

令和 4 年 6 月 16 日現在

機関番号：14303

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02514

研究課題名（和文）トポタクティックな構造変化を活用した環境触媒材料の開発

研究課題名（英文）Development of Environmental Catalysts using Topotactic Transformation

研究代表者

細川 三郎（Hosokawa, Saburo）

京都工芸繊維大学・材料化学系・准教授

研究者番号：90456806

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,500,000円

研究成果の概要（和文）：環境触媒材料は工場や自動車から排出される炭化水素やNO<sub>x</sub>種のような有害物質の除去に使用されており、昨今の環境問題への関心の高まりから触媒能の向上が強く求められている。さらに、本材料は高温加湿雰囲気下に曝されることが想定されるため、優れた触媒活性に加え、高い熱的・化学的安定性の付与が必要不可欠である。そこで、本研究では遷移金属複合酸化物の固体内部の格子酸素および酸素欠損サイトを高効率に活用した新規環境触媒材料の開発を目指した。その結果、化学的安定性の高いSr-Ti系複合酸化物に異種遷移金属を添加した材料が優れたNO<sub>x</sub>除去能を示すことを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来までの環境触媒材料設計では表面構造制御が主に検討されてきたが、本研究では固体内部の構造に主眼を置いて材料設計を試みた。その結果、NO<sub>x</sub>種を吸蔵させ除去する反応では、貴金属フリー型Mn添加SrTiO<sub>3</sub>のNO<sub>x</sub>吸蔵能は既存材料のPt/Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に匹敵することを見出した。また、NOをN<sub>2</sub>に還元し除去する反応では、Co添加SrTiO<sub>3</sub>担持Pd触媒の格子酸素がNO還元に関与しており、本材料は既存材料であるPd/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>を凌駕する特性を示した。これらの成果は、貴金属使用量の低減化や代替に寄与するとともに、新しい触媒材料設計の指針になるものと考えている。

研究成果の概要（英文）：Environmental catalysts are used to remove harmful gases such as hydrocarbons and NO<sub>x</sub> species emitted from factories and automobiles, and it is desired to improve the catalytic activity owing to the ever-increasing concern over global warming. In addition, high thermal and chemical stability is essential for these materials because they are expected to be exposed to high temperatures and humidification. This study demonstrates an environmental catalyst that efficiently utilizes lattice oxygens and oxygen vacancy sites in perovskite oxides. We found that transition metal-doped SrTiO<sub>3</sub> with high chemical stability exhibited excellent performances for NO<sub>x</sub> removal reactions.

研究分野：触媒化学

キーワード：環境触媒 酸素貯蔵材料 ペロブスカイト酸化物 トポタクティック反応

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

環境触媒材料は工場や自動車から排出される炭化水素や  $\text{NO}_x$  種のような有害物質の除去に使用されるため、高温加湿雰囲気下に曝されることが想定される<sup>1)</sup>。そのため、優れた触媒活性に加え、高い熱的・化学的安定性の付与が必要不可欠である<sup>2)</sup>。そこで、このような要求事項を満たすべく、本研究ではペロブスカイト型遷移金属複合酸化物の固体内部の格子酸素および酸素欠損サイトを高効率に活用した新規環境触媒材料の開発を目指す。我々は、Sr-Fe 系複合酸化物が高い酸素貯蔵能を有していることを見出し、その酸素吸蔵・放出過程では、カチオンサイトの位置の変化を伴わずに固体内酸素イオンが可逆的に挿入・脱離するトポタクティックな挙動を示すことを明らかにした<sup>3)</sup>。そこで、本研究では、Sr 系ペロブスカイト複合酸化物がもつトポタクティックな酸素吸蔵・放出能を異種元素置換により増幅させ、 $\text{NO}_x$  除去反応に有効な新規触媒材料の創製を行う。また、複合酸化物中の格子酸素および酸素欠損サイトが反応に与える影響を明らかにし、高い活性と耐熱性を併せもつ環境触媒材料群を構築する。さらに、トポタクティックな固体内酸素イオンの挿入・脱離が関わる表面反応の学理を究明する。

### 2. 研究の目的

ペロブスカイト酸化物 ( $\text{ABO}_3$ ) の A サイトにはアルカリ金属、アルカリ土類金属または希土類金属が占有しており、B サイトには遷移金属が占有される場合が多い。このようなペロブスカイト酸化物はトポタクティックな構造変化に基づく優れた酸素貯蔵能をもつ材料として注目されている。その要因として、ペロブスカイト酸化物では、A サイト金属のイオン半径は酸化物イオンと同程度であるため、A サイト金属と酸化物イオンが最密充填構造をとる。難還元性の A サイト金属が酸化物イオンの最密充填構造に取り込まれているため、酸素放出に対するカチオンと酸化物イオンの再配列は抑制できる。そのため、ペロブスカイト類縁酸化物では迅速な酸化物イオンの挿入・脱離が可能となるものと考えられる。

我々はこれまでに Sr-Fe 系ペロブスカイト酸化物に注目し、本材料の酸素貯蔵能を検討してきた。その結果、層状ペロブスカイト酸化物である Ruddlesden-Popper 型  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-8}$  は、トポタクティックな構造変化により高い酸素吸蔵・放出能を示すことを明らかにした<sup>3,4)</sup>。さらに、高い酸素貯蔵能をもつ  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-8}$  に Pd を担持した触媒が自動車排ガス浄化反応に有効に作用することを見出した<sup>5)</sup>。また、触媒反応時には、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-8}$  の格子酸素と酸素欠損サイトが反応に関与していることも明らかにした<sup>6)</sup>。

このような研究背景を受け、本研究課題では主に、化学的安定性の高い Sr-Ti 系ペロブスカイト酸化物を利用した  $\text{NO}_x$  吸蔵および  $\text{NO}$  還元に関する検討を行った。

### 3. 研究の方法

$\text{SrTi}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ ) は錯体重合法により合成した。クエン酸を溶解させた純水に、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{Ti}[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_4$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  を金属源として加え、353 K で 2 時間攪拌した。さらにエチレングリコールを加え、403 K で 4 時間攪拌した。得られたゲルを 623 K で 3 時間加熱した後、1273 K で 2 時間焼成することで目的の複合酸化物を得た。

$\text{NO}_x$  吸蔵反応は固定床流通型反応装置を用いて行った。10%  $\text{O}_2/\text{He}$  気流中で 773 K、1 時間前処理を施した後、反応ガス (500ppm  $\text{NO}$ 、10%  $\text{O}_2$ 、 $\text{He}$  balance) を 573 K または 323 K で触媒 (100 mg) に流通させた。 $\text{NO}$  酸化反応 ( $\text{NO-TPO}$ ) は 100%  $\text{O}_2$  気流中で 973 K、1 時間前処理を施した後、500ppm  $\text{NO}/\text{He}$  流通下で 303 K から 973 K まで 20  $\text{K min}^{-1}$  で昇温させることにより行った。出口ガスは  $\text{NO}_x$  メーターを用いて分析した。

酸素貯蔵能測定は熱重量分析装置を用いて行った。試料 100 mg を用いて、773 K において全流量 100  $\text{mL min}^{-1}$  で 2%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  および 2%  $\text{O}_2/\text{Ar}$  を 20 分ごとに切り替えながら流通させた際の重量変化を分析した。酸素濃度変動下での三元触媒反応は固定床流通型反応装置を用い、773 K において触媒 (200 mg) に Rich 条件と Lean 条件の反応ガスを 1 時間ごとに切り替えながら流通させた。773 K、1 時間  $\text{He}$  流通下で前処理を施した後、反応ガス (1000ppm  $\text{NO}$ 、1000ppm  $\text{CO}$ 、250ppm  $\text{C}_3\text{H}_6$ 、806ppm (Rich) or 1444ppm (Lean)  $\text{O}_2$ 、 $\text{He}$  balance) を全流量 100  $\text{mL min}^{-1}$  で流通させた。出口ガスを Micro-GC により分析した。

### 4. 研究成果

#### (1) Sr 系ペロブスカイト酸化物による $\text{NO}_x$ 吸蔵

我々は最近、貴金属を含まない  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-8}$  が高い酸素移動能により優れた  $\text{NO}_x$  吸蔵能を示すことを見出した<sup>7)</sup>。しかし、本材料は  $\text{CO}_2$  や  $\text{SO}_2$  など触媒被毒となるガス共存下で劣化し、構造安定性や触媒活性には改善の余地がある。さらに、低温での  $\text{NO}_x$  吸蔵能を向上させる必要がある。そこで、本研究では高い構造安定性を有するペロブスカイト酸化物  $\text{SrTiO}_3$  に注目し<sup>8)</sup>、その Ti サイトの一部をレドックス能のある異種遷移元素 ( $\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ ) で置換した材料について  $\text{NO}_x$  吸蔵能を評価した。

$\text{SrTi}_{0.8}\text{M}_{0.2}\text{O}_3$  を用いた  $\text{NO}_x$  吸蔵反応の結果を Figure 1 に示す。触媒に  $\text{SrTiO}_3$  を用いた場合、出口ガスの  $\text{NO}_x$  濃度は、触媒を用いない場合と同様にただちに導入した  $\text{NO}_x$  濃度 (500ppm) に達した。ところが、異種遷移元素を添加した触媒では  $\text{NO}_x$  が吸蔵されることにより、 $\text{NO}_x$  濃度は緩

やかに 500ppm へと変化した。573 K の反応では、Mn および Co を添加した触媒が特に高い NO<sub>x</sub> 吸蔵活性を示した。323 K の低温域において、Co 添加触媒は吸蔵活性が 573 K の活性と比較して大きく低下したにも関わらず、Mn 添加触媒は高い吸蔵活性を維持した。Mn 添加触媒の 323 K における吸蔵量 (79 μmol g<sup>-1</sup>) は、比較として用いたベンチマーク触媒である Pt/Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒 (76 μmol g<sup>-1</sup>) と同程度であった。さらに、Mn 添加触媒は CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, SO<sub>2</sub> 共存下においても高い吸蔵活性を示した。

NO<sub>x</sub> 吸蔵反応後の触媒を O<sub>2</sub>/He 流通下で昇温し、吸蔵 NO<sub>x</sub> の脱離挙動を調べたところ、Mn 添加触媒では 450 K 付近に大きな脱離ピークが検出された。この脱離ピークは NO<sub>2</sub> ではなく NO に帰属することができた。さらに、NO と格子酸素の反応性を、NO を基質とした昇温酸化 (NO-TPO) で評価したところ (Figure 2), Co および Fe を添加した触媒は低温域で高い NO 酸化活性を示したのに対し、Mn 添加触媒ではペロブスカイトの格子酸素が NO 酸化にほとんど寄与しないことが明らかとなった。NO-TPO と同じ条件で in-situ XAFS 測定を行ったところ、Co 添加触媒の Co K-edge XANES スペクトルは低エネルギー側にシフトし、格子酸素が消費され Co 種が還元されていることが示された。一方、Mn 添加触媒では Mn K-edge XANES スペクトルに変化がなく、格子酸素は NO との反応に関与していないことが示された。すなわち、SrTi<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> は、格子酸素による NO から NO<sub>2</sub> への酸化過程なしに NO 吸蔵が進行するため、低温域で高い NO<sub>x</sub> 吸蔵活性を示したと結論した。

Figure 3 に SrTi<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>3</sub> の各温度 (573 K, 323 K) での NO<sub>x</sub> 吸蔵反応の経時変化と NO<sub>x</sub> 吸蔵量を示した。いずれの反応温度でも、Mn の添加量が増えるにつれて NO<sub>x</sub> 吸蔵量は増え、SrTi<sub>0.6</sub>Mn<sub>0.4</sub>O<sub>3</sub> の NO<sub>x</sub> 吸蔵量が最も多くなった。さらに Mn 添加量が増えると、NO<sub>x</sub> 吸蔵量は減少した。SrTi<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>3</sub> の比表面積測定結果から、NO<sub>x</sub> 吸蔵量は比表面積と強い相関を示した。これらの結果と DRIFT 測定の結果から、Mn 添加触媒の NO<sub>x</sub> 吸蔵は表面酸素を用いて進行すると考えており、比表面積が NO<sub>x</sub> 吸蔵能に大きく影響を及ぼしていると結論した。

以上の結果から、レドックスサイト (Mn, Fe, Co) を添加した SrTiO<sub>3</sub> 材料は、優れた NO<sub>x</sub> 吸蔵能を示した。Co 添加 SrTiO<sub>3</sub> や Pt/Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の NO<sub>x</sub> 吸蔵能は 573 K よりも 323 K で顕著に劣っていたが、Mn 添加 SrTiO<sub>3</sub> の NO<sub>x</sub> 吸蔵能は低温域でも高活性を維持した。格子酸素を用いて NO を酸化する Co 添加触媒や Pt サイトを用いて NO を酸化する Pt/Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> とは異なり、Mn 添加触媒の NO<sub>x</sub> 吸蔵メカニズムは、表面酸素のみが関与して NO 分子を吸着した。すなわち、Mn 添加触媒の NO<sub>x</sub> 吸蔵活性は格子酸素を用いた NO 酸化活性には依存していなかった。さらに、高い構造安定性を有する Mn 添加触媒は、H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> 共存下での NO<sub>x</sub> 吸蔵能の低下を抑えることができた。本研究により、Mn 添加 SrTiO<sub>3</sub> 材料が貴金属フリー型 NO<sub>x</sub> 吸蔵材料として、既存材料である Pt/Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に代わりうる材料であることを見出した。

## (2) 異種元素置換型 SrTiO<sub>3</sub> の酸素貯蔵能と NO<sub>x</sub> 還元能

上述した SrTi<sub>0.8</sub>M<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> (M = Mn, Fe, Co) による NO 酸化活性の検討により、Co 添加 SrTiO<sub>3</sub> 材料の格子酸素は、Mn や Fe 添加材料と比較して NO と極めて高い反応性を示すことを見出した。そこで、本研究では、SrTi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> の酸素貯蔵能および NO 還元能について検討した。

SrTi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> の酸素吸蔵・放出挙動は熱重量分析により検討した (Figure 4)。SrTiO<sub>3</sub> は酸素貯

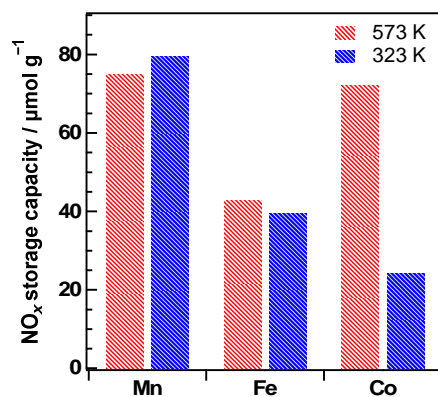


Figure 1 NO<sub>x</sub> storage capacities of SrTi<sub>0.8</sub>M<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> (M = Mn, Fe, and Co) at 573 and 323 K.

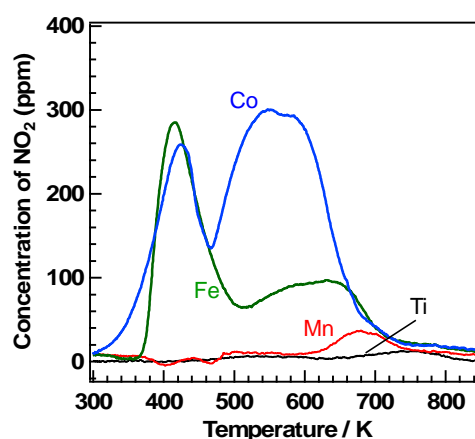


Figure 2 NO oxidation profiles under NO flow for SrTi<sub>0.8</sub>M<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> (M = Ti, Mn, Fe, and Co).

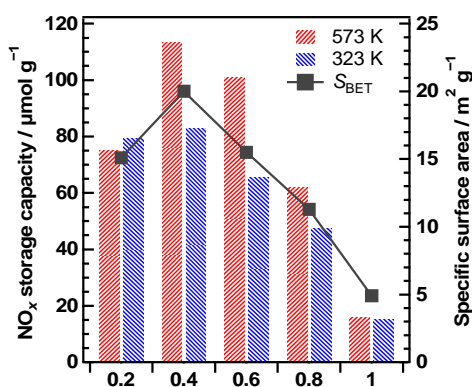


Figure 3 NO<sub>x</sub> storage capacities at 573 and 323 K and BET specific surface area (S<sub>BET</sub>) of SrTi<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (x = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, and 1).

蔵能を示さなかったが, SrTiO<sub>3</sub> の Ti サイトへの Co 添加により 2% H<sub>2</sub>/Ar 流通下で重量が減少し, 2% O<sub>2</sub>/Ar に切り替えることで酸素が貯蔵された. その酸素吸蔵放出挙動は可逆的に進行した. SrTi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> の酸素貯蔵量は Co 添加量の増加に伴って増加し, Co0.8 の試料で 4.0 wt% (1240 μmol-O<sub>2</sub> g<sup>-1</sup>) の非常に優れた酸素貯蔵量を示した. 従来型酸素貯蔵材料の CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 固溶体 (CZ) では, 貴金属を担持していない状態ではほとんど酸素貯蔵能を示さず, Pd を担持することで 1.3 wt% の酸素貯蔵量を示した. すなわち, SrTi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> は貴金属を用いていないにも関わらず, Pd/CZ よりも優れた酸素貯蔵能を示した.

Figure 5 に SrTi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> の 773 K での酸素貯蔵能測定前後の XRD パターンを示す. 点線で示した合成後の試料は, いずれの試料も不純物相を含まない単相のペロブスカイト構造であることが確認された. 32.5° 付近の拡大図をしてみると, 合成後の試料のピーク位置は, Co の添加量の増加とともに高角度側にシフトした. これはペロブスカイト構造中の Ti<sup>4+</sup> (0.61 Å) が Co<sup>4+</sup> (0.53 Å) で置換されていることを示している. Figure 6 に各試料の酸素貯蔵能測定前後の Co K-edge の XANES スペクトルおよび EXAFS 振動を示す. すべての試料で, 水素還元により酸素が放出され, XANES スペクトルは低エネルギー側にシフトしていた. XANES スペクトルが大きく変化しているにも関わらず EXAFS 振動は酸素放出後もほとんど変化しなかった. これはペロブスカイト構造中の Co 種の局所構造が酸素放出前後で顕著に変化していないことを示している. また, 酸素貯蔵能測定後の再酸化後の試料の EXAFS 振動は完全に元の試料の EXAFS 振動に戻っていることが確認された. これらの結果から, SrTi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> はペロブスカイト骨格を維持したままトポタクティックに酸素の吸蔵・放出が進行していると結論した.

次に, 酸素放出前後の SrTi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> の XANES スペクトルおよびヨードメトリーから Co 種の価数変化を見積もった. 酸素放出前の試料では, Co 添加量の増加に応じて Co 種の価数は減少し, 酸素欠損は増加した. 酸素放出前後の SrTi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> の価数変化を比較したところ, SrTi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> 中の Co 種の価数変化が最も大きく, Co<sup>3.8+</sup> から Co<sup>2.5+</sup> まで還元されていた. また, Co を SrTiO<sub>3</sub> に添加することで, コバルトの単純酸化物ではみられない Co<sup>4+</sup> に近い価数をとることが示唆された. Co の高いレドックス能と SrTiO<sub>3</sub> の高い構造安定性により, SrTi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> が優れた酸素貯蔵能を示すことを明らかにした.

SrTi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> の酸素貯蔵能が NO 還元活性へ与える影響を検討するため, 酸素濃度変動条件下における 1wt%Pd/SrTi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>3</sub> 上での三元触媒反応を行った (Figure 7). 最初の Lean 条件 (酸化雰囲気) 下では, いずれの触媒でも NO 還元活性は 40-60% 程度となった. 反応条件を Lean 条件から Rich 条件 (還元雰囲気) に切り換えると, Pd/SrTi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> の NO 還元活性は 100% を維持

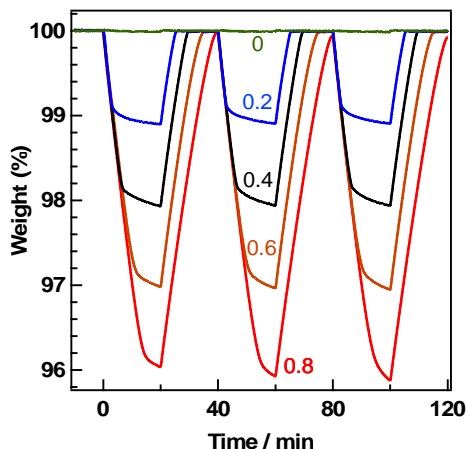


Figure 4. Oxygen storage performances of SrTi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (x = 0, 0.2, 0.4, 0.6, and 0.8).

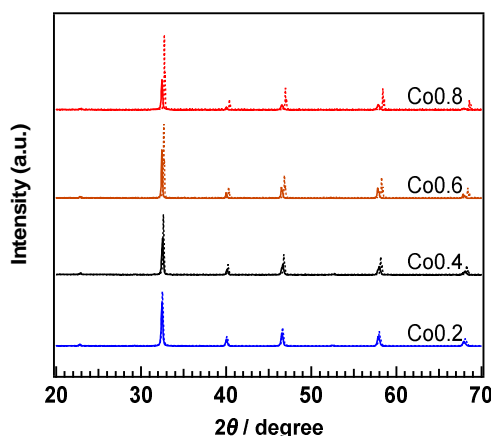


Figure 5 XRD patterns of SrTi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub>. Dashed lines represent the as-synthesized samples, and the solid lines represent the reduced samples under 2% H<sub>2</sub>/Ar at 773 K.

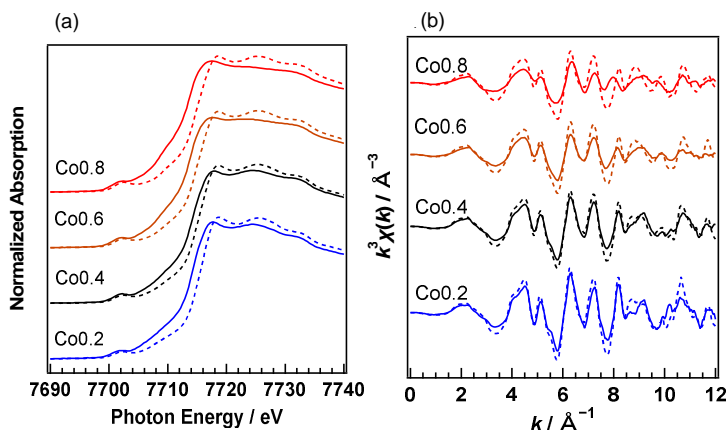
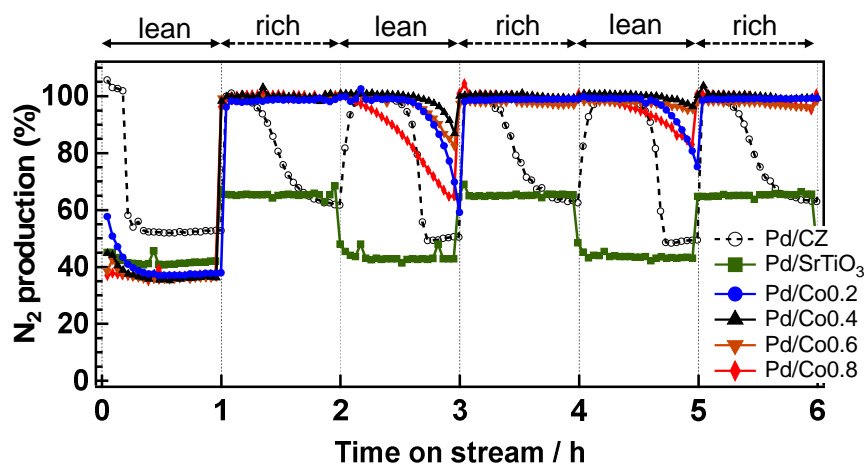


Figure 6 Co K-edge (a) XANES spectra and (b) EXAFS oscillations for SrTi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub>. Dashed lines represent the as-synthesized samples, and solid lines represent the reduced samples after OSC measurement under 2% H<sub>2</sub>/Ar at 773 K.



した。一方で、Pd/CZ の NO 還元活性ははじめ 100%であったが、その後 60%程度に徐々に低下した Pd/CZ 触媒では Rich 条件で NH<sub>3</sub> の生成を確認していたが、興味深いことに Pd/SrTi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 触媒では NH<sub>3</sub> の生成が抑制され、Rich 条件で 100%の NO 還元活性を維持した。2 回目の Lean 条件直後において、Pd/SrTiO<sub>3</sub> を除く全ての触媒で NO 還元活性は 100%となった。1 回目の Lean 条件とは異なり、Rich 条件で格子酸素を放出した触媒が Lean 条件で反応ガス中の過剰な酸素を吸蔵したため、Lean 条件下で高い NO 還元活性を維持したものと考えられる。Pd/SrTi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> 触媒では、Pd/Co<sub>0.4</sub> が最も長時間 100%の NO 還元活性を維持し、Pd/CZ よりも優れた還元活性を示した。一方で、最も高い酸素貯蔵能を示した Pd/Co<sub>0.8</sub> は最初 100%の NO 還元活性であったが、徐々に活性は低下した。すなわち、Figure 4 で示した酸素貯蔵能の序列は Lean-rich 条件の触媒反応における NO 還元活性の序列と対応していなかった。すなわち、SrTi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> を触媒担体として実用化するには、酸素貯蔵能だけでなく構造安定性や Pd の状態、触媒の比表面積等も重視する必要があることが明らかとなった。



**Figure 7.** N<sub>2</sub> production for NO reduction during lean-rich cycle reactions over Pd/SrTi<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> and Pd/Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>. Lean and rich conditions mean oxidative and reductive conditions, respectively.

[参考文献]

- 1) P. J. F. Harris, *J. Catal.* 97 (1986) 527.
- 2) T. Nagai, T. Hirabayashi, K. Dohmae, N. Takagi, T. Minami, H. Shinjo, S. Matsumoto, *J. Catal.*, 242 (2006) 103.
- 3) K. Beppu, S. Hosokawa, K. Teramura, *J. Mater. Chem. A*, 3 (2015) 13540.
- 4) K. Beppu, S. Hosokawa, T. Shibano, A. Demizu, K. kato, K. Wada, H. Asakura, K. Teramura, T. Tanaka, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 19 (2017) 14107.
- 5) K. Beppu, S. Hosokawa, H. Asakura, K. Teramura, *Catal. Sci. Technol.*, 8 (2018) 147.
- 6) K. Beppu, S. Hosokawa, H. Asakura, K. Teramura, *J. Mater. Chem. A*, 7 (2019) 1013.
- 7) K. Tamai, S. Hosokawa, H. Okamoto, H. Asakura, K. Teramura, T. Tanaka, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 11 (2019) 26985.
- 8) A. Demizu, K. Beppu, S. Hosokawa, K. Kato, H. Asakura, K. Teramura, T. Tanaka, *J. Phys. Chem. C*, 121 (2017) 19358.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計11件（うち査読付論文 8件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Yoshiyama Yuji, Hosokawa Saburo, Tamai Kazuki, Kajino Takano, Yoto Hiroaki, Asakura Hiroyuki, Teramura Kentaro, Tanaka Tsunehiro	4. 巻 13
2. 論文標題 NOx Storage Performance at Low Temperature over Platinum Group Metal-Free SrTiO <sub>3</sub> -Based Material	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials and Interfaces	6. 最初と最後の頁 29482 ~ 29490
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsmi.1c03465	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Hosokawa Saburo, Oshino Yudai, Tanabe Toyokazu, Koga Hiroaki, Beppu Kosuke, Asakura Hiroyuki, Teramura Kentaro, Motohashi Teruki, Okumura Mitsutaka, Tanaka Tsunehiro	4. 巻 11
2. 論文標題 Strong Metal-Support Interaction in Pd/Ca <sub>2</sub> AlMnO <sub>5</sub> + : Catalytic NO Reduction over Mn-Doped CaO Shell	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 7996 ~ 8003
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.1c01559	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yoshiyama Yuji, Hosokawa Saburo, Asakura Hiroyuki, Teramura Kentaro, Tanaka Tsunehiro	4. 巻 126
2. 論文標題 Oxygen Storage Capacity of Co-Doped SrTiO <sub>3</sub> with High Redox Performance	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 4415 ~ 4422
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.1c10693	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Tamai Kazuki, Hosokawa Saburo, Kato Kazuo, Asakura Hiroyuki, Teramura Kentaro, Tanaka Tsunehiro	4. 巻 22
2. 論文標題 Low-temperature NO oxidation using lattice oxygen in Fe-site substituted SrFeO <sub>3-d</sub>	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 24181 ~ 24190
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CP03726E	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Hosokawa Saburo, Shibano Takuya, Koga Hiroaki, Matsui Masafuyu, Asakura Hiroyuki, Teramura Kentaro, Okumura Mitsutaka, Tanaka Tsunehiro	4. 巻 12
2. 論文標題 Excellent Catalytic Activity of a Pd Promoted MnOx Catalyst for Purifying Automotive Exhaust Gases	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ChemCatChem	6. 最初と最後の頁 4276 ~ 4280
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cctc.201902385	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 細川三郎, 別府孝介, 加藤和男, 田中庸裕	4. 巻 7
2. 論文標題 DXAFS法を利用した自動車触媒用酸素貯蔵材料の動的挙動観察	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 SPring-8/SACLA利用者情報	6. 最初と最後の頁 6552-6560
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 細川三郎, 別府孝介, 玉井和樹, 田中庸裕	4. 巻 55
2. 論文標題 Sr-Fe 系複合酸化物の自動車触媒材料への応用と形態制御	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 セラミックス	6. 最初と最後の頁 399-403
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Tamai Kazuki, Hosokawa Saburo, Onishi Kenya, Watanabe Chikara, Kato Kazuo, Asakura Hiroyuki, Teramura Kentaro, Tanaka Tsunehiro	4. 巻 10
2. 論文標題 Dynamics of the Lattice Oxygen in a Ruddlesden Popper-type Sr3Fe2O7- Catalyst during NO Oxidation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 2528 ~ 2537
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.9b03857	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 細川三郎, 田中庸裕	4. 巻 61
2. 論文標題 ペロブスカイト材料を利用した自動車排ガス浄化触媒の開発	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 触媒	6. 最初と最後の頁 322-328
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 細川三郎, 田中庸裕	4. 巻 46
2. 論文標題 Sr <sub>3</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>7</sub> -dの酸素貯蔵能	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 熱測定	6. 最初と最後の頁 118-121
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 細川三郎, 田中庸裕	4. 巻 48
2. 論文標題 新規酸素貯蔵材料を用いた自動車排ガス浄化触媒	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ファインケミカル	6. 最初と最後の頁 19-24
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計15件 (うち招待講演 7件 / うち国際学会 3件)

1. 発表者名 Saburo Hosokawa, Yudai Oshino, Hiroyuki Asakura, Kentaro Teramura, Tsunehiro Tanaka
2. 発表標題 Purification of Automotive Exhaust Gases over Pd/Ca <sub>2</sub> AlMnO <sub>5</sub> +
3. 学会等名 18th Japan-Korea Symposium on Catalysis (国際学会)
4. 発表年 2021年



1. 発表者名 細川三郎
2. 発表標題 トポタクティックな構造変化を利用した触媒材料開発
3. 学会等名 ハイブリッド材料シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 細川三郎
2. 発表標題 遷移金属複合酸化物の結晶構造を活かした環境触媒材料の創製
3. 学会等名 触媒学会北海道支部 室蘭地区講演会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 吉山優志，細川三郎，朝倉博行，寺村謙太郎，田中庸裕
2. 発表標題 SrTiO <sub>3</sub> の酸素貯蔵能に対するCo添加効果
3. 学会等名 日本セラミックス協会第34回秋季シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 吉山優志，細川三郎，朝倉博行，寺村謙太郎，田中庸裕
2. 発表標題 異種元素置換型SrTiO <sub>3</sub> の酸素貯蔵能を利用した自動車触媒材料の開発
3. 学会等名 第31回キャラクタリゼーション講習会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 細川三郎, 吉山優志, 朝倉博行, 寺村謙太郎, 田中庸裕
2. 発表標題 Sr-Ti系複合酸化物を用いた NOx吸蔵
3. 学会等名 日本セラミックス協会 2021 年年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 新開洸世, 細川三郎, 朝倉博行, 寺村謙太郎, 田中庸裕
2. 発表標題 Sr3Ti2O7担持貴金属触媒による三元触媒反応
3. 学会等名 第127回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 吉山優志, 細川三郎, 朝倉博行, 寺村謙太郎, 田中庸裕
2. 発表標題 SrTiO3を用いたNOx吸蔵における異種元素置換効果
3. 学会等名 第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 細川三郎
2. 発表標題 遷移金属複合酸化物を用いた自動車排ガス浄化触媒の設計
3. 学会等名 触媒学会・触媒工業協会交流サロン（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 細川三郎
2. 発表標題 Fe系酸素貯蔵材料を用いた自動車排ガス浄化用触媒の開発
3. 学会等名 自動車技術協会 排気触媒システム部門委員会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 細川三郎
2. 発表標題 トポクティブな構造変化を利用したFe系複合酸化物触媒の開発
3. 学会等名 フロンティア材料研究所講演会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 細川三郎
2. 発表標題 遷移金属複合酸化物を用いた自動車排ガス浄化触媒の設計
3. 学会等名 第124回触媒討論会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Saburo Hosokawa
2. 発表標題 Development of Automotive Catalyst Using Perovskite-related Oxide
3. 学会等名 JK-Ceramics 36 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 C. Watanabe, S. Hosokawa, H. Asakura, K. Teramura, T. Tanaka
2. 発表標題 Development of Pd Catalyst Supported on Sr-Ti Mixed Oxide for Purifying Automotive Exhaust Gases
3. 学会等名 MRM2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 渡邊力, 出水章登, 細川三郎, 朝倉博行, 寺村謙太郎, 田中庸裕
2. 発表標題 Sr-Ti系複合酸化物担持Pd触媒による三元触媒反応
3. 学会等名 第124回触媒討論会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関