



Title	Study on Oxygen Separation Membrane based on Mixed Oxide Ionic-Electronic Conductor [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	石井, 健斗
Citation	北海道大学. 博士(工学) 甲第14014号
Issue Date	2020-03-25
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/78152
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	theses (doctoral - abstract and summary of review)
Additional Information	There are other files related to this item in HUSCAP. Check the above URL.
File Information	Kento_ISHII_abstract.pdf (論文内容の要旨)



[Instructions for use](#)

学位論文内容の要旨

博士の専攻分野の名称 博士 (工学)

氏名 石井 健斗

学位論文題名

Study on Oxygen Separation Membrane based on Mixed Oxide Ionic-Electronic Conductor

(酸化物イオン・電子混合伝導性酸化物を用いた酸素分離に関する研究)

純酸素は主に大気から酸素を分離することで製造され、その用途は産業、医療分野など多岐に渡る。酸化物イオンと電子の混合伝導性体(MIEC)を用いた酸素分離膜は、膜両側の酸素分圧差を駆動力とし、酸化物イオンを介して高純度な酸素を選択分離する電気化学デバイスである。反応機構は、(i)大気側における酸素の吸着・解離、(ii)膜中の酸化物イオンの拡散および電子の逆拡散、(iii)回収側における酸素の会合・脱離の素過程からなり、酸素分離効率の向上には、(i)(iii)における反応面積の増大および(ii)における拡散速度の増大が重要である。本研究では、高い酸素透過性を有するペロブスカイト型酸化物のMIECを用いて、[多孔質会合層/緻密薄膜層/多孔質解離層(支持層を兼ねる)]の積層構造からなる酸素分離膜の作製を試みた。前述の積層構造を有する膜の形成法には、液中分散粒子のコロイド化学的特性を利用した成膜法である電気泳動堆積(EPD)法を適用した。サスペンションの調製条件、EPD条件、共焼結条件等の諸条件の最適化を行い、得られた酸素分離膜の酸素透過特性を評価して、酸素分離積層膜の各層の微構造組織設計とプロセス選択の重要性について考察した。

本論文は6つの章から構成され、酸素分離膜に関する現状と本研究の位置づけを示す1章、本研究の成果を記す2~5章、総括を示す6章からなる。以下に2~5章の内容を示す。

第2章

本章では、優れた酸化物イオン・電子混合伝導性酸化物である $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3\delta}$ (BSCF)を用いた緻密層/多孔質支持層(解離層)からなる酸素分離膜の作製プロセスへのEPDプロセスの適用を図った。まず、BSCF粉末と造孔材として澱粉粉末を混合、圧粉成形、焼成過程を経て、EPD電極基板として使用するのに十分な機械的強度と室温での電子伝導性を有するBSCF多孔質支持層を作製した。BSCF多孔質支持層上に緻密膜を形成するにあたり、サスペンションの調製条件、EPD条件、共焼結条件の最適化を図った。最適化したEPDプロセスにより、複雑な表面形状の多孔質支持層上に界面の密着性に優れた緻密層を形成でき、厚さ $15\mu\text{m}$ 程度、相対密度が95%を超えるクラックや剥離のない緻密層が形成可能であることを明らかにした。また、得られた緻密層/多孔質支持層からなる非対称構造膜の酸素分離特性は、 850°C で最大 $2.5\text{ ml (STP) min}^{-1}\text{cm}^{-2}$ であり、従来のテープキャスト法で作製された非対称構造膜と比べて同程度もしくはそれ以上の特性を示した。

第3章

本章では、第2章にて作製した非対称構造膜の酸素会合反応を促進することにより酸素分離特性向上を図るために、多孔質会合層/緻密層/多孔質解離層(支持層)の三層からなる酸素分離積層膜の作製を試みた。特に多孔質支持層上への多孔質層/緻密層の二層の積層成膜法として逐次 EPD プロセスの適用を図った。また、母材である BSCF と造孔材であるポリメタクリル酸メチル樹脂(PMMA)の二成分を共堆積し、焼成することで多孔質層を形成した。均一な気孔分布を有する多孔質層を形成するにあたり、二成分の分散・凝集状態(ゼータ電位)の差異と二成分の濃度比が、多孔質層の微構造組織に与える影響を明らかにした。ここでは、電気泳動速度式に基づいて、二成分のゼータ電位が十分に高く、その差が可能な限り小さい条件下で堆積層を形成することで、二成分を均一に堆積でき、気孔分布が均一な多孔質層を形成できることを実証した。また、ゼータ電位の差を利用することにより、濃度勾配のある堆積層を形成できることを示した。さらに、二成分が均一に堆積する条件下で、BSCF と PMMA の濃度比を制御することで、多孔質層の気孔率を制御できることを明らかにした。

第4章

本章では、気孔の連通性に優れた多孔質支持層の新規作製法の開発を行った。一般的な多孔質セラミックの作製法である犠牲テンプレート法は、母材粉末と造孔材粉末を単に混合し、焼成することで、造孔材粒子を焼失させ、気孔を形成させる方法である。この方法は、簡便な方法ではあるが、孤立した造孔材粒子に起因する閉気孔が形成されやすく、十分な造孔材が添加されない限り、連通した気孔の形成は困難である。本研究では、前章までに多孔質支持層に用いた造孔材である澱粉の糊化-老化現象を利用して、気孔の連通性に優れた多孔質体を作製する方法を考案した。BSCF と澱粉を分散させた水系溶媒を加熱し、澱粉を糊化させた。この過程において、吸水した澱粉粒子が膨潤し、互いに連通した組織を形成する。その後、試料を冷却し、澱粉を老化させ、糊化澱粉中の離水を促すことで、気孔径の制御を行った。澱粉の連通性と BSCF の分散状態を保持させるために、試料を加熱することなく真空凍結乾燥することで脱溶媒し、成形体を得た。最適化された糊化および老化プロセスにより作製した BSCF 多孔質体は、焼結後においても優れた気孔の連通性と機械的強度を示した。

第5章

本章では、酸化物イオン伝導相と電子伝導相の二相から構成された二相型酸素分離膜材料の開発を行った。二相型酸素分離膜は、酸化物イオン-電子伝導相-気相が接する三相界面が表面交換反応に寄与する反応場である。焼結プロセスにおける二相間の界面反応による反応相は、三相界面の反応を阻害する問題点である。このような表面交換反応に寄与しない反応相の生成を抑制するために、ペロブスカイト型酸化物イオン伝導相として $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM)の A-site カチオンである Sr イオンを欠損させることで、LSGM/GDC 界面反応の抑制を図った。電子伝導相として、高温域で電子伝導性を示す $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$ (GDC)との反応性を評価した結果、A-site 欠損量を増加させることで LSGM/GDC 界面におけるカチオンの相互拡散が抑制され、反応相の生成量が低減された。特に、Sr イオンの欠損量が 0.15 までは、酸化物イオン伝導性を大きく損なうことなく、反応後においても良好な伝導性を示した。このような A-site 欠損型 LSGM は、焼結プロセスにおいて優れた相安定性を示すことを明らかにした。

以上、酸素分離積層膜の各層における微構造組織を設計し、成膜プロセスの最適化を図ることで、酸素分離特性向上に資する微構造組織構造を有した積層膜を実現できることを明らかにした。