MA 複合粉末のプラズマ溶射による Ni/YSZ 燃料極の作製

福本 昌宏* 根来 健一* 岡根 功*
鬼頭 昌之** 深見 慎二**

*豊橋技術科学大学生産システム工学系

**小野田セメント株式会社アイオニクス事業部

J. Japan Inst. Metals, Vol. 58, No. 1 (1994), pp. 50-54

Fabrication of Solid Oxide Fuel Cell Electrodes by Plasma Spraying of Ni/YSZ Mechanically Alloyed Composite Powders

Masahiro Fukumoto*, Kenichi Negoro*, Isao Okane*,
Masayuki Kitoh** and Shinji Fukami**

*Department of Production Systems Engineering, Toyohashi University of Technology, Toyohashi

**Ionics Technical Center, Onoda Cement Co., Ltd, Tokyo

In order to fabricate SOFC fuel electrodes, which were composed of a fine homogeneous microstructure of Ni/YSZ, plasma spraying of Ni/YSZ mechanically alloyed composite powders was carried out. To perform this, the oxidation heat treatments of the MA powder were introduced. Some properties, for example, conductivity and gas permeability, of the coatings obtained were measured, and the applicability of MA powders to the fuel electrodes was evaluated.

The results obtained are summarized as follows:

(1) The oxidation heat treatments to the MA powders were seemed to be effective in both suppression of the separation between Ni and YSZ and maintenance of the initial composition of the powder. Fine-microstructure fuel electrodes were fabricated by the spraying of pre-oxidized MA powders.

(2) The relation between conductivity of the coating and reduction time at 1273 K was measured. In the coating made from 72 ks MA and 50%Ni contained powders, as the reduction time increased the conductivity increased gradually, and the conductivity of this coating reached the maximum value of 90 kS/m finally.

(3) The gas permeability of the coatings made from MA powders were smaller than that of the coatings made from conventional agglomerated powders. This could be improved by controlling the process parameters such as spraying conditions.

(Received August 3, 1993)

Keywords: solid oxide fuel cell, electrode, plasma sprayed coating, mechanically alloying, composite powder, Ni-YSZ, conductivity, gas permeability

I. 緒 言

固体電解質燃料電池(SOFC)におけるアノード燃料極は、原料水素と酸素イオンとの反応の場として、また反応により生じた電子流れの起点として発電能を律速する重要な部分である。1000°Cの高温条件で使用される燃料極の具備すべき要件は、固体電解質 ZrO_2 との熱的整合性の良いこと、比表面積が大きくガス透過能が高いことおよび電気伝導性に優れること、さらにこれらの経時変化の少ないこと等である。

これら要求特性は、燃料極を構成する Ni/YSZ 複合組織の微視組織形態に依存することが明らかであるにもかかわらず、これまで SOFC に関しては、作製プロセス開発のマクロな立場での研究⁽¹⁾や、いわゆるガス/電解質/導電体三相界面での発

電機構造の超ミクロな視点からの研究⁽²⁾が先行しており、安定的に高い発電特性をもたらす極組織形態の探究は未だ十分になされていないのが現状である。

現在最高の発電特性を示す EVD 法による SOFC 燃料極は、Ni マトリックス中に電解質に根をおろすスケルトン状 YSZ 第2相が存在する⁽³⁾組織形態を呈する。発電特性の向上には、反応場とされる3相界面密度を如何に増やすかが決めてであり、その意味において EVD 法による燃料極組織は一步先んじている。ただし同燃料極は組織構成要素が数十 μm の大きさを有する粗野なものであり、構成組織の微細化が反応性を飛躍的に向上させる有望な方向性の一つと考えられる。

本研究では、Ni/YSZ がサブミクロンレベルで、しかも均質に複合化可能な組織構築手段として、メカニカルアロイ(MA)法による複合粉末に着目する。この MA 複合粉末を、SOFC

全体の一貫生産が可能な特長を有するプラズマ溶射法により成膜し、Ni マトリックス中に微細 YSZ 粒子が均質に分散する複合組織燃料極の作製を行い、高性能 SOFC 燃料極作製に対する MA 複合粉末適用の可能性を明らかにする。

II. 供試材料および実験方法

複合粉末の作成に用いた Ni 粉および約 8 mol% の Y_2O_3 を含有する安定化ジルコニア YSZ 粉の粒径、密度および融点をまとめて Table 1 に示す。MA には回転式ボールミルを用いた。MA 条件を Table 2 に示す。ボールおよびポット壁への原料粉末の固着を防ぐために粉末量の 2 mass% のメチルアルコールをミリング助剤として添加した。なお、ミリング中の粉末の酸化を防止するためにポット内は Ar 雰囲気とし、容器への粉末の充填等はすべて Ar 雰囲気のグローブボックス内で行った。

本研究では、Ni/YSZ 体積割合を 50 : 50 および 25 : 75 の 2 種類とした。これは、Ni/YSZ 複合材料の導電率が Ni 体積割合の 30% を境に大きく変化することが知られている⁽⁴⁾ ことによる。また MA 時間は、72, 90, 162, 180, 270 および 360 ks の 6 種類とし、MA 処理に伴う粉末の内部組織および造粒状況等の変化を調べた。

得られた複合粉末を大気中にてプラズマ溶射した。基材は外径 $\phi 22$ mm の多孔質 CSZ 管である。なお、著者らはこれまでに、金属/セラミックス MA 複合粉末のプラズマ溶射では両材料間の分離が起こり、この抑制に対し MA 粉末に対する酸化処理が有効であることを明らかにしている⁽⁵⁾。本研究においても、溶射に伴う元素分離を抑制し均質微細な複合組織を形成するために、粉末に対する酸化処理を施した。これには大気雰囲気電気炉中 1273 K で 21.6 ks 加熱(昇降温速度 0.028 K/s)の熱処理を行った。処理後、粉末の流動性を確保するために、磁製乳鉢で粉碎後 #150 のふるいで分級した。本研究で用いた溶射条件を Table 3 に示す。

作製した溶射皮膜の断面組織について、SEM 観察および EPMA 分析等を行った。また皮膜の特性評価として、導電率、

Table 1 Characteristics of powder materials used.

	Ni	YSZ
Particle size (μm)	10~45	0.3
Density (Mg/m^3)	8.90	6.26
Melting point (K)	1726	2993

Table 2 Milling conditions.

Grinding vials	SUS304, 1.7 l
Ball pestle	SUS304 $\phi 9.6$ mm
Ball : powder	50 : 1 (mass%)
Rotation speed	1.6 s^{-1}
Milling assistant	Methanol 2 mass%
Atmosphere	Ar

Table 3 Plasma spraying conditions.

Sprayed material	Ni/YSZ MA Powder
Power	55~66 kW
Plasma gas	Air
Powder feed rate	20 g/min
Spray distance	190 mm
Substrate	$\phi 22$ CSZ tube

ガス透過係数および線膨張係数の測定を行った。導電率は 1273 K 水素還元雰囲気中で、直流四端子法によった。ガス透過係数測定は 298 K で行い、窒素ガスを用いた。その詳細は既報⁽⁶⁾を参照されたい。線膨張係数測定には示差熱膨張計を用い、303~1273 K について昇降温速度 0.17 K/s で行った。計測法の詳細は既報⁽⁷⁾を参照されたい。また、一部の試料について、Ni および YSZ 含有量を化学分析により定量した。

III. 実験結果および考察

1. MA 複合粉末の作成

初めに、溶射に適する MA 粉末作製条件を決定した。このため、MA 時間の経過に伴う粉末の混合状態および粒度の変化を調べた。その結果の一例として、Ni/YSZ 体積割合が 25 : 75 で 90 ks および 360 ks の MA 処理粉末の断面組織観察例を Fig. 1 に示す。得られた結果の傾向性は 50 : 50 体積割合の場合にも同様であった。同図(a)に示すように、MA 時間が 90 ks 程度の処理において、適度な混合組織状態および溶射に適した粒径の粉末の作製が可能であった。これに対し、(b)に示すように 270 ks 以上の長時間の MA 処理では、組織混合状態はより微細均質化するが、これと同時に次第に微細粉の発生を伴うようになった。微細粉の発生は粉末流動性を著しく悪化させることから、本研究では基本的に適正 MA 処理時間として 72 ks および 180 ks を採用した。ここで、短時間処理の 72 ks を採用したのは、72 ks では未だ組織混合状態が十分ではなかったが、粉末作製の実用的観点からは短時間の処理が必要であることに、また 180 ks MA では、微細粉の発生が未だ少なく、かつ組織混合状態がより均質であることによる。

Fig. 1 Cross section microstructure of MA powders. (a) 90 ks MA, (b) 360 ks MA.

2. 皮膜形成における酸化処理の効果

始めに MA したままの複合粉末をプラズマ溶射し、皮膜作製を試みた。得られた皮膜の断面組織観察および EPMA 面分析結果の一例を Fig. 2 に示す。これは、体積割合が 50 : 50 の 72 ks MA 粉の場合である。図中(a)の SEM 観察結果より、同皮膜には細かな気孔が散在しているのがわかる。この気孔の存在は、皮膜のガス透過性をもたらすものとして重要である。面分析結果からは、同皮膜には Ni 成分の濃い部分と YSZ 成分の濃い部分が存在し、また Ni 中に YSZ が点在するのがわかる。このような元素の偏在は、著者がすでに明らかにしてきた溶射に伴う元素間の分離現象に起因するものであり、皮膜組織の均質微細化には、このような分離を抑制する必要がある。

また同皮膜組織では、初期の体積割合に比べ Ni 成分の存在割合が増えているように思われる。これは、なんらかの理由により、溶射に伴い体積割合が変化したことを示唆している。そこで、25 : 75 の体積割合の MA 粉末をプラズマ溶射した際の、溶射に伴う体積割合の変化の様子を化学分析により求めた。その結果 Table 4 に示すように、MA 粉末で認められた 27 : 73 の Ni と YSZ の組成比は、溶射皮膜においては、68 : 32 と極端に変化しており、初期仕込組成と皮膜組成にはかなりのずれが生じていることがわかった。

これらの結果から、本 MA 粉末の溶射においては、飛行中に両材料間の分離が起こり、また両材料間の体積割合のずれが生じることがわかった。このような YSZ 成分の極端な減少はおそらく本溶射条件での YSZ の溶融が不十分であり、これに起因した YSZ の付着効率の低下が原因であろうと考えられる。

そこで、このような分離を抑制するために、粉末に対し酸化処理を施した。体積割合が 50 : 50 の 72 ks MA 複合粉末の酸化処理前後における X 線回折結果を Fig. 3 に示す。これより、酸化処理後には Ni のピークは低下し、ほとんどが NiO になっており、複合粉末は十分に酸化されていることがわかる。

この酸化処理粉末をプラズマ溶射し皮膜を作製した。Fig. 4 に皮膜断面観察結果の一例を示す。図中(b), (c)に示す面分析

Table 4 Results of chemical compositional analysis (initial : volume fraction 25 : 75).

Ratio (vol%)	Ni	YSZ
After MA	27	73
Coating made of non-oxidized MA powder	68	32
Coating made of pre-oxidized MA powder	34	66

Fig. 3 XRD patterns of non-oxidized and pre-oxidized Ni/YSZ MA powders. (a) before oxidation, (b) after oxidized at 1273 K for 21.6 ks.

結果から、今回の酸化処理により両材料の分布が均質化しているのがわかる。より長時間の MA 処理粉を用いた場合には図中(e), (f)に示すように、さらに元素分布の均質化が可能であることがわかる。また 25 : 75 の体積割合を有する酸化処理 MA 粉から作製した皮膜の化学分析結果を、先述の Table 4 中に示す。酸化処理を施さなかった粉末の場合には、仕込組成比と皮膜での組成比が大きく異なったのに対し、酸化処理粉末の場合には両者間の変化はかなり少なく、組成ずれが抑制されていることがわかる。

したがって、本 MA 複合粉末に対する酸化処理による元素分離ならびに組成ずれ抑制の二つの効果は、Ni と YSZ が均質微細分散した金属/セラミックス複合皮膜の作製を可能とし、

Fig. 2 Microstructure of DC plasma sprayed coatings of non-oxidized 72 ks MA powder. (a) SEM, (b) EDX image of Ni, (c) EDX image of Zr.

Fig. 4 Microstructure of DC plasma sprayed coatings of pre-oxidized (a-c) 72 ks and (d-f) 180 ks MA powder. (a, d) SEM, (b, e) EDX image of Ni, (c, f) EDX image of Zr.

特に今回とりあげた Ni/YSZ 系燃料極においては、① Ni/YSZ の MA により均質複合粉末を作製し、② 得られた Ni/YSZ 粉末を酸化処理し、これをプラズマ溶射することにより、両材料間の分離ならびに組成比のずれが効果的に抑制され、均質微細分散した皮膜が得られ、③ 作製した NiO/YSZ 皮膜は、元来還元雰囲気で使用されることから、NiO の還元により多孔質な、すなわちガス透過能に優れた SOFC 燃料極 Ni/YSZ 皮膜の作製が可能である、との一連の効果をもたらすものと思われる。

3. 皮膜諸特性評価

そこで、以上のようにして得た微細均質皮膜について、導電率、ガス透過係数および線膨張係数を計測した。

初めに、1273 K 水素還元条件下での皮膜導電率の経時変化測定結果の一例を Fig. 5 に示す。種々の (Ni/YSZ 体積割合) および (MA 時間) の組合せによる皮膜に関する計測結果から、体積割合が 50 : 50 で 72 ks MA 粉末を用いた皮膜のように、測定範囲内では最大の 80 kS/m を示し、さらに保持時間の経過に伴い導電率が徐々に向上し最終的には 90 kS/m の導電率を示すものも認められた。その他の皮膜においてもほぼ 30 kS/m 程度の導電率を維持し、特に体積割合が 50 : 50 のものは上述と同様に経過時間とともに若干の向上が、また 25 : 75 のものでは若干の低下傾向が認められた。通常、Ni/ZrO₂ を 25 : 75 の組成比で混合した燃料極の 1000°C での導電率は数十 kS/m とされており⁽⁸⁾、本研究での同組成比の皮膜の導電率の約 30 kS/m は、ほぼ、これに匹敵する特性と考えられる。

一方、同一条件で NiO/YSZ 造粒粉 (Ni/YSZ = 25 : 75) を溶

Fig. 5 Reducing time dependence of conductivity.

射した皮膜では、導電率も小さく、かつ時間の経過とともに同値は徐々に低下する傾向が認められた。一般に、従来法で作製された燃料極では、このような高温還元雰囲気中での長時間使用による導電率の低下傾向が大きな問題となっており、これは Ni の焼結によるものと考えられている。

本 MA 粉末から作製した皮膜では、高温還元雰囲気中での保持による導電率の顕著な経時劣化現象は認められなかったが、50 : 50 組成では向上し、25 : 75 組成では低下する傾向を示した。これは Ni 比率の高いものでは MA 粉末特有の皮膜構成粒

子界面の結合強化に、また、Ni 比率の低いものでは凝集による Ni-Ni ネットワーク切断にそれぞれ起因するものと思われる。NiO 還元の際の体積収縮に伴う多孔質化やこれら電極の高温保持に伴う Ni の凝集挙動は今回の燃料極特性を左右する重要な因子と考えられることから、還元後高温保持に伴う皮膜組織変化の詳細を目下調査中である。

次にガス透過係数の計測を行った。計測結果を Table 5 に示す。この場合、造粒粉から作製した皮膜の透過係数は $3.17 \times 10^{-4} \text{ cm}^4/\text{g}\cdot\text{s}$ であったのに比べ、今回の MA 粉末から作製した皮膜の透過係数は $2.63 \sim 10.9 \times 10^{-5} \text{ cm}^4/\text{g}\cdot\text{s}$ とかなり小さな値を示した。これは、MA 粉からの皮膜はより緻密であり、良好な膜質を追究する通常の溶射では歓迎すべきところであるが、逆に燃料ガスや反応生成ガスが容易に出入りでき、窒素ガス透過係数として $5 \times 10^{-4} \text{ cm}^4/\text{g}\cdot\text{s}$ 前後の値が求められる燃料極のような用途に対応するには、これを改善する方策が必要である。今後この問題に対しては、溶射条件等の適正化により改善可能と思われる。

最後に Ni の体積割合と線膨張係数計測結果との関係を Fig. 6 に示す。303~1273 K の平均線膨張係数は、Ni 溶製材では $16.0 \times 10^{-6}/\text{K}$ であり、また YSZ 溶射皮膜で $9.8 \times 10^{-6}/\text{K}$ であった。横軸の Ni 体積率は化学分析の結果を用いたものであるが、この結果より、酸化処理 MA 粉末から作製された

皮膜の線膨張係数は、データの若干のばらつきは認められるが、ほぼこれら両者を結ぶ直線上に存在することから、皮膜の線膨張係数は線形混合則に従うものと言える。したがって、MA 粉末を出発原料とする溶射皮膜の線膨張係数は Ni 体積率を制御することで制御が可能であり、YSZ 固体電解質基材上に同 MA 粉末を用いた皮膜を成膜し種々の熱履歴に起因する熱応力に耐えるには、今後これらの熱膨張係数計測データをもとに、例えば傾斜機能化を図るなどの適切な対応が可能と考えられる。

以上の結果から、酸化処理を施した Ni/YSZ-MA 複合粉末のプラズマ溶射により、均一微細組織を有する SOFC 燃料極作製の可能性が見いだされた。このような均質微細分散組織は、いわゆる三相界面密度を格段に向上せしめる効果が期待されるが、その発電特性に対する影響の詳細は今後の課題である。

IV. 結 言

酸化処理した Ni/YSZ-MA 複合粉末をプラズマ溶射し、SOFC 燃料極作製について種々検討した結果、以下のことを明らかにした。

- (1) Ni/YSZ-MA 複合粉末に対し酸化処理を施すことにより、溶射時の元素分離ならびに組成ずれが抑制され、Ni/YSZ が均質微細分散した SOFC 燃料極組織の作製が可能である。
- (2) 1273 K 水素還元条件下での皮膜導電率の経時変化を測定した結果、体積割合が 50 : 50 で 75 ks MA 粉末を用いた皮膜では保持時間の経過に伴い導電率が徐々に向上し、測定範囲内で最大 90 kS/m の導電率を示した。またその他の皮膜においてもほぼ 30 kS/m 程度の導電率を維持し、特に顕著な経時劣化は認められなかった。
- (3) 皮膜のガス透過係数計測の結果、造粒粉から作製した皮膜に比べ、MA 粉末から作製した皮膜の透過係数はかなり小さな値を示し、溶射条件等の適正化による改善が望まれた。
- (4) Ni/YSZ 皮膜の線膨張係数は Ni の含有量に依存することがわかった。種々の熱履歴に起因する熱応力に耐える皮膜作製には傾斜機能化などの適切な対応が必要である。

文 献

- (1) 大野吉弘, 加賀保男: 溶射技術, **9**(1991), 78.
- (2) E. J. L. Schouler and M. Kleitz: J. Electrochem. Soc., **134**(1987), 1045.
- (3) U. B. Pal and S. C. Singhal: J. Electrochem. Soc., **137**(1990), 2937.
- (4) D. W. Dess, T. D. Claar, T. E. Easler, D. C. Fee and F. C. Mrazek: J. Electrochem. Soc., **134**(1987), 2141.
- (5) 福本昌宏, 恒川浩一, 梅本 実, 岡根 功: 溶射, **29**(1992), 9.
- (6) 文屋 明, 伊藤 務, 斉藤 弘, 下泉 学, 大野吉弘, 加賀保男: 日本溶射協会誌, **26**(1989), 1055.
- (7) 福本昌宏, 山崎隆典, 溝部研悟, 梅本 実, 岡根 功: 溶接学会論文集, **9**(1991), 568.
- (8) Nguen Q. Minh: J. IEE Japan, **109**(1989), 826.

Table 5 Results of gas permeability measurements.

Powder materials used		Permeability of coating ($\text{cm}^4/\text{g}\cdot\text{s}$)
Conv. agglomerated		3.17×10^{-4}
Ni : YSZ 50 : 50	MA72 ks	8.90×10^{-5}
	MA180 ks	4.31×10^{-5}
Ni : YSZ 25 : 75	MA72 ks	10.9×10^{-5}
	MA162 ks	2.63×10^{-5}

Fig. 6 Relation between thermal expansion coefficient and Ni volume fraction.