



Title	Study on Dual-phase Oxygen Separation Membrane with Percolation Structures of Oxide Ionic and Electronic Conductors [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	Eksatit, Aunsaya
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(総合化学)
Dissertation Number	甲第15386号
Issue Date	2023-03-23
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/89808
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Aunsaya_Eksatit_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（総合化学） 氏名 EKSATIT Aunsaya

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	准教授	三浦 章
	副査	客員教授	白幡 直人
	副査	教授	島田 敏宏

学位論文題名

Study on Dual-phase Oxygen Separation Membrane with Percolation Structures of Oxide Ionic and Electronic Conductors
(酸化物イオン・電子伝導体のパーコレーション構造を持つ二相酸素分離膜に関する研究)

エアセパレーションガスと呼ばれる窒素、酸素、アルゴンガスは、大気の主な構成物質であり、大気から選択分離・精製することで工業的に製造される。中でも、酸素の用途は、産業、医療分野など多岐に渡り、高純度な酸素をその場で製造・供給できるオンサイト型の酸素製造装置へのニーズは高まっている。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として有望である。しかし、高い酸化物イオン拡散速度を示すペロブスカイト型酸化物 MIEC を素材とする酸素分離膜でも、材料組成の最適化による酸化物イオン伝導性と電子伝導性の両立やそれらの向上には限界があり、より高い酸化物イオン拡散性を示す酸化物イオン伝導体と電子伝導体を組み合わせたコンポジット材料からなる二相膜への期待が高まっている。本研究は、酸化物イオン伝導体と電子伝導体が共にパーコレーション構造を持つ二相膜の創製を行った。また、得られた酸素分離膜の酸素透過特性を評価して、酸素分離二相膜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、酸化物イオン伝導体相と電子伝導体相を反応させずに緻密化し、かつパーコレーション構造が構築された二相膜を作製するために有効な、材料選択、成形方法および焼結方法について言及している。

第二章では、酸化物イオン伝導体として 8 mol% イットリア安定化ジルコニア (8YSZ) と電子伝導体としてカーボンフェルト (C-felt) を選び、8YSZ スラリーを C-felt の空隙に充填するコロイド成形法と放電プラズマ焼結 (SPS) 法を組み合わせたプロセスを提案し、スラリー、焼結温度、印加圧力、焼結時間などの条件の最適化で、YSZ と C-felt がパーコレーション構造を持ち、緻密かつガスタイトな YSZ-C 二相膜の作製に成功している。YSZ-C-felt 二相酸素分離膜は 550 °C で 0.42ml(STP)/min·cm² の酸素分離能を示し、本プロセスの有効性が示された。しかし高温での大気供給側での C-felt の酸化は避けられなかった。

第三章では、カーボンフェルトに替わる電子伝導体として、高融点、高耐酸化性の観点で、いくつかの金属発泡体 (ニッケル、ニッケルクロム合金、316L ステンレス鋼 (316L SS)、および炭化ケイ素) が選ばれ、前章と同様のプロセスにより 8YSZ との二相膜が作製された。使用された電子伝導体の中で、耐熱性と耐酸化性、YSZ との非反応性の点で 316L SS は優れており、その二相酸素分離膜は 900 °C で 0.34ml(STP)/min·cm² の酸素分離能を示した。しかし、発泡金属空隙中への YSZ スラリーの高密度充填に限界があり、また金属の融点に依存する焼結温度の上限から、YSZ 相の緻密化に制限があり、酸素分離性能の向上には、8YSZ 相の緻密化を可能するためのプロセス改良が必要とされた。

第四章では、8YSZ と 316L SS 粉末原料を使用し、両相のパーコレーション構造を達成するために、8YSZ と SS の混合比率を変化させた二相膜が SPS 法で作製された。YSZ-45vol%SS 二相膜で最も良好なパーコレーション構造が達成された。また、焼結後の膜の両面に銀コーティングを施した 8YSZ-SS45vol% 二相膜は、これまでに報告されている二相酸素分離膜の性能よりも高い酸素分離能 (800 °C で 1.38ml(STP)/min·cm²) を示した。

第五章では、8YSZ-45vol% SS 二相膜の酸素分離能をさらに向上させる目的で、YSZ-SS 二相焼結体膜の両表面に、優れた混合酸化物である Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} (BSCF) の多孔質層の形成を試みた。ここでは、YSZ と BSCF の反応を防ぐため、BSCF 層の形成前に、YSZ-SS 二相膜の両側に薄い GDC-SS バッ

ファー層が形成された。BSCF 層のコーティングには、電気泳動堆積 (EPD) 法が用いられ、懸濁液条件、印加電圧、堆積時間などの EPD 条件が調査された。多層膜を 800 °C で焼成して BSCF 多孔質層を得た。その結果、5 層サンドイッチ構造の膜の作製に成功したが、酸素分離特性の評価は今後の課題として残された。

第六章では、結論が要約されるとともに、酸素分離二相膜の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二相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、酸化物イオン伝導体と電子伝導体からなるコンポジット二相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近づくものであり、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（総合化学）の学位を授与される資格あるものと認める。