



# HOKKAIDO UNIVERSITY

|                     |                                                                                                                                                        |
|---------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 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                                                                                                                                                 |
| Degree Grantor      | 北海道大学                                                                                                                                                  |
| Degree Name         | 博士(工学)                                                                                                                                                 |
| Dissertation Number | 甲第14014号                                                                                                                                               |
| Issue Date          | 2020-03-25                                                                                                                                             |
| Doc URL             | <a href="https://hdl.handle.net/2115/78152">https://hdl.handle.net/2115/78152</a>                                                                      |
| Rights(URL)         | <a href="https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/">https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/</a>                                                |
| Type                | doctoral thesis                                                                                                                                        |
| File Information    | Kento_ISHII_review.pdf, 審査の要旨                                                                                                                          |



# 学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士の専攻分野の名称 博士（工学） 氏名 石井 健斗

|       |    |      |       |
|-------|----|------|-------|
| 審査担当者 | 主査 | 教授   | 忠永 清治 |
|       | 副査 | 客員教授 | 打越 哲郎 |
|       | 副査 | 教授   | 島田 敏宏 |
|       | 副査 | 准教授  | 分島 亮  |
|       | 副査 | 客員教授 | 武田 隆史 |

## 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膜に関する研究)

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。本論文では、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行った。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。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。

第一章では、本論文の目的と背景、特に産業ガスとして重要な酸素の一般的な製造方法と酸化物イオン-電子混合伝導体を用いた酸素製造方法を紹介し、様々な産業・医療分野への応用可能性について言及している。また、液中電気泳動堆積 (Electrophoretic deposition EPD) プロセスを適用することによる非対称膜作製への有効性について言及している。

第二章では、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。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、 $850^\circ\text{C}$  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。

第三章では、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。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、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。

第四章では、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。本研究では、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。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。

第五章では、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。LSGM の 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。

第六章では、結論が要約されるとともに、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、本研究が提示するプロセスの有効性についての総括と将来展望が記載されている。

これを要するに、著者は、酸化物イオン-電子混合伝導体を用いた酸素分離膜の創製を行い、実装化への新たなプロセスルートを提案して、その有効性を実証した。本研究で得られた知見は、小規模な工場や医療現場などにおける酸素ガスの分散型利用に適用可能であり、理学、工学双方の視点から今後の応用発展に貢献するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。