 回触媒討論会, 2004/9/30.
  - 28 原田隆史, 崔光敏, 田口武人, 池田茂, 松村道雄, メソポーラスカーボン担持 Pd 触媒の調製とその触媒活性, 第 94 回触媒討論会, 2004/9/30.
  - 29 S. Ikeda, K. Ikeue, Y. K. Takahara, S. Ishino, M. Matsumura, B. Ohtani, Preparation of “Golf Ball”-Like Polystyrene Microspheres via A Novel Micelle-Type Assembly Composed of Solid Spherical Particles, 2004 年電気化学合同大会, 2004/10/8.

#### 出願特許

- 1 特願 2003-330181、池田茂、池上啓太、球状ポリマー粒子およびその製造方法、科学技術振興事業団、2003 年 9 月 22 日
- 2 特願 2004-275945、池田茂、原田隆史、崔光敏、石野悟、アルコール酸化固体触媒およびその合成方法、科学技術振興機構、大阪大学、2004 年 9 月 22 日
- 3 特願 2004-275946、池田茂、南郷景悟、可視光応答型光触媒およびその合成方法、科学技術振興機構、大阪大学、2004 年 9 月 22 日