

平成 30 年 6 月 11 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H04184

研究課題名(和文) セラミックス材料の構造制御に立脚した高機能選択酸化触媒の開発

研究課題名(英文) Development of highly-functionalized selective oxidation catalysts based on the structure control of ceramic-based materials

研究代表者

鎌田 慶吾 (Kamata, Keigo)

東京工業大学・科学技術創成研究院・准教授

研究者番号：40451801

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,600,000円

研究成果の概要(和文)：錯体重合法により合成した六方晶ペロブスカイト型酸化物SrMnO<sub>3</sub>(SMO)が、O<sub>2</sub>を用いた液相選択酸化反応に有効であることを見いだした。アルコールの空気酸化反応に対するSMOの触媒活性は典型的なマンガン系酸化物触媒よりも高く、回収触媒は酸化雰囲気下での熱処理などを必要とせずに触媒性能の低下なく再使用可能であった。さらに、アモルファス前駆体調製の重要性に着目し、高表面積をもつペロブスカイト型酸化物の単純かつ効率的な合成法について検討した。pH調整を必要とせずに調整可能な金属酢酸塩とアスパラギン酸を用いたアモルファス前駆体を焼成するだけで、高表面積をもつSMOを容易に合成できることを見いだした。

研究成果の概要(英文)：An effective hexagonal SrMnO<sub>3</sub> (SMO) perovskite catalyst for liquid-phase selective oxidation with O<sub>2</sub> was successfully synthesized by the polymerized complex method. The activity of SMO for the aerobic oxidation of alcohols was higher than those of typical manganese oxide-based catalysts and was heterogeneous, so that the recovered catalyst could be reused without heat treatment under oxidative conditions while keeping its high catalytic performance. In addition, the simple and efficient synthetic method for preparing high-surface-area perovskites was investigated by focusing on the importance of the formation of an amorphous precursor. Hexagonal SMO with high surface area was successfully synthesized by simple calcination of the amorphous precursor prepared using aspartic acid and metal acetates instead of metal nitrates without pH adjustment.

研究分野：触媒化学

キーワード：ペロブスカイト 分子状酸素 選択酸化 金属酸化物 ナノ粒子

1. 研究開始当初の背景

① 一般的な研究背景

化学合成プロセスにおけるグリーンケミストリーという観点から、多量の副産物を軽減し、有毒性の試薬や溶媒を用いない触媒的手法の確立が不可欠である。選択酸化反応は化学プロセスの3割を占める最も基本的かつ重要な反応の一つであるが、反応制御の観点からは今なお多くの課題を抱えている。アメリカ化学会等がまとめた“Technology Vision”中にも、触媒技術分野での最重要技術課題の上位2つを「選択酸化」と「アルカンの活性化」が占めるなど、高難度選択酸化反応（例えば、 $O_2$ によるアルカンからアルコール・アルケンからエポキシドの直接酸化合成など）実現への技術革新の必要性は高い。

② 当研究グループでの研究背景

当グループは、これまでタングステンやモリブデンを基本骨格とするアニオン性金属酸化物クラスター分子「ポリオキシメタレート」を基盤とした高機能触媒の設計に対する新しいコンセプトの立案・方法論の開拓と、それらを用いた環境調和型な実用的触媒反応系の開発に関する研究を展開してきた。適切な中心元素・プロトン化状態・多核活性サイトを有する高機能 POM 触媒の合成法を独自に開発し、これら触媒が  $H_2O_2$  を酸化剤とした有機基質の選択酸化反応などに高い活性・特異的選択性を示すことを見出した。しかしながら、これら POM 触媒は  $H_2O_2$  を酸化剤とした酸化反応に有効であるが、より理想的な酸化剤である  $O_2$  を用いた酸化反応には適用できない。これは、三重項基底状態である  $O_2$  はそのままでは有機分子と反応しないため“適切な状態”に活性化する必要があるが、POM 触媒では多電子移動を伴う“ $O_2$ の還元的活性化”が困難なためである。したがって、 $O_2$  を酸化剤とした選択酸化反応を達成するためには、新しい設計指針に基づいた触媒開発が重要である。

2. 研究の目的

本申請研究では生体酸化酵素の活性種として提案されている  $Fe^{4+}$  や  $Cu^{3+}$  などの異常原子価（高酸化数）金属を構成元素にもち、かつ多電子移動による  $O_2$  の可逆的脱挿入が可能な反応場となりうるセラミックス材料に注目し、温和な条件下で作動する無機固体触媒の創出を目的とし、本申請研究では、[1] 触媒の設計・合成、[2] 触媒反応の開発、[3] 反応機構の解明という目標を設定した。

- [1] 酵素と類似の構造・機能をもつ異常原子価（高酸化数）金属を構成元素にもつ、あるいは低温で  $O_2$  の吸蔵放出が可能なセラミックス材料（主に酸化物）を設計・合成する。
- [2] これら金属酸化物を触媒あるいは担体として用い、 $O_2$  を酸化剤とした選択酸化

反応を中心とした液相触媒反応を行う。

- [3] 反応における最適なバルクおよび表面構造・活性点・酸化活性種の幾何構造などを検討し、その反応機構の解明を行う。このようにして得られた知見をもとに更なる高活性な触媒開発を行う。

これまでに、主に超電導材料として広く研究されている異常原子価をもつセラミックス材料を液相有機合成反応の固体触媒として積極的に利用した報告例はない。また、貴金属ナノクラスター触媒を中心とした脱水素型酸化反応の研究報告例は数多くあるが、金属酸化物触媒の  $O_2$  活性化能を利用した低温での酸素挿入型酸化反応の成功例はこれまでにほとんどない。“分子レベルでの活性点制御”と“ $O_2$  の還元的活性化”が可能なセラミックス材料だからこそ可能な材料設計であり、本研究の目標が達成されれば、アルカンからアルコール・アルケンからエポキシドの直接酸化合成など“夢の触媒反応”といわれる  $O_2$  のみを用いた選択酸化反応を可能とする革新的触媒材料の創出が期待される。

3. 研究の方法

① 触媒合成

$SrMnO_3$  (SMO) は錯体重合法あるいは本研究で開発した新規アミノ酸法にしたがって合成した。錯体重合法では、金属硝酸塩、クエン酸、エチレングリコールの混合水溶液を加熱重合・熱分解することで前駆体を得た。この前駆体を 923 K で焼成することで、SMO-PC を得た。アミノ酸法では、金属酢酸塩、アスパラギン酸の混合水溶液をエバポレーションにより蒸発乾固し、363 K で乾燥後、823 K で焼成することで、SMO-AA を得た。合成した触媒のキャラクタリゼーションは XRD、 $N_2$  吸着、IR、Raman、XPS 測定により行った。

③ 触媒反応

選択酸化反応はガラス製反応容器あるいはテフロン内筒型オートクレーブを用いて行った。詳細な反応条件は、表1の脚注に示す。反応生成物の同定・定量は、GC、GC-MS、 $^1H$  及び  $^{13}C$  NMR を用いて行った。

4. 研究成果

本研究では、錯体重合法を用いて合成した六方晶  $SrMnO_3$  ペロブスカイト (SMO-PC, 図 1(A)) 触媒が  $O_2$  を用いた種々の基質の選択酸化反応に対して、優れた不均一触媒として機能することを見いだした。さらに、ナノペロブスカイト合成時のアモルファス前駆体生成の重要性に着目し、アミノ酸（アスパラギン酸）を用いた単純かつ効率的な新合成ルートを開発した。アスパラギン酸と金属酢酸塩を用いることで pH 調整を必要とせずアモルファス前駆体が合成可能で有り、これら前駆体の低温焼成により高表面積 (~50  $m^2$

g<sup>-1</sup>) な六方晶 SrMnO<sub>3</sub> (**SMO-AA**) の合成に成功し、**SMO-PC** よりも優れた触媒であることを見いだした。以下、詳細について述べる。

#### ① 錯体重合法により合成した **SMO** と酸化触媒作用

錯体重合法により合成した **SMO-PC** 触媒の XRD パターンは六方晶 SrMnO<sub>3</sub> [空間群 *P6<sub>3</sub>/mmc*] のパターンと一致した (図 1(B))。 **SMO-PC** の Raman スペクトルでは Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ユニットの特徴的な A<sub>1g</sub> と E<sub>1g</sub> モードにそれぞれ帰属可能な 634 と 433 cm<sup>-1</sup> の吸収帯が確認された (図 1(C))。 元素分析より Sr/Mn のモル比は 1/1 であり、ヨウ素滴定から求めた Mn 平均酸化数は 3.9±0.1 であった。 **SMO-PC** の比表面積は 25 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> であり、固相法で合成した **SMO** (2 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) よりも大きな値であった。 **SMO-PC** の SEM 測定 (図 2(C)) から、20–50 nm 程度の球状粒子の凝集体であることが確認された。

O<sub>2</sub> を用いた種々の Mn 化合物による 1-フェニルエタノールの酸化反応に対する触媒効果を検討した (表 1)。 **SMO-PC** が最も高いアセトフェノン収率 (83%) を示した。 **SMO-PC** の比表面積は活性化 MnO<sub>2</sub> (122 m<sup>2</sup>/g) や OMS-2 (96 m<sup>2</sup>/g) より低いものの、触媒活性は MnO<sub>2</sub> や OMS-2 よりも高かった。他の Mn<sup>2+</sup> や Mn<sup>3+</sup> を含む Mn 酸化物や錯体は、本反応条件では不活性であった。 LaMnO<sub>3+δ</sub> は **SMO-PC** よりも低活性であったことから、Mn 価数が本反応において重要な役割をしていると推定される。反応中の **SMO-PC** 除去により酸化反応は完全に停止し、溶液への金属のリーチングは確認されなかったことから、反応は固体表面で進行していることが示唆された。ろ過により回収した触媒は少なくとも 3 回は酸化雰囲気下での熱処理を必要とせず、活性の低下なく再使用可能であった。反応前後での XRD パターン、Raman スペクトル、平均酸化数に変化はなく、**SMO-PC** の安定性が示唆された。

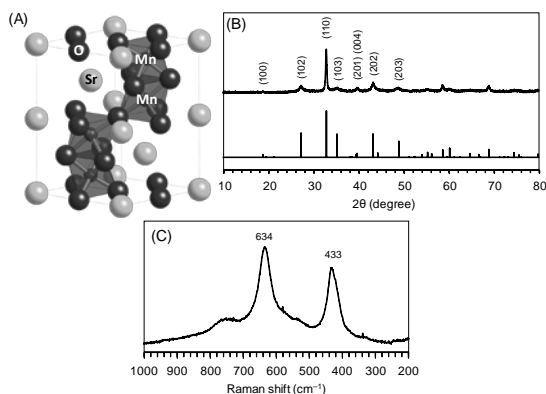


図 1 (A) 六方晶 SrMnO<sub>3</sub> の構造. (B) **SMO-PC** (上) と SrMnO<sub>3</sub> (下, JCPDS 084 1612) の XRD パターン. (C) **SMO-PC** の Raman スペクトル.

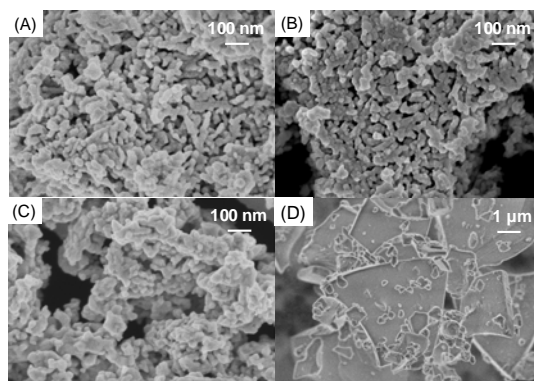


図 2 (A) **SMO-AA**, (B) **SMO-MA**, (C) **SMO-PC**, (D) 前駆体 AA の SEM 像.

表 1 O<sub>2</sub> を用いた種々の Mn 化合物による 1-フェニルエタノールの酸化反応に対する触媒効果<sup>[a]</sup>

	触媒	収率 (%)
1	<b>SMO-PC</b>	83
2 <sup>[c]</sup>	SrMnO <sub>3</sub> (固相法)	2
3	活性化 MnO <sub>2</sub>	59
4	OMS-2	35
5 <sup>[f]</sup>	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6
6	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	<1
7	MnO	<1
8	LaMnO <sub>3+δ</sub>	2
9 <sup>[g]</sup>	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	<1
10 <sup>[g]</sup>	Mn(acac) <sub>3</sub>	2
11 <sup>[g]</sup>	Mn <sub>12</sub> O <sub>12</sub> (OAc) <sub>16</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub>	5
12	–	<1

[a] 反応条件: 触媒 (0.1 g), 1-フェニルエタノール (1 mmol), トルエン (2 mL), O<sub>2</sub> (1 atm), 323 K, 6 h. 収率 (%) = アセトフェノン (mol) / 最初の 1-フェニルエタノール (mol) × 100. [b] SrMnO<sub>3</sub> は固相法で合成. [c] Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> を添加しない **SMO** と同様の錯体重合法で合成. [d] Mn (525 μmol, i.e., **SMO-PC** (0.1 g) 中の Mn 量と同等).

**SMO-PC** 触媒による O<sub>2</sub> を用いたアルコールの酸化反応の基質適用性について検討した。種々の 2 級および 1 級のベンジル・アリル型アルコールの酸化反応が効率的に進行し対応するカルボニル化合物を与えた。一方、本系は 2-および 1-オクタノールなどの直鎖アルコールの酸化反応には不活性であり、これら基質適用性は Mn 量論酸化剤や活性化 MnO<sub>2</sub> と同様であった。

O<sub>2</sub> および Ar 雰囲気下での **SMO-PC** の活性は MnO<sub>2</sub> や OMS-2 のものとは大きく異なった。格子酸素が反応に寄与する MnO<sub>2</sub> では O<sub>2</sub>・Ar 雰囲気下において大きな反応速度変化はないものの、**SMO-PC** は O<sub>2</sub> 存在下でのみ反応が大きく促進され **SMO-PC** による O<sub>2</sub> 活性化が示唆された (図 3(A))。そこで表面酸素種について O<sub>2</sub> 吸着させた **SMO-PC** の IR スペクトルを測定した (図 3(B))。573 K で脱水した **SMO-PC** に <sup>16</sup>O<sub>2</sub> (55 Torr) を室温で導入した

ところ、 $1152\text{ cm}^{-1}$  に新しい吸収帯が観測され金属スーパーオキシ種の  $\nu(\text{O-O})$  ( $1200\text{--}1100\text{ cm}^{-1}$ ) と同程度の位置であった。この吸収帯は真空排気により消失した。 $^{18}\text{O}_2$  を吸着させた **SMO-PC** の IR スペクトルでは  $1086\text{ cm}^{-1}$  に吸収帯が観測され、そのシフト値は理論値と一致した。これら吸収帯は  $\text{MnO}_2$  や **OMS-2** では観測されなかった。Mn スーパーオキシ錯体の単離や  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  上での  $\text{O}_2$  還元に関する理論的検討は報告されているが、**SMO-PC** 上での  $\text{O}_2$  還元とその触媒的応用の報告例はない。1-フェニルエタノールの酸化反応に関する速度論の検討により、反応速度は **SMO** 量に一次の依存性を示し、基質濃度には依存せず、 $\text{O}_2$  分圧に saturation kinetics を示した。以上より、可逆的に生成した Mn スーパーオキシ種が本酸化反応において重要な役割を果たしていると推測した。

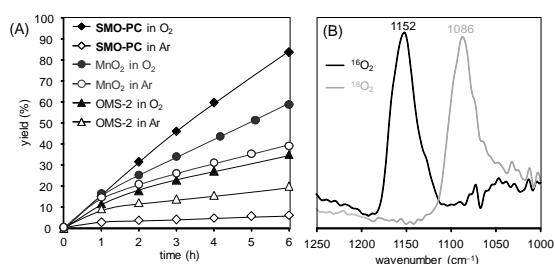


図 3 (A) Mn 酸化物触媒による 1-フェニルエタノールの  $\text{O}_2$  および Ar 雰囲気下での酸化反応プロファイル. 反応条件: 触媒 (0.1 g), 1-フェニルエタノール (1 mmol), トルエン (2 mL),  $\text{O}_2$  および Ar (1 atm), 323 K. (B)  $^{16}\text{O}_2$  および  $^{18}\text{O}_2$  を吸着させた **SMO-PC** の IR 差スペクトル.

## ②アミノ酸法により合成した **SMO** と酸化触媒作用

錯体重合法により比較的比表面積の大きい **SMO** 合成が可能であるが、煩雑な合成法と他元素系への応用に問題点がある。そこで高表面積 **SMO** をヒドロキシカルボン酸 (リンゴ酸 (**MA**)) 法に従い合成を試みたが、従来の **MA** と金属硝酸塩を用いて合成した前駆体 (前駆体 **HA**) の XRD パターンは  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  に帰属されるピークのみ観察され、前駆体 **HA** 焼成により単一な **SMO** は合成出来なかった (図 4(A))。また、前駆体調製溶液の pH 調整は前駆体中の  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  生成の抑制や **SMO** 純度の改善は確認されなかった。これらの結果から、出発原料の硝酸塩の存在が (i) 単一な **SMO** ナノ材料合成に必要と推測される金属リンゴ酸塩を基盤としたアモルファス前駆体生成と (ii) 金属硝酸塩とリンゴ酸の配位子交換反応を抑制していると考えられる。

そこで、配位子交換反応の促進を期待し金属源を硝酸塩から酢酸塩に変更した。金属酢酸塩 ( $\text{Sr}(\text{OAc})_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  および  $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) と **MA** (総金属量に対して 1.5 当量) を含む水溶液を蒸発乾固し得られた粉

末を乾燥させ、前駆体 **MA** を得た。この前駆体 **MA** は結晶性化合物に由来する XRD パターンは確認されずアモルファスであった (図 4(C))。IR スペクトルでは、 $1401$  と  $1578\text{ cm}^{-1}$  にそれぞれカルボキシレート基の対称および非対称伸縮振動に帰属される吸収帯が観測され、その差  $\Delta$  ( $\nu_{\text{asym}}(\text{COO}^-) - \nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$ ) の値は  $177\text{ cm}^{-1}$  となり、架橋二座配位を示していた。ESI-TOF-MS 測定では、Sr や Mn のリンゴ酸塩に帰属可能なピークが確認された。これらの結果から、前駆体 **MA** は金属がリンゴ酸で架橋されたアモルファスな塩であると推測される。

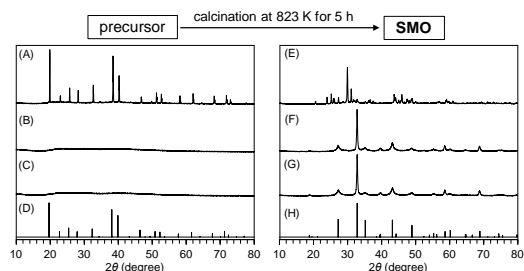


図 4 (A) 前駆体 **HA**, (B) 前駆体 **AA**, (C) 前駆体 **MA**, (D)  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  (JCPDS 01-087-0557), (E) **SMO-HA**, (F) **SMO-AA**, (G) **SMO-MA**, (H)  $\text{SrMnO}_3$  (JCPDS 01-084-1612) の XRD パターン.

次に、種々のカルボン酸 (**MA**、アスパラギン酸 (**AA**)、酒石酸、シュウ酸、乳酸) の前駆体生成に及ぼす効果について検討した。XRD 測定から、前駆体 **AA** と前駆体 **MA** がアモルファスであった。ヒドロキシカルボン酸法で最もよく使用されるクエン酸を用いたときにはわずかにピークが確認され、酒石酸やシュウ酸を用いた場合あるいはカルボン酸を添加しない場合には前駆体はアモルファスではなかった。前駆体 **AA** と前駆体 **MA** の TG-DTA プロファイルでは、 $573\text{--}823\text{ K}$  で重量減少を伴う発熱ピークが確認され、いずれの前駆体も  $823\text{ K}$  以下で分解することが確認された。そこで前駆体を  $823\text{ K}$  で 5 h 焼成し、単一な **SMO** 生成の確認を行った。種々の前駆体の中でも **AA** と **MA** のみ  $\text{SrCO}_3$  や他の Mn 酸化物を生成することなく単一な **SMO** 生成が確認された。**SMO-AA** と **SMO-MA** の比表面積はそれぞれ 47 および  $42\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  であった。これらの比表面積はこれまでに報告されている値 ( $2\text{--}25\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ) よりも大きかった。さらに、比較的低炭素量のアモルファス前駆体が速やかに分解するため、 $100\text{--}400\text{ K}$  ほど低温で高純度 **SMO** の合成が可能である。 $823\text{ K}$  焼成で得られた **SMO-AA** および **SMO-M** の SEM 像から、 $10\text{--}40\text{ nm}$  程度のナノ粒子凝集体の生成が確認された (図 2(A) および 2(B))。一方、 $923\text{ K}$  焼成で得られた **SMO-PC** の SEM 像では、ナノ粒子の焼結が観察された (図 2(C))。さらに、**SMO-AA** および **SMO-MA** の形態・サイズは対応する

アモルファス前駆体のものとは大きく異なり、これらナノ構造は  $\mu\text{m}$  オーダーのプレート構造をもつアモルファス前駆体の低温分解過程で形成されることが明らかとなった (図 2(D))。前駆体 **AA** の反応溶液の pH は 4.23 と前駆体 **HA** および前駆体 **MA** (pH = 1.64 および 3.70) よりも高かった。このことから、金属酢酸塩とアミノ基をもつ **AA** を使用することで pH 調整を必要とせずに配位子交換反応が促進され、前駆体生成プロセスの違いが **SMO** 純度や表面積に影響していると推測される。

まず本アミノ酸合成法の有用性を検討するために、333 K での分子状酸素を酸化剤としたフルオレンからフルオレノンへの選択酸化反応に対する触媒活性を比較した (図 5)。種々の触媒の中でも、**SMO-AA** が最も高い触媒活性を示し、24 h 後のフルオレノン収率は 96% に達した。反応序列は **SMO-AA** > **SMO-MA** > **SMO-PC** の順で低下した。一般的に、Mn 系固体触媒ではフルオレノンを高収率を得るために高い反応温度、 $\text{O}_2$  圧力、あるいは添加剤 (ラジカル開始剤、強塩基など) を必要とする。一方、本反応温度 (333 K) は添加剤なしの 1 atm  $\text{O}_2$  のみを酸化剤とした触媒系の反応温度 (368–443 K) と比較しても低く、本触媒系が温和な条件で反応を促進していることが明らかとなった。反応温度を 353 K に上昇させることで、酸化反応は 8 h で完了した。本触媒は不均一系触媒として機能し、再使用可能であった。本系は他の基質 (キサントン、ジフェニルメタン、1,2,3,4-テトラヒドロイソキノリン) の酸化反応にも適用可能であった。

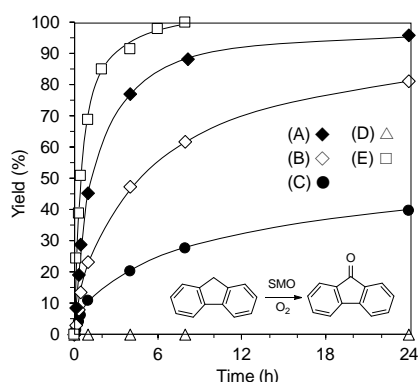


図 5 (A,E) **SMO-AA**, (B) **SMO-MA**, (C) **SMO-PC** 触媒を用いた、あるいは(D) 触媒なしの条件下における、 $\text{O}_2$  を用いたフルオレンの酸化反応プロファイル。反応条件: **SMO** (0.1 g), フルオレン (0.5 mmol), *n*-オクタン (2 mL),  $p\text{O}_2$  (1 atm), 反応温度 (333 K for (A–D), 353 K for (E))。

本アミノ酸法を用いることで広範な複合酸化物微粒子の合成ができ、様々な触媒反応への応用展開が可能となった。今後は、より高難度反応への適用や更なる高機能化などについて検討する予定である。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① Keigo Kamata, “Design of Highly Functionalized Polyoxometalate-based Catalysts”, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **2015**, *8*, 1017–1028. 【査読あり】 DOI: 10.1246/bcsj.20150154
- ② Shuma Kawsaki, Keigo Kamata, and Michikazu Hara, “Dioxygen Activation by a Hexagonal  $\text{SrMnO}_3$  Perovskite Catalyst for Aerobic Liquid-Phase Oxidation”, *ChemCatChem*, **2016**, *8*, 3247–3253. 【査読あり】 DOI: 10.1002/cctc.201600613
- ③ Kosei Sugahara, Keigo Kamata, Satoshi Muratsugu, Michikazu Hara, “Amino Acid-aided Synthesis of a Hexagonal  $\text{SrMnO}_3$  Nanoperovskite Catalyst for Aerobic Oxidation”, *ACS Omega*, **2017**, *2*, 1608–1616. 【査読あり】 DOI: 10.1021/acsomega.7b00146

[学会発表] (計 12 件)

- ① 川崎周馬, 鎌田慶吾, 原亨和, “六方晶  $\text{SrMnO}_3$  触媒による分子状酸素を用いた選択酸化反応”, 第 116 回触媒討論会, 三重, 2015 年 9 月 17 日. (口頭発表)
- ② 鎌田慶吾, 原亨和, “金属酸化物触媒による高活性酸素種の創出と選択酸化反応への応用”, 平成 27 年度 高難度選択酸化反応研究会シンポジウム, 東京, 2016/02/05. (依頼講演)
- ③ 加藤裕希, 鎌田慶吾, 原亨和, “六方晶ペロブスカイト型  $\text{BaRuO}_3$  触媒を用いた芳香族炭化水素の酸化反応”, 日本化学会第 96 春季年会, 京都, 2016 年 3 月 24 日. (口頭発表)
- ④ Keigo Kamata, “Development of Liquid-phase Selective Oxidation Systems Based on Inorganic Metal Oxide Catalysts”, EMN meeting on MOF, Grand Regency Hotel, China, 2016/6/13. (招待講演)
- ⑤ Keigo Kamata, “Design of Highly Functionalized Metal Oxide-Based Catalysts”, 錯体化学会第 66 回討論会, 福岡大学, 2016 年 9 月 10 日. (招待講演)
- ⑥ 加藤裕希, 鎌田慶吾, 原亨和, “六方晶  $\text{BaRuO}_3$  の合成と分子状酸素を用いた酸化触媒作用”, 第 118 回触媒討論会, 岩手, 2016 年 9 月 23 日. (口頭発表)
- ⑦ Keigo Kamata, “Development of Metal Oxide Catalysts for Liquid-phase Selective

Oxidation”, International Symposium in Catalysis and Fine Chemicals 2016 (C&FC 2016), Howard Civil Service International House, Taiwan, 2016/11/11. (招待講演)

- ⑧ 鎌田慶吾, 川崎周馬, 菅原紘成, 原亨和, “六方晶 SrMnO<sub>3</sub> ペロブスカイト触媒の合成と分子状酸素を酸化剤とした酸化触媒作用”, 第 119 回触媒討論会, 東京, 2017 年 3 月 21-22 日. (口頭発表)
- ⑨ Kosei Sugahara, Keigo Kamata, Satoshi Muratsugu, Michikazu Hara, “Amino Acid-Aided Synthesis of Hexagonal SrMnO<sub>3</sub> Perovskite with High Surface reactivity and Its Aerobic Liquid-Phase Oxidation Catalysis”, The 10th International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics, Mielparque-Yokohama, Japan, 2017/08/01. (口頭発表)
- ⑩ 鎌田慶吾, “複合酸化物の構造制御を基盤とした高機能触媒の開発”, 第 406 回触媒化学研究所コロキウム, 北海道大学, 2017 年 10 月 27 日. (招待講演)
- ⑪ 菅原紘成, 鎌田慶吾, 邨次智, 原亨和, “高比表面積 SrMnO<sub>3</sub> ペロブスカイト型酸化物触媒の合成と分子状酸素を酸化剤とした酸化触媒作用”, 第 50 回酸化反応討論会プログラム, 横浜, 2017 年 11 月 11 日. (口頭発表)
- ⑫ 鎌田慶吾, “ペロブスカイト型酸化物ナノ触媒による酸素分子を用いた液相酸化反応系の開発”, 平成 29 年度 高難度選択酸化反応研究会シンポジウム, 東京, 2018 年 1 月 26 日. (依頼講演)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: ペロブスカイト型複合酸化物の製造方法

発明者: 鎌田慶吾、原亨一

権利者: 国立大学法人東京工業大学、株式会社日本触媒

種類: 特許

番号: 特願 2016-242729

出願年月日: 平成 28 年 12 月 14 日

国内外の別: 国内

○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.msl.titech.ac.jp/~hara/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

鎌田 慶吾 (KAMATA Keigo)  
東京工業大学・科学技術創成研究院・准教授

研究者番号: 40451801