

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 22 日現在

機関番号：12701

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K14221

研究課題名(和文) 新規な規則性多孔体を基盤とする高性能酸化触媒の開発と高難度反応への挑戦

研究課題名(英文) Development of high-performance oxidation catalysts and their application to challenging catalytic reactions based on ordered porous materials

研究代表者

窪田 好浩 (Kubota, Yoshihiro)

横浜国立大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：30283279

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：ベンゼンからフェノールへの転換を、過酸化水素を酸化剤として試みた。独自開発したチタノシリケートTi-MCM-68と同じ骨格をもつTi-YNU-2は、フェノール酸化に対して高い触媒性能を発揮するものの、ベンゼンの酸化に対する高い選択性は発現しなかった。そこで、アニソール、トルエンの酸化を検討した。Ti-YNU-2とTi-MCM-68はいずれも、TS-1やTi-betaといった従来型のチタノシリケートに比べて相対的に非常に高い活性とパラ選択性を発現した。加えて、シクロヘキサンのアリル位ペルオキシ化を目立って促進する触媒は、トルエンの酸化においてベンジル位酸化を促進する新事実が明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：Conversion from benzene to phenol was investigated using hydrogen peroxide as an oxidant. When the substrate is phenol, Ti-YNU-2 has superior catalytic performance to Ti-MCM-68, both of which have common MSE type framework. are originating from our laboratory. Unfortunately, Ti-YNU-2 did not show prominent performance for the benzene oxidation. Instead, Both Ti-YNU-2 and Ti-MCM-68 showed much higher activity and para-selectivity than conventional TS-1 and Ti-beta for the oxidation of anisole and toluene. It should be noted that the catalyst can be classified with the ability of oxidizing aromatic rings or benzylic position. The MSE type catalysts were not selective to benzylic oxidation. In addition, we have been successful in improving preparation techniques of Ti-MSE catalysts significantly.

研究分野：触媒化学

キーワード：ゼオライト触媒 チタノシリケート 部分酸化 ベンゼン フェノール トルエン 芳香環 ベンジル位

1. 研究開始当初の背景

新型のチタノシリケート[Ti]-YNU-2は、基本的に優れた酸化触媒性能を持つことを我々自身が実証しており、(ベンゼンでなく)フェノールの酸化であればその能力を発揮することがわかっている¹⁾。したがって、芳香環のC-Hを活性化する能力が備わっていることを前提とすることができ、本研究にふさわしい新規触媒材料と言える。事実、予備試験ではベンゼンの酸化生成物を与えることが確認されている。ただし、フェノールの酸化能が高いことと、過剰酸化を抑えることには自己矛盾が存在する。この矛盾から脱却し、高収率でフェノールを合成するには、反応中に生じたフェノールを触媒表面から速やかに脱離させ、逐次酸化を抑制する仕掛けを工夫することが重要である。我々は予備試験で、ある種の溶媒が逐次酸化を顕著に抑制することをつかんでいる。また、触媒(細孔内)表面の「制御された残留欠陥」がフェノールの酸化を特異的に促進することが示唆されており、これを逆手にとって残留欠陥をブロックすることが、フェノールの酸化を特異的に抑制し逐次酸化を抑制する有効な手段になり得る。

2. 研究の目的

我々が初めて合成した新規ゼオライト YNU-2 およびその前駆体 YNU-2P は、欠陥部位の生成とその修復を意図的に行うことができる可能性を当初から秘めていた²⁾。その後、欠陥を足がかりにした触媒活性点としての Ti の導入と、フェノール酸化触媒としての高性能化が予想以上に順調に進んでいる¹⁾。本研究では、触媒反応のハードルを大きく上げ、ベンゼンの部分酸化によるフェノール一段合成につながる知見を得ることとした。すなわち、アニソールやトルエンの酸化も検討事項に含めることとし、触媒系も、YNU-2 と同じ MSE 骨格をもつ MCM-68 のチタノシリケート版まで拡張した。

これまでの精密構造解析で明らかとなった新規結晶構造の空間群、各原子の精密な座標、構造規定剤の位置、欠陥部位の性質を考慮し、Ti などの金属元素を欠陥部位に導入するいわゆる「ポスト合成法」を最適化する。得られたメタロシリケート YNU-2 の物性と酸化触媒性能(芳香環、特にベンゼンのヒドロキシル化;酸化剤は環境負荷の小さい過酸化水素)との相関を明らかにする。ベンゼンのヒドロキシル化によるフェノール直接合成の効率化が最大の目標ではあるものの、派生する関連事項(アルキルベンゼンの酸化、上述の Ti-MCM-68 触媒の新しい調製法の開発など)を、学術の進展につなげることも重視する。

以上より、ベンゼン酸化の指針となる各種基質(フェノール、アニソール、トルエン、ベンゼン)の過酸化水素酸化、Ti-YNU-2 の親疎水性の緻密な解析、Ti-MCM68 の液相合

成とポスト処理法の開発についての成果が得られているが、ページ数の都合でその一部を報告する。

3. 研究の方法

(1) 触媒調製

(1-1) Ti-YNU-2

既報告の方法で純シリカ前駆体 YNU-2P を合成した。YNU-2P に対して分圧 10 kPa の水蒸気

を含んだ Ar ガスを流通させながら 250 °C で 24 時間スチーミング処理を行った。処理後サンプルを空气中 450 °C で焼成し、TiCl₄ を含んだ Ar ガスを 500 °C で 1 時間流通させて Ti を導入し、Ti-YNU-2 を得た。

(1-2) Ti-MCM-68

既に報告した方法で Al-MCM-68 の合成原料を混合した後、Ti(OBu)₄、H₂O₂ (30wt%水溶液)を加えて室温で攪拌し、160 °C で 16 日間、静置条件で水熱合成を行い、生成物である(Ti,Al)-MCM-68_{as}を得た。焼成により得られた(Ti,Al)-MCM-68_{cal}に対して硝酸処理(AT)を施し、脱 Al 体(Ti)-MCM-68 とした。最後に 650 °C で加熱処理を行い、(Ti)-MCM-68_{cal}を得た。比較として、(Ti)-MCM-68 に気相 TiCl₄ 処理を施した後、650 °C で加熱処理を行い(Ti)-MCM-68_{TiCl₄}_{cal}を得た。これらとは別に、既報告の方法で気相 TiCl₄ 処理して得た[Ti]-MCM-68^{1,2)}に硝酸処理を施し、[Ti]-MCM-68_{AT}を調製した。

(2) キャラクターゼーション

窒素吸脱着測定(-196 °C)および水蒸気吸脱着測定(25 °C)により、Ti-YNU-2 および比較対象として Ti-MCM-68 (MSE) の吸脱着挙動を調べた。また、400 °C、2 h での真空加熱前後の MSE 型チタノシリケート粉末試料の DR UV-vis 測定により Ti 近傍の配位状態を観測した。

(3) 反応

種々の基質を用いる酸化反応は、H₂O₂ (30wt%水溶液)、触媒、基質を耐圧容器中 100 °C で、10、30 ないし 60 分攪拌することにより行った。反応終了後、反応液中の生成物に対して十分なアセチル化処理を施して誘導化し、GC (FID) で分析した。未反応の H₂O₂ はヨウ素滴定により定量した。

4. 研究成果

(1) アニソールの酸化

フェノールの過酸化水素酸化において Ti-YNU-2 が同じ MSE 型チタノシリケートである Ti-MCM-68 と比較して高い活性およびパラ選択率を示したのは、Ti 近傍の site defect 由来のシラノール基とフェノールの OH 基相互作用によるものであると考察してきた。それならば、OCH₃ 基を有するアニソールを基質とした場合でも同様の効果が得られるのではないかと考え、チタノシリケートを触媒、アニソールを基質とした過酸化水素酸化を

行った。60 °C, 60 min でのアニソールの酸化における主な生成物は、アニソールの *p* 位あるいは *o* 位が酸化された *p*-methoxyphenol (*p*-MP) および *o*-methoxyphenol (*o*-MP) であるが、その他にも未同定化合物が存在することには留意すべきである。

Table 1 に種々のチタノシリケートを触媒としたアニソールの酸化の結果を示す。まず、**MFI** 型の TS-1 (run 1) を触媒としたときは、収率およびパラ選択率がともに低かった。これは、**MFI** 構造の 10 員環にはフェノールより大きい基質であるアニソールが拡散しにくかったためと推測した。一方 **MSE** 型の Ti-MCM-68_cal (run 2) および Ti-YNU-2_ST(250, 10) (run 3) を触媒としたときは、他のチタノシリケートと比較して高い収率および非常に高いパラ選択率が得られた。これは 12 員環と 10 員環が交差した **MSE** 骨格構造による高い形状選択性が発現したためと考えられる。Ti-YNU-2_ST(250, 10) は Ti-MCM-68_cal と比較して収率は低くなったがパラ選択率はわずかに高い値が得られた。収率が低くなった要因としてはアニソールの OCH₃ 基がフェノールの OH 基と比較して大きいため粒子径の大きい Ti-YNU-2 では特に拡散性が優れなかったことが考えられ、パラ選択率がわずかに高くなったのは期待していたようなシラノール基とアニソールの OCH₃ 基との相互作用が働いたためかもしれない。Ti-beta(TBMP)cal (run 4) (***BEA** 型) は **MFI**, **MSE** より大きなマイクロ孔を有し基質拡散性に優れると推測されるものの、フェノールの酸化と同様に生成物はほとんど得られなかった。

(6) トルエンの酸化

フェノールの酸化およびアニソールの酸化においては、Ti-YNU-2 の site defect 由来のシラノール基と OH 基あるいは OCH₃ 基との相互作用が働いている可能性があるかと推測した。それではシラノールと相互作用が働きにくいと考えられる CH₃ 基を有するトルエンを基質とした過酸化水素酸化では Ti-YNU-2 を触媒としたときに収率およびパラ選択率が下がるのではないかと考え、チタノシリケートを触媒、トルエンを基質とした過酸化水素酸化を行った。100 °C, 120 min でのトルエンの酸化における生成物を GC-MS で同定した。主生成物はトルエンの *o*, *m*, *p* 位が酸化されたクレゾール類 (product 1, 2, 3) である。ただし、トルエンは *o*, *p* 配向性であるため *m*-クレゾールはほとんど生成しない。クレゾールの *o*, *p* 位がさらに酸化されることで product 4, 5, 6, 7, 8 が生成すると考えられる。クレゾール類が生成するのは ionic mechanism であると考えられるが、触媒によっては radicalic mechanism でも酸化が進行しベンジルアルコール (product 9), さらにベンズアルデヒド (product 10) の生成も確認された。

Table 2 に種々のチタノシリケートを触媒

としたトルエンの酸化【無溶媒】の結果を示す。パラ選択率は、product 3, 8 から見積もることができる。TS-1 (run 1) や Ti-beta(TBMP)cal (run 8) を触媒としたときは、フェノールの酸化やアニソールの酸化と同様の要因により収率およびパラ選択率について高い値が得られなくなつたと考えられる。**MSE** 型チタノシリケートでは Ti-YNU-2_ST(300, 30) (run 4) を除いて軒並み収率およびパラ選択率が優れていた。やはり **MSE** 型チタノシリケートに特有な 12 員環と 10 員環が交差した骨格構造ゆえに高いパラ選択率が発現したと考えられる。Ti-MCM-68_cal (run 2) と Ti-YNU-2_ST(250, 10) (run 3) を比較すると Ti-YNU-2_ST(250, 10) の方が高い収率を示し予想に反する結果となった。とは言え、フェノールの酸化における収率の向上とほぼ同じような傾向を示しているの、シラノールとの相互作用というよりは **MSE** 骨格構造に起因する形状選択性による効果が大きいと言える。

(7) ベンゼンの酸化

ベンゼンの直接酸化によりフェノールの合成は工業的に重要でありこれまで多くの検討がなされているが、高いベンゼン転化率、フェノール選択率を得ることは難しい。そこで当研究室で過去になされてきた検討に基づき、ベンゼンの酸化に効果的なチタノシリケート触媒を探索した。

Table 3 に種々のチタノシリケートを触媒としたベンゼンの酸化の分析値を示す。比較的高いベンゼン転化率および収率が得られたのは TS-1 (run 1), TS-1_YNU (run 2), Ti-MCM-68_cal (run 4) であった。TS-1 (run 1) の方が TS-1_YNU (run 2) より高い収率を示したのは、TS-1 が TS-1_YNU と比較して粒子径が小さいために基質拡散性に優れ、さらにはマイクロ孔中の表面近傍でやや疎水的であるためと推測した。

フェノールの選択率は 2 種の TS-1 の方が Ti-MCM-68_cal より高かった。これは TS-1 の **MFI** 骨格構造がフェノールの逐次酸化を進行させにくい狭い細孔であるためであり、反対に Ti-MCM-68_cal の **MSE** 骨格構造はフェノールの逐次酸化を進行させやすいので、フェノールのみを得たいときにはその細孔の広さゆえに不向きな構造であるとも言える。そこで、Ti-MCM-68_cal を Me₂SiCl₂ によりシリル化修飾を施すことで細孔を適度に狭めつつ疎水性を向上させることで収率およびフェノール選択率の向上を図った。液相法および気相法でシリル化した Ti-MCM-68_cal (run 5, 6) を触媒をするとベンゼン転化率、収率、過酸化水素転化率などが低下してしまった。フェノール選択率は Ti-MCM-68_cal (run 4) とほとんど変わりがなく、期待したような効果は見られなかった。Me₂SiCl₂ によりシリル化したことで細孔表面をメチル基が被覆しており、基質拡散性が下

がった可能性が

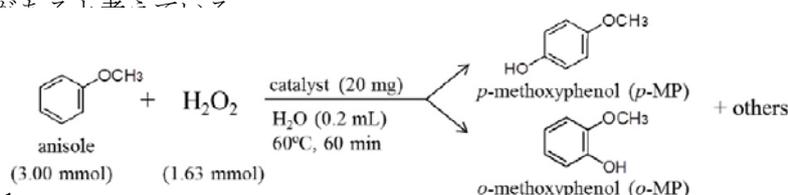


Table 1

run	catalyst	Ti content (mmol/g)	TON ^a	yield (%) ^b			<i>p</i> -sel. (%) ^c	H ₂ O ₂ (%) ^d	
				total	<i>p</i> -MP	<i>o</i> -MP		conv.	eff.
1	TS-1	0.376	5	2.0	0.8	1.1	42.6	15.2	13.0
2	Ti-MCM-68_cal	0.249	48	14.3	13.3	1.0	92.9	18.0	79.5
3	Ti-YNU-2_ST(250, 10)	0.188	31	6.7	6.3	0.4	93.5	34.0	19.7
4	Ti-beta(TBMP)cal	0.403	1	0.4	0.3	0.1	77.4	17.0	2.6

a. (*p*-MP + *o*-MP)-mol/Ti-mol.

b. the products were analyzed by GC (0.25 mm x 30 m x 1.00 μm DB-1 column, internal standard: biphenyl, detector: FID).

c. *para* selectivity = mol(*p*-MP)/mol(*o*-MP).

d. H₂O₂ efficiency = (*p*-MP + *o*-MP)-mol/(H₂O₂ converted)-mol

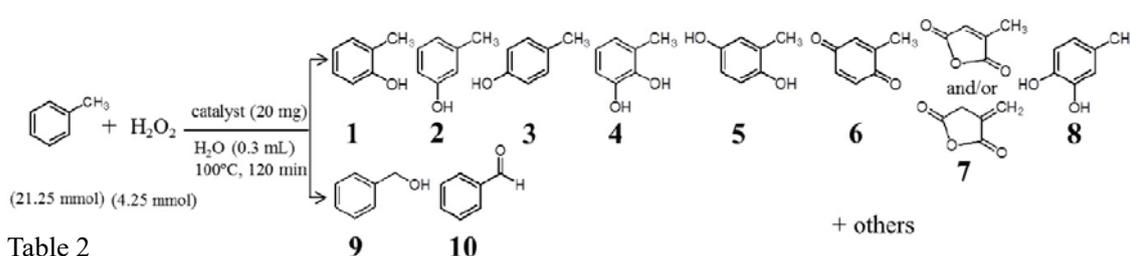


Table 2

run	topology	catalyst	Ti content (mmol/g)	TON ^a	yield (%) ^b	selectivity (%) ^b										H ₂ O ₂ (%) ^d		
						1	2 ^c	3 ^c	4	5	6	7	8	9	10	conv.	eff.	
1	MFI	TS-1	0.376	13	2.3	39.8	11.0	24.3	<0.1	<0.1	14.1	5.3	0.4	3.9	1.1	96.8	2.3	
2		Ti-MCM-68_cal	0.258	52	6.2	16.0	4.6	51.5	0.7	0.6	6.1	3.9	8.1	5.9	2.5	>100	6.2	
3		Ti-YNU-2_ST(250, 10)	0.144	96	6.4	15.8	4.9	55.4	0.2	<0.1	11.2	3.9	4.0	3.9	0.8	94.6	6.8	
4		Ti-YNU-2_ST(300, 30)	0.110	2	0.1	4.0	4.6	4.3	<0.1	<0.1	15.6	30.1	<0.1	36.5	4.9	91.1	0.1	
5	MSE	Ti-UZM-35_cal	0.231	41	4.5	18.5	3.9	45.9	0.3	<0.1	11.3	5.9	3.5	6.9	3.8	93.4	4.9	
6		Ti-MSE _{OSDAF}	0.318	32	4.7	19.5	4.6	49.8	0.3	<0.1	10.1	3.6	3.2	5.8	2.9	88.5	5.4	
7		Ti-YNU-3_cal	0.310	24	3.5	19.3	5.3	38.9	<0.1	<0.1	12.7	5.7	2.5	10.3	5.3	84.5	4.1	
8		Ti-beta(TBMP)cal	0.470	6	1.3	19.7	11.7	16.0	<0.1	<0.1	43.3	6.4	<0.1	2.4	0.5	88.7	1.5	
9	*BEA	Ti-BEA _{OSDAF}	0.221	36	3.6	16.4	4.3	33.6	1.0	<0.1	30.7	5.0	3.7	3.2	2.1	89.8	4.0	
10	mesoporous silica	Ti-MCM-41_cal	0.346	<0.1	0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	31.0	69.0	96.7	0.1

a. Turnover number (moles of products per mole of Ti-site).

b. Product yields determined by GC (column: 0.25 mm x 30 m x 1.00 μm DB-1, internal standard: naphthalene, detector: FID)

c. Selectivity of *m*-cresol and *p*-cresol determined by GC (column: 0.25 mm x 50 m x 0.20 μm CP-cresol, detector: FID).

d. Efficiency of H₂O₂ utilization (moles of products per mole of H₂O₂ converted).

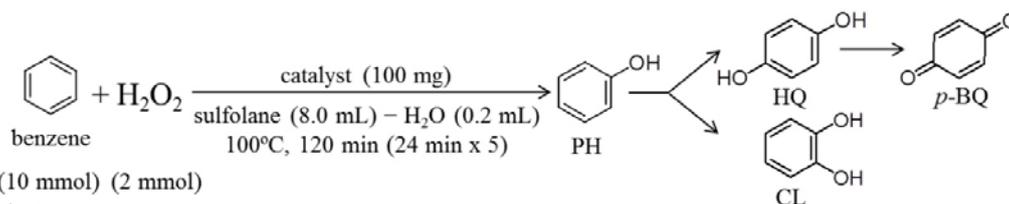


Table 3

run	topology	catalyst	Ti content (mmol/g)	TON ^a	benzene conv. (%)	yield (%) ^b				H ₂ O ₂ (%) ^c		
						total	PH	HQ	CL	<i>p</i> -BQ	conv.	eff.
1		TS-1	0.376	22	8.2	40.6	37.6	<0.1	<0.1	3.1	86.1	47.2
2	MFI	TS-1 YNU	0.382	14	5.3	26.9	24.6	<0.1	<0.1	2.3	75.0	35.8
3		Ti-MCM-68	0.193	4	0.7	3.5	2.3	0.4	<0.1	0.7	28.3	12.2
4		Ti-MCM-68_cal	0.258	21	5.3	27.6	11.3	1.8	0.4	<0.1	81.1	34.0
5	MSE	Me ₂ Si(L)_Ti-MCM-68_cal	0.204	10	2.0	10.3	7.0	0.7	<0.1	2.7	47.9	21.5
6		Me ₂ Si(G)_Ti-MCM-68_cal	0.129	3	0.3	1.7	1.5	0.2	<0.1	<0.1	9.4	18.5
7		Ti-beta(TBMP)cal	0.470	1	0.4	1.8	1.8	<0.1	<0.1	<0.1	11.5	15.4
8	*BEA	Ti-beta(HF)cal	0.130	2	0.3	1.3	1.3	<0.1	<0.1	<0.1	18.8	7.0
9		Ti-BEA _{OSDAF}	0.221	2	0.5	2.6	2.2	0.4	<0.1	<0.1	17.3	15.3
10	mesoporous silica	Ti-MCM-41_cal	0.346	<0.1	0.1	0.4	0.4	<0.1	<0.1	<0.1	29.1	1.5

a. (PH+HQ+CL+*p*-BQ)-mol/Ti-mol.

b. After exhaustive acetylation of the products with excess Ac₂O-K₂CO₃, the derivatized products were analyzed by GC (0.25 mm x 30 m x 1.00 μm DB-1 column, internal standard: anisole, detector: FID).

c. H₂O₂ efficiency = (PH+HQ+CL+*p*-BQ)-mol/(H₂O₂ converted)-mol

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 5 件)

- ① Y. Kubota, S. Inagaki, High-Performance Catalysts with MSE-Type Zeolite Framework, Topics in Catalysis, 査読有 58, 2015, 480-493.
- ② S. Inagaki, Y. Tsuboi, M. Sasaki, K. Mamiya, S. Park, Y. Kubota, Enhancement of para-selectivity in the phenol oxidation with H₂O₂ over Ti-MCM-68 zeolite catalyst, Green Chemistry, 査読有 18, 2016, 735-741.
- ③ N. Nakazawa, S. Inagaki, Y. Kubota, Direct hydrothermal synthesis of high-silica SSZ-39 zeolite with small particle size, Chemistry Letters, 査読有 45, 2016, 919-921.
- ④ N. Nakazawa, S. Inagaki, Y. Kubota, Novel technique to synthesize AFX-type zeolite using a bulky and rigid diquaternary ammonium cation, Advanced Porous Materials, 査読有 4, 2016, 219-229.
- ⑤ Y. Ikehara, Y. Ohno, S. Inagaki, Y. Kubota, Preparation of MSE-type titanosilicate via crystallization of titanoaluminosilicate, and its catalytic use for selective oxidation of phenol using H₂O₂, Chemistry Letters, 査読有 46, 2017, 1842-1845.

〔学会発表〕(計 17 件)

- ① Y. Kubota, Preparation of high-performance zeolite catalysts through the control of defect sites, ZMPC2015 - International Symposium on Zeolite and Microporous Crystals 2015, 2015年6月29日, 札幌コンベンションセンター (招待講演)
- ② 金田みどり, Ti-YNU-2触媒の調製過程における骨格安定化手法の比較, 第116回触媒討論会, 2015年9月17日, 三重大学(津)
- ③ 中川槿子, Na⁺-free条件下で水熱合成したTi-betaを触媒とするオレフィンの過酸化水素酸化, 第116回触媒討論会, 2015年9月17日, 三重大学(津)
- ④ 大野祐耶, Ti含有Al-MCM-68の水熱合成条件の検討, 第31回ゼオライト研究発表会, 2015年11月27日, とりぎんホール(鳥取)
- ⑤ 中川槿子, 第118回触媒討論会, 2016年9月22日, 岩手大学(盛岡)
- ⑥ 金田みどり, 第118回触媒討論会, 2016年9月22日, 岩手大学(盛岡)
- ⑦ 池原悠哉, MSEゼオライト骨格の気相TiCl₄処理によるチタノシリケートの調製

と酸化触媒特性, 第118回触媒討論会, 2016年9月22日, 岩手大学(盛岡)

- ⑧ 中川槿子, チタノシリケート触媒のTi活性点の状態の違いとオレフィンのエポキシ化/アリル位酸化選択性の相関, 第32回ゼオライト研究発表会, 2016年12月2日, タワーホール船堀(東京)
- ⑨ 金田みどり, チタノシリケートの局所的な親疎水性の評価, 第32回ゼオライト研究発表会, 2016年12月2日, タワーホール船堀(東京)
- ⑩ 池原悠哉, MSEゼオライト骨格の気相TiCl₄処理によるチタノシリケートの調製と酸化触媒特性, 第32回ゼオライト研究発表会, 2016年12月2日, タワーホール船堀(東京)
- ⑪ S. Inagaki, Hydrothermal synthesis and catalytic use of MCM-68 zeolite containing both Ti and Al atoms in the framework, 3rd Euro-Asia Zeolite Conference (EAZC), 2017年1月23日, ウェスティンホテル(インドネシア)
- ⑫ Y. Kubota, Synthetic investigation of AFX-type zeolite by using bulky and rigid diquaternary ammonium compound as organic structure-directing agent, 3rd Euro-Asia Zeolite Conference (EAZC), 2017年1月23日, ウェスティンホテル(インドネシア)
- ⑬ 池原悠哉, MSE型チタノシリケートの調製法が酸化触媒性能の及ぼす影響, 第33回ゼオライト研究発表会, 2017年12月1日, 長良川国際会議場(岐阜)
- ⑭ 稲垣怜史, MSE構造をもつチタノシリケートのマイクロ孔内の局所的な親水場の評価, 第31回日本吸着学会研究発表会, 2017年11月8日, 大阪大学(豊中)
- ⑮ 池原悠哉, 異なる有機構造規定剤を用いて調製したMSE型チタノシリケートの酸化触媒性能, 第120回触媒討論会, 2017年9月12日, 愛媛大学(松山)
- ⑯ 武山芽生, Ti含有ゼオライトベータを用いた過酸化水素による酸化反応, 第120回触媒討論会, 2017年9月12日, 愛媛大学(松山)
- ⑰ Y. Kubota, Synthesis of High-Quality AFX-type Zeolite Using Bulky and Rigid Organic Structure-Directing Agents and Their Catalytic Applications, IUMRS-ICAM 2017, 2017年8月28日, 京都大学(京都)招待講演

〔図書〕(計 2 件)

- ① 著者名: 馬場俊秀 他
出版社: 技術情報協会
書名: 高機能ゼオライトの最新技術
発行年: 2015 年
総ページ数: 207 頁

②

著者名：有賀克彦，徐 強，木村辰雄，窪田好造，山内悠輔
出版社：エヌ・ティー・エス (NTS)
書名：ナノ空間材料ハンドブック ― ナノ多孔性材料，ナノ層状物質等が切り開く新たな応用展開
発行年：2015 年
総ページ数：548 頁

〔産業財産権〕

○出願状況（計 3 件）

①

名称：チタノシリケートの製造方法
発明者：窪田好造，稲垣怜史，大野祐耶，
権利者：横浜国立大学
種類：特許出願
番号：2015-185499
出願年月日：2015年9月29日
国内外の別：国内

②

名称：ゼオライトとその製造方法
発明者：窪田好造，稲垣怜史，中澤直人，
権利者：横浜国立大学
種類：特許出願
番号：2016-191110
出願年月日：2016年9月29日
国内外の別：国内

③

名称：ゼオライトとその製造方法
発明者：窪田好造，稲垣怜史，中澤直人，
権利者：横浜国立大学
種類：特許出願
番号：PCT/JP2017/033474
出願年月日：2017年9月15日
国内外の別：外国

○取得状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.kubota.ynu.ac.jp>

6. 研究組織

(1)研究代表者

窪田 好浩 (KUBOTA, YOSHIHIRO)
横浜国立大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号：30283279

(2)研究分担者

()

研究者番号：

(3)連携研究者

稲垣 怜史 (INAGAKI, SATOSHI)
横浜国立大学・大学院工学研究院・准教

授

研究者番号：90367037

(4)研究協力者

()