

新規 IT-SOFC カソード材料としての熱電変換材料 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9.8}$ の熱的・電気化学的特性

Thermal and electrochemical properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9.8}$ as a novel cathode material for IT-SOFC

横国大院工¹, Lille 1 University² 長澤兼作¹, Olivier Mentre², Sylvie Daviero-Minaud², Aurelie Rolle², 中津川博¹
Yokohama National University¹, Lille1 University² Kensaku Nagasawa¹, Olivier Mentre², Sylvie Daviero-Minaud²,
Aurelie Rolle², Hiroshi Nakatsugawa¹
E-mail: d07sb402@ynu.ac.jp

はじめに: 層状 Co 酸化物 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9.8}$ はその高い変換効率から熱電変換材料として最も知られている材料の一つである。その化学式は $[\text{CoO}_2]_{1.62}[\text{Ca}_2\text{CoO}_{3.8}]$ として表され、酸素欠損 δ は最大 0.14 の値をとることが報告されている^[1]。この事は $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9.8}$ が Mixed ionic electronic conductor (MIEC) として機能する可能性を示唆している。我々はこの点に注目し、 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9.8}$ を中温域固体酸化物型燃料電池 (IT-SOFC) のカソード材料に応用する事を試みた。近年注目されている IT-SOFC のカソード材料には、Sr ドープ LaMO_3 (M=Mn, Co, Fe) や SmCoO_3 など 3D-perovskite 構造の MIEC が知られているが、 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9.8}$ は電気伝導を担う CoO_2 層と O^{2-} イオン伝導性を内在している $\text{Ca}_2\text{CoO}_{3.8}$ 層が構造的に分離し、伝導タイプを分担している点が、他のカソード材料候補と異なる、際立った特徴である。

実験: 固相反応法により作製された $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9.8}$ は $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{0.95}$ (CGO) 電解質との化学反応性試験、熱膨張係数測定、粒子径の最適化が実施された。 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9.8}$ 及び 30wt% CGO が添加された $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9.8}$ 電極を CGO 電解質ペレットに塗布した試験 Cell はインピーダンス測定、及び Cell 断面、表面の SEM 観察が実施された。

結果: CGO 電解質に対して、 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9.8}$ は不純物生成のない良好な化学的相性を示すと共に、熱膨張係数は $9\text{-}10 \times 10^{-6} (\text{ }^{-1})$ と CGO に近い値が得られた。SEM により Cell の電極-電解質の接触状態、及び電極表面に、剥れ、クラックは観察されず、インピーダンス特性は 30% CGO 添加 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9.8}$ において空気中 760 で分極抵抗値 1.05 cm^2 の低抵抗値が得られた。

[1] J. Shimoyana, *et al.* Jpn. J. Appl. Phys. **42**, L194, (2003).

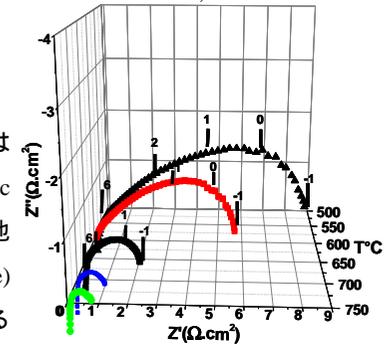


Figure 30% CGO- $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9.8}$ のインピーダンス測定結果(空気中)