

## 熱電変換材料 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$ の IT-SOFC カソード材料としての可能性

長澤兼作<sup>a)</sup>、Olivier Mentre<sup>b)</sup>、Sylvie Daviero-Minaud<sup>b)</sup>、Nicolas Preux<sup>b)</sup>、Aurelie Rolle<sup>b)</sup>、Pascal Roussel<sup>b)</sup>、中津川博<sup>a)</sup>

a)横浜国立大学大学院、b)Lille 1 University

The potentiality of thermoelectric material  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  for IT-SOFC cathode.

Kensaku Nagasawa<sup>a)</sup>、Olivier Mentre<sup>b)</sup>、Sylvie Daviero-Minaud<sup>b)</sup>、Nicolas Preux<sup>b)</sup>、Aurelie Rolle<sup>b)</sup>、Pascal Roussel<sup>b)</sup>、Hiroshi Nakatsugawa<sup>a)</sup>

a)Yokohama national university、b)Lille 1 University

The decreasing of the working temperature for intermediate temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFC's) is such that the cathode has turned out to provide the major source of electrical loss. Here, we present recent results on the 2D- $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  for cathode application for IT-SOFCs. This misfit-compound is most known for its thermoelectric properties while, to our knowledge no solid-electrochemical properties been investigated so far. It is noteworthy that it is built up from sandwiching  $[\text{CdI}_2]$ -type and rock-salt slabs according to the formula  $[\text{CoO}_2][\text{Ca}_2\text{CoO}_{3-\delta}]_{0.62}$ , the latter rock-salt layers being oxygen deficient and potentially mixed conductors. Both the thermal expansion coefficient ( $9\text{-}10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) and chemical stability show an excellent compatibility between the title compound and CGO electrolyte. Impedance spectroscopy measurements versus temperature and oxygen partial pressure were performed, leading to promising results. It is asserted with ASR values lower than  $\sim 1 \text{ cm}^2$  for the 30%CGO/70% $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  composite at 1000K. To conclude, It was understood that both TEC and preliminary electrochemical measurements indicate the misfit 2D- $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  as promising original material for the future research of well adapted materials cathode material for IT-SOFCs

**緒言：**現在、600～800 の温度範囲での運転を目指した IT-SOFC (Intermediate Temperature SOFC) 研究開発が盛んに行われている。現在までに IT-SOFC のカソード材料として Mn や Co 酸化物が研究されてきたが、その多くが 3D-ペロブスカイト構造をとり、2D-層状  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  (Ca349) の応用を試みた例はない。しかし Ca349 は電気伝導  $\text{CoO}_2$  層と酸素欠損生成  $\text{Ca}_2\text{CoO}_3$  層によって Mixed Ionic Electronic Conductor (MIEC) として機能する可能性が構造的に内在している希有な材料と見ることが出来る。本研究では熱電変換材料 Ca349 を IT-SOFC 温度領域における結晶安定性、電解質との化学反応性、電極 - 電解質間の力学的特性、電気化学的特性と電解質添加によるその特性向上、SOFC 単セルの発電評価の面から検証し、IT-SOFC 空気極材料への適用可能性を検討する事を目的とした。

**実験方法：**固相反応法により作製された多結晶 Ca349 は高温 XRD 測定が行われ、電解質との化学反応性試験の実施後、 $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  (CGO) に対し試験 Cell が作製された。Cell は SEM による断面、表面観察が行われ、更に雰囲気温度、及び酸素分圧を変化させ

たインピーダンス測定が実施された。更に Ca349 電極の熱膨張係数は測定された。上記測定は 30wt%の CGO が添加された Ca349 電極(30CGO-Ca349)に対しても同様に実施された。

**結果と考察：** Ca349 の高温での結晶安定性に関して HT-XRD、DTA 測定によって、IT-SOFC の作動温度領域である 600～800 において結晶構造が安定である事が示された。電解質との熱膨張係数の比較では、CGO 電解質の約  $12 \times 10^{-6} (/K)$  に対し Ca349 の実験値では約  $10.0 \times 10^{-6} (/K)$  と両者が近い値 (Fig. 1) であることが判明すると共に、Ca349 の電解質材料に対する化学反応性においては、熱処理試験実施後も両物質以外に新規反応生成物は観察されず、良好な相性を示すことが明らかになった。空気極ペレットの微細構造観察においては、ペレット切断面、表面の両者において、剥がれ、クラック等のない良好な接着状態を示し、この結果から総合的に判断して、Ca349 は IT-SOFC 電極材料としての潜在特性を十分に兼ね備えていると評価した。

Ca349 電極に 30(wt%)の CGO 電解質を添加し、IT-SOFC 電極材料としての諸特性を評価した。注目すべき点として、インピーダンス測定では酸素分圧  $p_{O_2} = 2.1 \times 10^{-1} (atm)$  における ASR 値は 760、700 でそれぞれ  $1.05$ 、 $1.42 (cm^2)$  となり、低分極抵抗を達成している事が確認された (Fig. 2)。CGO 添加による電極特性の向上に対して極めて重要な効果をもたらした理由は Ca349 空気極への電解質添加により、極めて効果的な酸素イオン伝導パスが電極内に創製された事、及び、電極内において三相境界 (TPB) 面積の増加をもたらした事であると結論付けた。電極ペレットの経時、及び、酸素分圧変化に対する安定性に関しても検証され、複数回の温度及び酸素分圧の変化による外部ストレスに対しての電極材料の安定性は良好であることが分かった。IT-SOFC 電極材料としての特性が実証された Ca349、30CGO-Ca349 に対し、空気極、電解質、燃料極から構成される単セルの発電試験を実施し、開放電圧が 1(V) を超える良好な結果が得られた。本測定によって Ca349、30CGO-Ca349 空気極を用いた単セルの SOFC としての発電機能を確認した。

**結言：** IT-SOFC カソード材料への応用を目的として、2D-Ca349 の熱的、電気化学的特性は評価された。電解質 CGO に対する良好な化学的相性と近い熱膨張係数、低分極抵抗、Cell の機械的安定性から総合的に判断し、我々は Ca349 が新規 IT-SOFC のカソード材料の候補となりうることを示した。

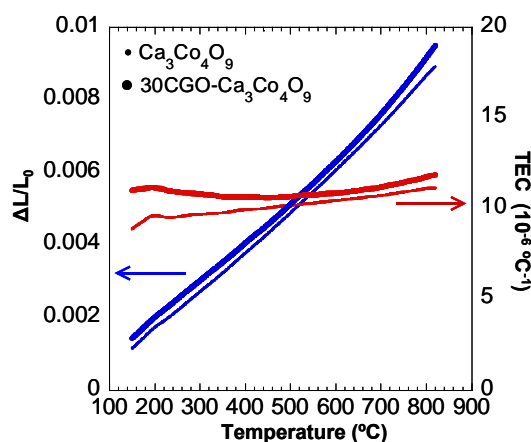


Fig. 1. Linear thermal expansion and thermal expansion coefficient of  $Ca_3Co_4O_9$  (small filled circles) and 30CGO-Ca349 (large filled circles).

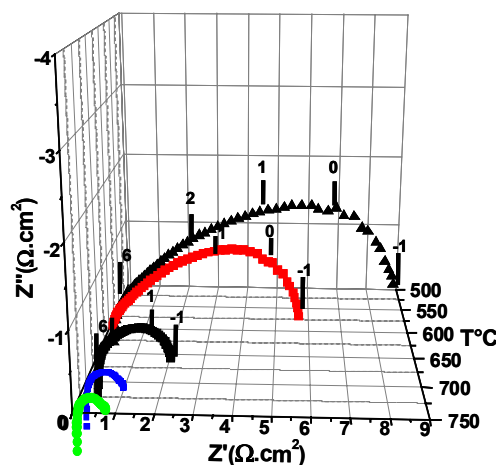


Fig. 2. Temperature dependence of impedance spectra of 30CGO-Ca349 in air.