



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Development of Proton Oxide-Ion Electron Triple Conducting Electrodes for Protonic Ceramic Cells [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	汪, 寧
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第14261号
Issue Date	2020-09-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/79496
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Ning_WANG_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 Ning Wang

主 査 教 授 島田 敏宏
審査担当者 副 査 教 授 幅崎 浩樹
副 査 教 授 西井 準治
副 査 准教授 青木 芳尚

学 位 論 文 題 名

Development of Proton Oxide-Ion Electron Triple Conducting Electrodes for Protonic Ceramic Cells
(プロトンセラミックセルに用いるプロトン-酸化物イオン-電子混合伝導性電極の開発)

プロトン伝導性 $\text{Ba}(\text{Zr}, \text{Ce})\text{O}_3$ 固体電解質に基づくプロトンセラミックセル (PCC) は、再生可能エネルギー由来の電力を活用して水蒸気電解によってグリーン水素を生成し (EC モード)、かつ電力需要があるとき、それを使って効率的に燃料電池発電 (FC モード) を行えるため、再生可能エネルギー平準化に有効な蓄電技術として注目されている。このエネルギー効率を向上させるには、FC および EC 両モードにおいて、空気極で生じる界面分極を低減させる必要がある。本博士論文の研究では、プロトン伝導性固体電解質上で進行する空気極反応を促進すると期待される $\text{H}^+/\text{O}^{2-}/\text{e}^-$ 三重伝導性材料の開発を目的とした。500°C 付近でも顕著な水和能力を有する遷移金属酸化物について材料探索を行い、その結果、顕著な三重伝導性を示すペロブスカイト型複合酸化物を見出し、またそれを空気極に用いた PCC で高効率エネルギー変換を実証した。

得られた結果を論文の構成に従って説明する。

第 1 章では、PCC エネルギー変換デバイスの一般的な背景を最初に説明し、続いて PCC の研究状況について包括的に説明した。これを通じ PCC の問題が分析され、この論文の目的が提案された。

第 2 章では、この論文で使用される実験的および理論的手法について概説した。

第 3 章では、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{3-\delta}$ (LSCN; $x = 0 - 0.3$) が、0.023 atm の水蒸気分圧下で格子酸素空孔と水分子の会合に基づく水和反応を生じ、約 400°C でも 0.06-0.15 モル分率のプロトン欠陥を有することをつきとめた。これにより LSCN は $\text{H}^+/\text{O}^{2-}/\text{e}^-$ 三重伝導性をもつと示唆された。LSCN を空気極に用いた $\text{BaZr}_{0.4}\text{Ce}_{0.4}\text{Y}_{0.2}\text{O}_3$ 薄膜セルを作製し、その性能試験を行った。その結果 600°C において、FC モードで 0.88 W cm⁻² のピーク出力と、EC モードで 1.3 V セル電圧により 1.09 A cm⁻² の電解電流を生成した。以上から、LSCN は標準的な空気極材料である $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ (LSCF) より、効果的に空気極/電解質一界面分極抵抗を低減できると証明された。

第 4 章では、立方晶ペロブスカイト型 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ が O と Mn 原子間の電荷不均化を介した水和反応を生じ、これによってプロトン欠陥を大量に取り込むことを見出した。 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ は、水和により Mn^{3+} から Mn^{4+} へ酸化されるとともに、Mn 3d 軌道との混成により生じた反結合 O2p 状態が減少する、即ち O2p ホール濃度が減少することを拡張 X 線吸収微細構造 (EXAF) 測定により明らかにした。この結果 0.023 atm の水蒸気分圧下、約 420°C において、0.14 モル分率のプロトン欠陥を有し、この値はよく知られたプロトン伝導体 $\text{BaZr}_{0.4}\text{Ce}_{0.4}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ のプロトン欠陥濃度に匹敵する。これらの結果は、PCC 空気極環境で動作する $\text{H}^+/\text{O}^{2-}/\text{e}^-$ 三重伝導体を設計するための新しい指針を提供するものである。

第 5 章では、立方晶ペロブスカイト型 $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ (C-LSMN7373) が、顕著な $\text{H}^+/\text{O}^{2-}/\text{e}^-$ 三重伝導性のた

め、500–600°C 温度域で作動する PCC に有望な材料であることを実証しました。熱重量分析から、この材料は 0.023atm の水蒸気分圧下、約 420°C において 0.2 モル分率のプロトン欠陥を保持することを確認した。また、EXAFS その場分光により、Mn と O 原子間の電荷不均化を介し、熱化学水和反応を起こすことを明らかにした。一方、同金属組成の六方晶ペロブスカイト型相(H-LSMN7373)は、水の会合に必要な酸素空孔濃度が低いため、水和反応を引き起こさなかった。BaZr_{0.4}Ce_{0.4}Y_{0.2}O₃ 薄膜セルを作製しその性能試験を行った結果、C-LSMN7373 空気極を用いた PCC の FC-モードにおけるピーク出力は、600°C にて 386 mW cm⁻² であり、LSCF 標準極を用いたセルに値 (270 mW cm⁻²) より高い値を示した。以上から、希少元素である Co を使わない空気極材料の設計指針を得た。

これを要するに、著者は、H⁺/O²/e⁻ 三重伝導性空気極材料について、一般的な材料設計指針およびプロトンセラミックセルの性能向上に関する新しい知見を得たものであり、この分野の発展に資するところ大である。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。