京都工芸繊維大学

氏　　名	かじの　たかのぶ 梶野　剛延
学位(専攻分野)	博　士（工学）
学位記番号	博　1 1 6 2　号
学位授与の日付	令和 7 年 3 月 21 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻	工芸科学研究科　物質・材料化学専攻
学位論文題目	Studies on Co-Based Perovskite Oxides for Environmental Catalysts （Co 系ペロブスカイト酸化物の環境触媒能に関する研究）
審査委員	(主査)教授　細川　三郎 教授　高廣　克己 教授　湯村　尚史

論文内容の要旨

環境触媒材料は工場や自動車などから排出される有害物質を除去するために使用されており，一般的には，貴金属を使用した触媒材料が多い．エネルギー効率の向上の観点から，低温で高い機能を有する触媒材料の開発が望まれている．さらに，最近では，元素戦略の観点から，非貴金属触媒材料の開発も盛んに研究されており，金属酸化物触媒に注目が集まっている．金属酸化物の中でもペロブスカイト酸化物は，多様な元素の組み合わせが可能であることから，非貴金属触媒の候補材料として期待されている．このような背景の中，本学位申請論文は，Y および Ba の比率を調整することで得られる異なる対称性を有する Co 系ペロブスカイト材料（$Y_{1-x}Ba_xCoO_{3-\delta}$）の排ガス浄化性能を検討し，その触媒機能の発現機構の解明を行ったものである．申請者は，液相合成法により結晶構造が異なる $Y_{1-x}Ba_xCoO_{3-\delta}$ の合成について検討することから始め，それらの触媒機能を評価および反応挙動を解析することで，活性支配因子を提案した．さらに，$Y_{1-x}Ba_xCoO_{3-\delta}$ を触媒担体とした Pd 触媒についても検討を進め，$Y_{1-x}Ba_xCoO_{3-\delta}$ と PdO の界面構造解析についても調査した．

本論文は，$Y_{1-x}Ba_xCoO_{3-\delta}$ を用いた CO 酸化能の評価と反応挙動解析（第 1 章）および $Y_{1-x}Ba_xCoO_{3-\delta}$ 担持 Pd 触媒の自動車排ガス浄化性能評価と触媒構造解析（第 2 章）から構成されている．

第 1 章では，共沈法を用いて $Y_{1-x}Ba_xCoO_{3-\delta}$（$x = 0, 0.5, 1.0$）を合成し，それらの CO 酸化能を評価した内容が示されている．直方晶系ペロブスカイト酸化物 $YCoO_3$（*Pbnm*）は，酸素不定性を有する正方晶系ペロブスカイト酸化物 $Y_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{2.72}$（*P*4/*nmm*）や，高価数の Co^{4+} 種を含む六方晶系ペロブスカイト酸化物 $BaCoO_3$（$P6_3/mmc$）と比較して，より高い触媒能を示した．反応機構を解明するために，CO および $^{18}O_2$ を用いた同位体実験を実施したところ，$YCoO_3$ 上の CO 酸化反応では固体内部の格子酸素は反応に関与しておらず，気相の CO と O_2 ガスが触媒表面で活性化される Langumuir−Hinshelwood 機構で反応が進行していることを明らかにしている．触媒材料において表面積は大きな活性支配因子として考えられる場合が多いが，申請者は $YCoO_3$ の比表面積が著しく小さいにも関わらず高い触媒能を持つことから，

結晶構造に起因するバルク特性が触媒反応に影響を及ぼしていると考え，密度汎関数理論（DFT）計算を行った．その結果，$YCoO_3$ の特異な電子状態が気相中の酸素を活性化し，CO の円滑な酸化を可能にしたものと提案している．

第 2 章では，第 1 章で結晶構造の作り分けに成功した $Y_{1-x}Ba_xCoO_{3-\delta}$ を触媒担体とした Pd 触媒の自動車排ガス浄化性能を評価した内容を示している．自動車排ガス浄化反応は，炭化水素，CO，および NO を CO_2 と N_2 に浄化する反応であり，非常に難易度が高い．それにもかかわらず，Pd/$YCoO_3$ の触媒活性は Pd/$Y_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta}$ や Pd/$BaCoO_3$ よりも著しく高く，従来触媒の高表面積 Pd/Al_2O_3 触媒と同程度の触媒能があることが見出された．高分解能電子顕微鏡観察から，$Y_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta}$ および $BaCoO_3$ 上では凝集した PdO が観察された．一方，Pd/$YCoO_3$ では Pd 酸化物が $YCoO_3$ 上に薄く分散しており，PdO 種と $YCoO_3$ との間でエピタキシャル接合が形成されていることが認められた．また，DFT 計算により，この特異な接合界面の形成は，Pd 酸化物から $YCoO_3$ への電荷移動が Pd−O−Co 結合の形成を促していることに起因していると結論付けられている．

本学位論文で示された知見は，固体触媒の表面特性だけではなく金属酸化物自身がもつ電子状態などのバルク特性が活性支配因子になる可能性を示すとともに，異種金属接合界面の形成機構の重要性を強調しており，先進的な触媒設計に新たな知見を提供するものであると判断できる．

論文審査の結果の要旨

環境触媒材料は工場や自動車などから排出される有害物質を除去するために使用されており，一般的には，貴金属を使用した触媒材料が多い．エネルギー効率の向上の観点から，低温で高い機能を有する触媒材料が望まれているとともに，非貴金属触媒材料の開発も喫緊の課題である．非貴金属触媒として金属酸化物触媒が注目を集めており，特にペロブスカイト酸化物は，多様な元素の組み合わせが可能であり，様々な触媒反応に適用されている．申請者は，$Y_{1-x}Ba_xCoO_{3-\delta}$ における Y および Ba の比率を調整して合成した対称性の異なる Co 系ペロブスカイト酸化物触媒の排ガス浄化性能を調査している．液相合成法により $YCoO_3$，$Y_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{2.72}$ および $BaCoO_3$ を作り分け，それらの CO 酸化能を評価した結果，$YCoO_3$ が最も高い触媒活性を示した．CO および $^{18}O_2$ を用いた同位体実験の結果から，$YCoO_3$ 上での CO 酸化反応では気相の CO と O_2 ガスが触媒表面で活性化される Langumuir−Hinshelwood 機構で反応が進行していることを明らかにしている．また，密度汎関数理論（DFT）計算の結果から，$YCoO_3$ の特異な電子状態が気相中の酸素を活性化し，CO の円滑な酸化を可能にしたものと提案している．さらに，$Y_{1-x}Ba_xCoO_{3-\delta}$ 担持 Pd 触媒の自動車排ガス浄化触媒性能を評価し，Pd/$YCoO_3$ が高い触媒活性を持つことも示した．高分解能電子顕微鏡観察から，$Y_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta}$ および $BaCoO_3$ 上では凝集した PdO が観察されたが，Pd/$YCoO_3$ では Pd 酸化物が $YCoO_3$ 上に薄く分散していた．DFT 計算により，Pd 酸化物から $YCoO_3$ への電荷移動が Pd−O−Co 結合の形成を促し，特異な接合界面を形成していると結論付けられている．

このように，本学位申請論文は，極めて有用な学術的知見が示された価値の高い論文とい

える．なお，本論文は，査読制度のある学術雑誌に掲載済みの以下の論文 2 編を基礎としており，いずれも申請者が筆頭著者である．

【学位論文の基礎となった論文】

(1) Takanobu Kajino, Ryosuke Sugimoto, Taisei Ueda, Shuta Fukuura, Takashi Yumura, Masaaki Haneda, Saburo Hosokawa, "Experimental and Computational Insights into the Catalytic Mechanism of $Y_{1-x}Ba_xCoO_{3-\delta}$ Perovskite Oxides with a Controlled Crystal Structure"
Inorganic Chemistry **63** (2024), 10980–10986. [DOI: 10.1021/acs.inorgchem.4c00136]

(2) Takanobu Kajino, Shugoro Tsutsumi, Shuji Nagata, Nao Kondo, Takashi Yumura, Toyokazu Tanabe, Saburo Hosokawa, "Metal–Support Interaction between Pd Oxide and $YCoO_3$ Effective for NO Reduction with CO and C_3H_6"
The Journal of Physical Chemistry C **128** (2024), 17914−17920. [DOI: 10.1021/acs.jpcc.4c05884]