OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Studies on Low-Temperature Operative Catalytic Combustion-Type Methane Gas Sensors Employing Novel Catalysts with Apatite-Type Rare Earth Silicate Promoters
Author(s)	Lee, Won Joon
Citation	大阪大学, 2026, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/105425
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

様式３

論　文　内　容　の　要　旨

氏　名　（ LEE WONJOON ）	
論文題名	Studies on Low-Temperature Operative Catalytic Combustion-Type Methane Gas Sensors Employing Novel Catalysts with Apatite-Type Rare Earth Silicate Promoters （アパタイト型希土類ケイ酸塩を助触媒として用いた 低温作動型接触燃焼式メタンガスセンサに関する研究）

論文内容の要旨

メタン（CH_4）は天然ガスとして火力発電・都市ガス等多岐にわたるエネルギー源として利用されているが、温室効果はCO_2の約25倍と高いため、迅速・簡便・定量的にCH_4ガスを検知できるセンサの開発が求められている。接触燃焼式センサは触媒表面でのCH_4燃焼にともなう温度変化をPtコイルの抵抗値変化として検出し、高濃度ガスでも直線応答が得られる利点がある。しかしCH_4の高い熱力学的安定性により、既存のPdO/γ-Al_2O_3触媒ではCH_4の燃焼に450℃以上の高温が必要で、このような高温ではCH_4以外の可燃性ガスも燃焼し、選択性が低下する。PdO触媒による低温でのCH_4酸化には、反応性の高い酸素種（酸素原子、酸素ラジカル、イオン化酸素など）の供給を可能とする助触媒の存在が必要不可欠である。本研究では、300～500℃の低温でも高い酸化物イオン伝導性を示すことが報告されているアパタイト型希土類ケイ酸塩（$Ln_{10}Si_6O_{27}$; Ln = 希土類）を助触媒として採用し、格子酸素の効率的な供給を期待した。

触媒活性向上には比表面積の拡大・酸素欠陥の増加が必要であるが、これらは比熱容量を増大させ、燃焼熱のPtコイルへの熱伝達を阻害する。したがって、接触燃焼式CH_4センサの高性能化には触媒活性と熱伝達特性の最適なバランス制御が不可欠となる。このような観点から、本研究ではアパタイト型助触媒の組成とCH_4燃焼活性との相関を解明し、加えて触媒の比熱容量が接触燃焼式CH_4センサの低温での感度・応答時間に与える影響を調査した。得られた主な結果は以下の通りであり、3章で構成されている。

第1章では、希土類ケイ酸塩の中でも優れた熱的・化学的安定性を示すことが報告されているケイ酸ガドリニウムをPdO/γ-Al_2O_3触媒の助触媒として選択し、11.3 wt.% PdO/20 wt.% $Gd_{10}Si_6O_{27}$/γ-Al_2O_3触媒を合成した。その結果、既存のPdO/γ-Al_2O_3触媒と比較して、より低温でPdOの酸素が放出されることが確認され、優れた触媒活性を示すことを明らかにした。また、11.3 wt.% PdO/20 wt.% $Gd_{10}Si_6O_{27}$/γ-Al_2O_3触媒を使用したセンサは、従来のセンサよりも115 ℃低い、320 ℃でCH_4を定量的に検知することを確認した。

第2章では、助触媒の組成が触媒特性とCH_4センサ性能に与える影響を調べるため、11.3 wt.% PdO/20 wt.% $Ln_{10}Si_6O_{27}$/γ-Al_2O_3 (Ln = La, Pr, Sm, Eu, Gd) 触媒を合成した。助触媒中の希土類の原子番号が増加するに従い酸化物イオン伝導度が低下した一方、センサ出力値は逆に増加した。その結果、酸化物イオン伝導性が最も低い$Gd_{10}Si_6O_{27}$を使用したセンサが最も低温で優れたセンサ性能を示した。さらに詳細な分析により、Gd系触媒がより低温で活性酸素種を放出し、CH_4燃焼には最適なPd^{2+}/Pd^0比が存在し、酸化還元サイクルおよび酸素供給能に強く影響を与えることを確認した。これらの結果から、接触燃焼式CH_4センサの性能は、助触媒固有の酸化物イオン伝導度だけではなく、助触媒-PdOの相互作用による最適化されたPd酸化還元平衡および酸素放出効率に起因することが明らかとなった。

第3章では、11.3 wt.% PdO/20 wt.% $Gd_{10}Si_6O_{27}$/γ-Al_2O_3触媒を使用したセンサの低温におけるセンサ性能向上を目的とし、触媒内部の温度変化量を増加させて燃焼熱をPtコイルに迅速に伝達することを目指した。そこで、比熱容量を低減させるため、助触媒のSi^{4+}イオンサイトにW^{6+}イオンをドープすることで、より強力なW-O結合を形成した11.3 wt.% PdO/20 wt.% $Gd_{10}Si_{6-x}W_xO_{27+\delta}$/γ-$Al_2O_3$ ($0 \leq x \leq 1.0$) 触媒を合成した。Wドープ量を最適化した11.3 wt.% PdO/20 wt.% $Gd_{10}Si_{5.7}W_{0.3}O_{27+\delta}$/γ-$Al_2O_3$触媒は、W非ドープ触媒より比熱容量が約75%減少した。この触媒を使用したセンサは、W非ドープ触媒を使用したセンサと比較して、より低温の290 ℃におけるCH_4の定量検知に加え、2倍以上のセンサ出力値および反応時間が大幅に減少することを確認した。

以上のように本研究では、接触燃焼式CH_4センサの高性能化には適切な酸素供給による高い触媒活性と格子振動抑制による熱伝達向上の両立が有効手段であることを明らかにした。

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名	（　LEE WONJOON　）		
	職　名		氏　名
論文審査担当者	主 査	教授	菅　大介
	副 査	教授	古川　森也
	副 査	教授	中山　健一
	副 査	教授	宇山　浩
	副 査	教授	佐伯　昭紀
	副 査	教授	南方　聖司
	副 査	教授	林　高史
	副 査	教授	櫻井　英博
	副 査	教授	藤内　謙光
	副 査	教授	上松　太郎
	副 査	教授	古澤　孝弘
	副 査	教授	能木　雅也

論文審査の結果の要旨

申請者は、メタン（CH_4）の迅速・簡便・定量的な検知を可能とする接触燃焼式センサの実現を目的として、PdO/γ-Al_2O_3触媒に低温でも高い酸化物イオン伝導性を示すアパタイト型希土類ケイ酸塩（$Ln_{10}Si_6O_{27}$; Ln = 希土類）を助触媒として採用し、触媒活性向上と熱伝達特性の最適なバランス制御により低温作動化を目指した。

申請者は、アパタイト型希土類ケイ酸塩の中でも、優れた熱的・化学的安定性を有することが報告されているケイ酸ガドリニウムを助触媒として選択し、11.3 wt.% PdO/20 wt.% $Gd_{10}Si_6O_{27}$/γ-Al_2O_3触媒を合成した。その結果、同触媒は、酸素種の効率的な供給により、既存のPdO/γ-Al_2O_3触媒と比較して低温でPdOの酸素を放出し、優れた触媒活性を示すことを明らかにしている。また、同触媒を使用したセンサは、従来のセンサよりも115 ℃低い320 ℃でCH_4を定量的に検知することを明らかにしている。

また申請者は、助触媒の組成が触媒特性とCH_4センサ性能に与える影響を調べるため、11.3 wt.% PdO/20 wt.% $Ln_{10}Si_6O_{27}$/γ-Al_2O_3（Ln = La, Pr, Sm, Eu, Gd）触媒を合成している。調査した材料の中で$Gd_{10}Si_6O_{27}$は、酸化物イオン伝導度が最も低いにも関わらず、PdOとの適度な相互作用によりPd^{2+}/Pd^0比が最適化され、効率的な酸化還元サイクルおよび弱い結合のPd^{2+}-O種を形成した。その結果、11.3 wt.% PdO/20 wt.% $Gd_{10}Si_6O_{27}$/γ-Al_2O_3センサは、Ln組成の中で最も高いセンサ出力値と最も低い作動温度を示すことを明らかにしている。

さらに申請者は、触媒内部の温度変化量を増加させて燃焼熱をPtコイルに迅速かつ効率的に伝達させることを目的とし、触媒材料の比熱容量を低減させるため、助触媒のSi^{4+}イオンサイトにW^{6+}イオンをドープすることで、より強力なW-O結合を形成し、格子振動を抑制した$Gd_{10}Si_{6-x}W_xO_{27+\delta}$を用いた11.3 wt.% PdO/20 wt.% $Gd_{10}Si_{6-x}W_xO_{27+\delta}$/γ-$Al_2O_3$（$0 \leq x \leq 1.0$）触媒を合成した。Wドープ量を最適化した11.3 wt.% PdO/20 wt.% $Gd_{10}Si_{5.7}W_{0.3}O_{27+\delta}$/γ-$Al_2O_3$触媒は、W非ドープ触媒より比熱容量が約75%減少した。この触媒を使用したセンサは、W非ドープ触媒を使用したセンサと比較して、より低温の290 ℃におけるCH_4の定量検知に加え、2倍以上のセンサ出力値を示し、反応時間が大幅に減少することを達成した。

以上のように、本論文は接触燃焼式CH_4センサの高性能化には適切な酸素供給による高い触媒活性と格子振動抑制による熱伝達向上の両立が必須であることを明確にしたのみならず、本研究により得られた成果は、接触燃焼式ガスセンサ分野の今後の発展に大きく貢献する学術的に意義のある論文であると判断する。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。