

# 熱電変換材料 $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9-8}$ の IT-SOFC カソード材料への応用 Thermoelectric material $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9-8}$ as a cathode material for IT-SOFC.

○長澤兼作<sup>1,2\*</sup>, Olivier Mentre<sup>2</sup>, Sylvie Daviero-Minaud<sup>2</sup>, Aurelie Rolle<sup>2</sup>, 中津川博<sup>1</sup>

<sup>1</sup>横浜国立大学工学部, 240-8501 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-5.

<sup>2</sup>Universite lile 1, Unite de Catalyse et de Chimie du Solide, UMR CNRS 8181, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, BP90108, 59652, Villeneuve d'Ascq cedex, France.

\* E-mail : [d07sb402@ynu.ac.jp](mailto:d07sb402@ynu.ac.jp)

## 緒言

固体酸化物型燃料電池 (SOFC) は電解質材料の種類により分類される燃料電池の中で最も高効率であり、特に近年、制御性向上、長寿命化の為、600~800°Cで作動する中温作動 SOFC (IT-SOFC) に強く興味を持たれている。

現在までに SOFC のカソード材料として Mn や Co 酸化物<sup>1)</sup>が研究されてきたが、その多くが 3D-perovskite 構造をとり、我々の知る限り 2D-layered  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9-8}$  (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  $\text{Ca}_2\text{CoO}_{3-8}$  層<sup>2)</sup>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 Ca349 の IT-SOFC カソード材料への応用可能性に注目し、化学反応性、熱的、電気化学的特性、Cell のマイクロ構造の面から評価することを目的とした。

## 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 Impedance 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 電極に対しても同様に実施された。

## 結果と考察

電解質との化学反応性試験は YSZ が高抵抗  $\text{CaZrO}_3$  相を生成するのに対し、CGO に対しては

反応物質のない良好な相性を示した。Ca349 の熱膨張係数は  $9\cdot 10\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  と CGO 電解質の値 ( $11\cdot 12\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) に近い値を示し、結果として、SEM により、良好な熱処理後の Cell 表面、断面が観察された。電気化学的特性は、700°C、大気圧において Ca349-Cell の ASR 値は  $\sim 4\Omega\text{cm}^2$ 、30%CGO-Ca349-Cell においては  $\sim 1\Omega\text{cm}^2$  と従来の SOFC カソード材料の候補に匹敵、若しくはそれ以上の低分極抵抗が確認された。Impedance 解析によりカソード電極における反応は、主に TPB における電荷供給と  $\text{O}_2$  ガス拡散によるメカニズムを示している事が判明した。

## 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。

## 参考文献

- 1) A. Tarankón, S. J. Skinner, R. J. Chater, F. Hernández-Ramírez, J. A. Kilner, *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, 3175.
- 2) J. Shimoyama, S. Horii, K. Otszchi, M. Sano, K. Kishino, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2003**, 42, L194.

## 謝辞

本研究は、文部科学省、フランス大使館による日仏共同博士課程コンソーシアムのプログラムにおいて実施された。