HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	A Study of Anode Functional Layer for Protonic Solid Oxide Electrolysis Cells [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	唐, 春梅
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第15199号
Issue Date	2022-09-26
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/87201
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	TANG_Chunmei_review.pdf, 審査の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

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　Chunmei Tang

審査担当者
主 査　教 授　忠永 清治
副 査　教 授　幅﨑 浩樹
副 査　教 授　村越 敬
副 査　准教授　青木 芳尚

学 位 論 文 題 名

A Study of Anode Functional Layer for Protonic Solid Oxide Electrolysis Cells
（プロトン固体酸化物電解セルに対するアノード機能層の研究）

プロトン伝導性 $Ba(Zr,Ce,M)O_{3-\delta}$ (M＝Y、Yb など; BZCM)酸化物を固体電解質に用いたプロトン固体酸化物水蒸気電解セル (P-SOEC) は、室温水電解と比較して熱力学的な利得があり、また貴金属触媒に頼らずとも比較的低電位(~1.3 V)で水分解することができ、効率の良い水素製造法として期待されている。一方で電解質の酸化反応によって生じるホール副キャリアがリーク電流を引き起こし、ファラデー効率の低下を招き問題となる。また高水蒸気分圧下で安定な Zr リッチ側組成の BZCM 電解質は比較的大きなプロトン伝導抵抗とアノード反応抵抗を生じることが知られており、それ効率低下の要因となる。

本研究では、Zr 含有 BZCM 電解質からなる P-SOEC に対し、電解質/アノード―界面にイオン―電子混合伝導性酸化物薄膜をアノード機能層（AFL）として導入することで、高そのアノード反応抵抗とファラデー効率を同時に改善できることを示した。

本学位論文は６つの章で構成される。以下に各章の概要を示す。

第１章では，P-SOEC の最近の進歩と主な問題点をまとめ、またそれに基づきアノード/電解質界面を設計する動機付け、および AFL を開発する目的を説明した。

第２章では，本論文で行った各種材料合成、水蒸気電解セル作製、および AFL 薄膜の蒸着に関する実験方法を説明し、また電気化学測定およびその解析法についても説明した。

第３章では，Zr リッチ側組成電解質 $BaZr_{0.6}Ce_{0.2}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$ (BZCYYb6211) および Ce リッチ側組成電解質 $BaZr_{0.1}Ce_{0.7}Y_{0.1}Yb_{0.1}O_{3-\delta}$ (BZCYYb1711)をベースとしたセルを作製し、それぞれに対し $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$ (LSC) 薄膜 (~90 nm) をアノード機能層として用いたときの影響を調べた。その結果 LSC-AFL は、特に Zr リッチ側組成 BZCYYb6211 セルの性能向上に効果的であり、電解電流を大幅に増加させ、またオーム抵抗と分極抵抗の両方を減少させることがわかった。その結果 600°C において、BZCYYb6211 セルは BZCYYb1711 セルと同様の電流密度 (1.22 対 1.13 A cm^2) を 、熱中立条件(1.3 V)で達成することができた。

第４章では、ペロブスカイト型関連構造をもつ様々な O^{2-}/e^- 二重伝導体および $H^+/O^{2-}/e^-$ 三重伝導体酸化物を、$La_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ (LSCF)アノードと BZCYYb6211 電解質からなるセルの AFL に適用し、材料最適化を行った。その結果、比較的大きな水和エンタルピーをもつ三重伝導性 $Ba_{0.95}La_{0.05}Fe_{0.8}Zn_{0.2}O_{3-\delta}$ (BLFZ) が、非常に高い開回路電圧(OCV) および電解電流を示すことを明らかにした。電気化学的インピーダンスの緩和時間分布(DRT)解析により、BLFZ はその高いプロトン伝導性により、非常に大きいプロトンアクセス可能な電気化学反応面積

を有し、よってバルクプロトン抵抗を低下させることを明らかにした。またこの特徴によりBLFZ-AFLが存在すると、表面酸素拡散により反応面積を拡大しなくても十分大きな電気化学活性面積が保たれ、従ってアノード反応が長距離酸素拡散を経ずに進行するようになることを証明した。その結果 BLFZ-AFL を用いることで、BZCYYb6211セルは600℃ および 1.3 V にて 0.57 A cm^{-2} の電解電流を達成し、またファラデー効率が 46% から 75% に増加することがわかった。BLFZ-AFL が、おそらく高いプロトン伝導率と低い酸化物イオン伝導率をもつために、AFL/電解質界面において相対的に高い水分圧および低い酸素分圧を生じると予想された。水および酸素ポテンシャルが増加すると、BZCYYb電解質の正孔キャリア濃度は、それぞれ減少および増加する傾向がある。これを考慮すると、BLFZ の伝導特性によって生じる界面ポテンシャルがホール濃度の低下に適しており、その結果リーク電流の抑制、およびファラデー効率の増加につながったと考察された。

第５章では，BLFZ-AFL と $H^+/O^{2-}/e^-$三重伝導 $PrBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1.5}Fe_{0.5}O_{5+\delta}$ (PBSCF) アノードの組み合わせが、P-SOECの電解電流と変換効率の両方を大幅に向上させることを実証した。150 nm厚みのBLFZ-AFLを備えたセルは、600℃－1.3 V にて0.83 A cm^{-2} という高電流密度と71 %という非常に高いファラデー効率を示した。 更に 500 ℃ では、0.22 A cm^{-2} および 82% という値に達し、これらの値は高 Zr 含有 BZCM 電解質を使用したP-SOEC の既報値よりも高いことが分かった。 DRT 分析により、BLFZ-AFL は水吸着ステップの抵抗を減少させるのに対し、PBSCFアノードは電荷移動に関連する抵抗を減少させ、このシナジー効果によって優れた性能が得られたことを証明した。

第６章では，本論文の内容を総括した。

これを要するに，著者は，プロトンセラミックス水蒸気電解について，アノード反応およびバルクプロトン輸送に関する抵抗低減と、ファラデー効率向上を同時に達成する，新しい材料設計手法を得たものであり，水蒸気電解グリーン水素製造のエネルギー効率の飛躍的向上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。