

# プラズマ溶射の新エネルギー機器への応用

納富 啓\*

Akira NOTOMI

Plasma Spraying for Production Process of Advanced Energy Devices

## 1 はじめに

エネルギーは地球環境と共に近年の最大の課題であり、21世紀に向けて産業界が最も注力しなければならない課題の1つである。エネルギー問題に対する考え方は、政治・経済・社会の情勢など多くの要因によって相違するため、各国の対応も異なっている。しかし、基本的にはエネルギー源の効率的な運用及び環境への影響の極小化といった努力は共通の課題である。

我が国で利用している主なエネルギー源には、石油・石炭・天然ガスなどの化石資源、核エネルギー及び太陽光・水力・地熱・風力などの自然エネルギーがあり、中でも化石資源の利用比率は約80%であり最も重要なエネルギー源となっている<sup>1)</sup>。また、我が国で消費するエネルギーの約37%は発電用であり、上記のエネルギー源の電力への変換技術がその効率的な運用及び環境への影響の極小化といった観点から非常に重要であることが認識できる。この発電に利用されるエネルギー源の中でも化石資源の占める割合は約60%と高く、今後ともこの傾向は続くと考えられる。

化石資源は経済性、効率及び安定性の点からも他のエネルギー源よりも優れており、21世紀においても最も重要なエネルギー源と考えられる。したがって、これを用いるエネルギー機器の効率を高めることとそれによる排出CO<sub>2</sub>量を抑制することが必須となっている。発電用機器についても既存の機種改良とともに新機種の開発を進め社会の要請に応える努力がなされている。

ところで、プラズマ溶射は金属、セラミックスなど広範な材料をコーティングできる手法として広く利用されている。特に近年その技術は材料及び装置の両面にわたって進歩が著しく、応用分野も耐熱・耐摩耗・耐食コーティングから機能性材料のプロセッシングにも応用が広がっている。本稿は以上の観点から、発電用機器の動向を概観しその中

でも高効率でクリーンな新機種と位置付けられている固体電解質型燃料電池 (Solid Oxide Fuel Cell以下SOFC) の開発状況を紹介しますと共にその製造プロセスの中心的な役割を担っているプラズマ溶射の適用状況について概説する。

## 2 エネルギー機器の動向

### 2・1 エネルギー機器の評価と選択

発電を目的としたエネルギー機器は利用するエネルギー源によって大きく分類され、技術的・経済的・政治社会的な観点から評価・選択される。

このような観点から化石資源、核エネルギー及び自然エネルギーを利用したエネルギー機器を見ると、化石資源を利用したエネルギー機器の重要性が再認識できる。つまり核エネルギーは理想的なエネルギー資源であるが、社会的認識が不十分な面と核融合に関する技術的課題などの点から近い将来に飛躍的な進展を示すことは難しい。また、自然エネルギーを利用したエネルギー機器はその無尽蔵な資源性から注目されるが、経済性や立地条件の制約などから利用範囲は限られる。

化石資源は環境性と資源性の観点からはその利用は縮小すべきであるが、技術的、経済的には当面の主要なエネルギー源として利用しなければならない。したがって、化石資源を利用するエネルギー機器には高効率化と利用資源の多様化に関する技術開発が緊急課題である。例えば、ボイラやタービンは高温・高圧化によって効率を向上させたり<sup>2)</sup>、複数の機種を組合せた複合発電システムとすることにより高い効率を実現している。化石資源の中でも埋蔵量が多く将来とも安定供給が見込まれる石炭についても、従来の微粉炭焼きボイラから、さらに効率の高い加圧流動床ボイラや石炭ガス化複合発電などの新しいシステムも開発されている。これらの機器は化石資源を燃焼して熱とし、これを機械エネルギーに変換して発電機から電気エネルギーを得

平成5年9月10日受付 平成5年10月8日受理 (Received on Sep. 10, 1993; Accepted on Oct. 8, 1993) (依頼解説)

\*三菱重工業株長崎研究所主務 (Nagasaki Research & Development Center, Mitsubishi Heavy Industries, Ltd., 5-717-1 Fukahori-cho Nagasaki 851-03)

Key words : plasma spraying; solid oxide fuel cell; new energy device; zirconia; nickel alloy cermet; gas permeability.

るものであり、このような熱機関はカルノー効率に律速されその値には上限がある。

一方、エネルギー変換過程に熱機関を含まず化石資源のもつ化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換する直接発電システムは高い効率が期待され研究開発が非常に盛んである。燃料電池、MHD発電や熱電発電がその主なものであるが、特に燃料電池は実用性も高く近年特に開発が進んでいる。

このように、発電用のエネルギー機器は利用するエネルギー源によって評価が異なるが、我が国は利用するエネルギー源を多様化する立場をとっている。その中で化石資源は非常に重要であり上述のようなエネルギー機器の改良や開発が積極的に進められている。

## 2・2 燃料電池の位置付けと動向

燃料電池は電解質を用いた直接エネルギー変換機器であり、高効率で環境への影響も小さく、エネルギー機器の選択要因である環境性と資源性に適ったものである。したがって、世界各国とも関心が高く、日米欧において積極的に技術開発が進められている。我が国においては、国家プロジェクトならびに民間企業による開発が進んでいる。ただし、現在開発されている燃料電池には大きく3種類あり、それぞれの開発程度は異なっている。

Table 1は現在開発が進められている燃料電池の種類とその概要を示す。りん酸型燃料電池 (Phosphoric Acid Fuel Cell: PAFC) は最も開発が進んでおり、商用化に近い燃料電池である。PAFCは発電効率が他の燃料電池に比較してやや低いため、需用地に近接して設置される分散型電源あるいはホテル、病院などの建物内に設置して電力と温水を供給するコージェネレーションシステムとしての用途が主になると考えられる。溶融炭酸塩型燃料電池 (Molten Carbonate Fuel Cell: MCFC) は発電効率が高く、排ガス温度も高いという特徴があり、タービンと組合せた高効率の発電プラントが期待される。しかし、電解質に溶融塩を用いて

いるため電極材料やその設計・製造技術に未だ課題があり実用化には時間を要すると思われる。固体電解質型燃料電池 (SOFC) は電解質に安定化ジルコニアの固体セラミックスを用いるので、他の燃料電池と比較して耐久性・メンテナンス性が良く、さらに作動温度が高いためボトムギンサイクル設置による高効率化や適用燃料の多種性など多くの特徴を持つ。また、近年のセラミックス技術の進展によりSOFCの開発は加速されており、米国ウェスチングハウス社と三菱重工業(株)ではkW級モジュールの開発に成功しており実用化に近づいている<sup>3)</sup>。

## 3 固体電解質型燃料電池 (SOFC)

### 3・1 SOFCの原理と特徴

Fig. 1はSOFCの原理を示す。電解質に $Y_2O_3$ を添加した安定化 $ZrO_2$ を用いる。YはZrよりも価数が小さいため、結晶内に酸素格子欠陥が生じ、これにより高温で安定化 $ZrO_2$ が酸素イオン導電性を示すこととなる。この固体電解質の両側に電極材料を配置して、それぞれ燃料 ( $H_2$ ,  $CO$ )、空気 ( $O_2$ ) を供給すると酸素分圧差によって起電力が発生する<sup>4)</sup>。例えば、 $H_2$ を燃料とした場合1000Kで約1Vの起電力が得ら

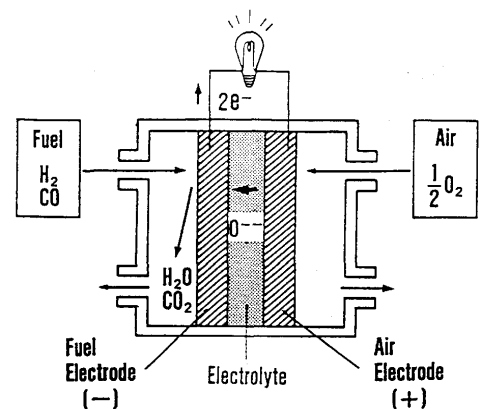


Fig. 1. Principle of SOFC.

Table 1. Outline of some types of fuel cell.

	PAFC	MCFC	SOFC
Electrolyte	Phosphoric acid	Molten carbonate	Solid oxide
Charge carrier	$H^+$	$CO_3^{2-}$	$O^{2-}$
Operating temperature	200°C	600~700°C	1000°C
Fuel	$H_2$	$H_2$ , $CO$ , Hydrocarbon	$H_2$ , $CO$ , Hydrocarbon
Advantages & disadvantages	<ul style="list-style-type: none"> <li><math>H_2</math> is only suitable fuel</li> <li>High overall fuel efficiency in on-site cogeneration application</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>High-grade heat available</li> <li>Direct reforming is feasible</li> <li>Material problems related to life</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>High system efficiency</li> <li>No electrolyte management problem</li> <li>Direct reforming is feasible</li> <li>High temperature presents severe constraints on materials</li> </ul>
Efficiency	40~45%	45~60%	50~60%
Cell material	Carbon	Ni, Stainless steel	Ceramics

れる。回路を閉じると空気極側から酸素がイオンとなって固体電解質を通過して燃料極側へ移動しH<sub>2</sub>Oとなって系外へ排出される。この時両電極で電子の授受が生じ回路に電流が流れる。

SOFCの性能, 効率を大きく左右する要因として内部抵抗による分極特性があげられる。電池に電流を流すと分極現象のため作動電圧Vは起電力よりも過電圧ηだけ低下する。ηは次式で表される。

$$\eta = \eta_a + \eta_c + \eta_r$$

η<sub>a</sub>: 活性化過電圧, η<sub>c</sub>: 濃度過電圧, η<sub>r</sub>: 抵抗過電圧

高温作動型のSOFCでは反応の活性化エネルギーが関わるη<sub>a</sub>は小さい。η<sub>c</sub>は電極における反応物質, 反応生成物の供給, 除去の速度に律速されるものでありSOFCにおいても重要な要因である。η<sub>r</sub>はSOFCの構成要素の電気抵抗に起因するもので最も重要な要因である。SOFCの性能を向上させるためにはこのような過電圧を極力低減することが重要である。そのために電解質の緻密化や電極を含めた抵抗の低減, 電極の多孔質化といった材料プロセス技術が必要である。

このような原理に基づくSOFCは他の熱機関と比較して排ガスが非常にクリーンであることと高効率であるという特徴を持つ。Fig. 2はSOFCの効率を他の熱機関と比較したものであるが, その高い効率は将来のエネルギー機器の中で重要な位置を占めることを示す。

### 3・2 SOFCの構成要素と製造プロセス

Table 2にSOFCの主な構成要素とそれに要求される特性と適用材料の例を示す。固体電解質は他の構成材料と比較して導電率が低いため, その導電率を高くすることと薄膜化による抵抗の低減がSOFCの性能向上に大きな効果がある。固体電解質としては導電性と経済性から現在ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

(Yttria Stabilized Zirconia以下YSZ) が一般的に用いられ, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の添加量は導電率が極大値をとる約8mol%である<sup>9)</sup>。空気極は高温酸化雰囲気中で安定かつ高い導電性が要求されるため, ペロブスカイト系のLa複合酸化物が適用される。現在用いられている空気極材料はLaCoO<sub>3</sub>とLa<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub>

であるが, 前者は導電率は高いが熱膨張率が他の構成材料よりも高い, 後者は導電率は比較的低いが熱膨張率が他の構成材料に近いといった特徴がある。燃料極は還元雰囲気であるため金属材料が適用でき, NiまたはNiとセラミックスを複合化したサーメットが用いられている。インタコネクタは高い導電性が必要であり酸化・還元両雰囲気での安定性が要求される場合はLaCrO<sub>3</sub>系, 酸化の問題が小さい場合は金属系材料が用いられている。支持管はYSZと熱膨張を整合させるためCSZ (Calcium Stabilized Zirconia以下

Table 2. Components of SOFC and required characteristics.

Component	Characteristics	Structure	Materials
Cathode electrode	<ul style="list-style-type: none"> <li>High ionic and electronic conductivity</li> <li>Stable in high temperature oxidizing atmosphere</li> <li>Thermal expansive characteristic matching with other components</li> </ul>	porous	LaCoO <sub>3</sub> LaMnO <sub>3</sub> LaSrMnO <sub>3</sub>
Anode electrode	<ul style="list-style-type: none"> <li>High electronic conductivity</li> <li>Stable in high temperature</li> <li>Thermal expansive characteristic matching with other components</li> </ul>	porous	Ni Ni-ZrO <sub>2</sub> Ni-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Electrolyte	<ul style="list-style-type: none"> <li>High ionic conductivity and high ionic transport number</li> <li>Stable in high temperature</li> <li>No gas permeability</li> </ul>	dense	YSZ
Interconnector	<ul style="list-style-type: none"> <li>High electronic conductivity</li> <li>No gas permeability</li> <li>Stable in high temperature oxidizing and deoxidizing atmosphere</li> </ul>	dense	Ni alloy-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Ni alloy-CSZ LaCrO <sub>3</sub>
Support tube	<ul style="list-style-type: none"> <li>High gas permeability</li> <li>Electric insulation</li> <li>Thermal expansive characteristic matching with other components</li> <li>Low cost</li> </ul>	porous	CSZ

Table 3. Production processes for SOFC components.

Classification	Processes	Components
Coating	Thermal spraying	<ul style="list-style-type: none"> <li>Electrode</li> <li>Electrolyte</li> <li>Interconnector</li> <li>Protective coating</li> </ul>
	CVD	<ul style="list-style-type: none"> <li>Electrolyte</li> <li>Interconnector</li> </ul>
	PVD	<ul style="list-style-type: none"> <li>Electrode</li> <li>Electrolyte</li> </ul>
Forming and sintering	Slurry forming	<ul style="list-style-type: none"> <li>Electrode</li> <li>Electrolyte</li> <li>Interconnector</li> </ul>
	Forming with plasticizer	<ul style="list-style-type: none"> <li>Electrolyte</li> <li>Support tube</li> </ul>
	Press forming	<ul style="list-style-type: none"> <li>Electrolyte</li> <li>Support tube</li> </ul>

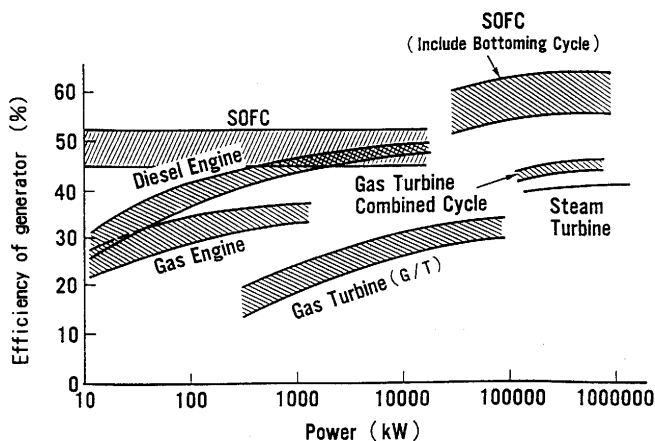


Fig. 2. Efficiency of generators.

CSZ) の多孔質材料が用いられている。

上記のような構成要素の製造法にはTable 3に示す種々の方法が試みられている。三菱重工業(株)は全ての構成要素の成膜に溶射法を採用し、支持管は加圧成形法または可塑性成形法によって製造している。成膜法は機能の創出、経済性及び量産性の観点から選択されるが、Table 3に示す方法に

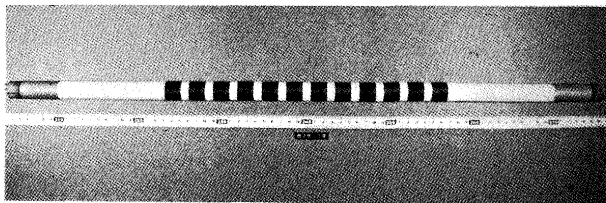


Fig. 3. Appearance of tubular type SOFC.

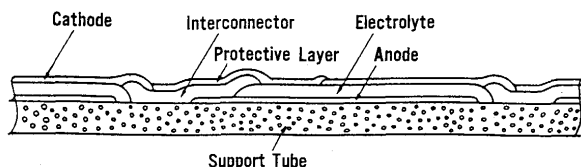


Fig. 4. Schematic illustration of a tubular type SOFC.

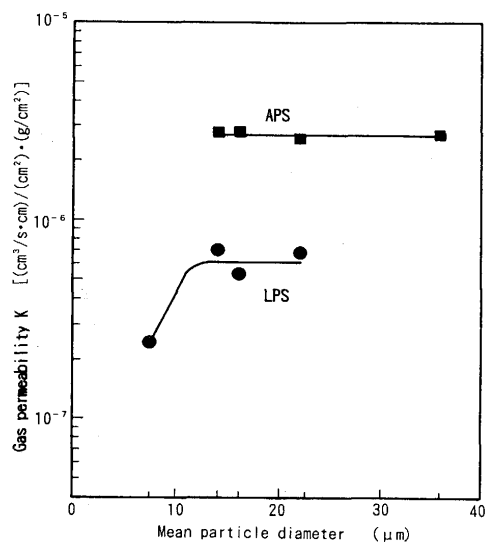


Fig. 5. Effect of particle diameter on gas permeability of YSZ plasma sprayed coating.

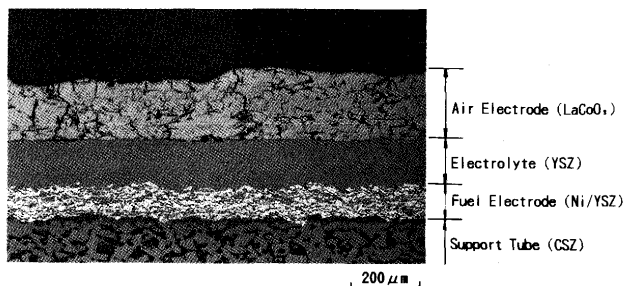


Fig. 6. Microstructure of SOFC formed by plasma spraying.

ついてはそれぞれ一長一短があり明確に評価できる段階ではない。ただし、溶射法は緻密な電解質の成膜には不向きと考えられていたが、近年焼結体に匹敵する緻密膜を実現しておりその実用性が飛躍的に高まった<sup>9)</sup>。

## 4 プラズマ溶射の適用

### 4・1 セルの成膜とその特性

Fig. 3はプラズマ溶射によって製造したSOFCを示す。直径約20mmの支持管の表面に横縞状に複数の素子を形成している(以下これをセルと呼ぶ)。Fig. 4はセルの縦断面の構造を示す。多孔質CSZ支持管の表面に燃料極、電解質、空気極で構成される素子とこれらを直列に接続するインタコネクタのそれぞれの構成膜から成っている。なお、インタコネクタは金属系膜を用いているため、その表面には耐酸化のためのセラミックスの保護膜を形成している。これらの構成膜の中で多孔性を要求される空気極膜はガス炎溶射によって成膜し、特に緻密性を必要とする電解質膜は低圧プラズマ溶射、サーメット膜である燃料極とインタコネクタ及びセラミック保護膜はプラズマ溶射によって成膜している。Fig. 5は電解質であるYSZ膜を低圧プラズマ溶射(以下LPS)と大気中プラズマ溶射(以下APS)によって溶射粒子径を変化させて成膜し、その緻密性をガス透過係数によって比較したものである。LPSによるYSZ膜の緻密性はAPSのそれよりも1桁低い値を示し、溶射粒子径を小さくすることでさらに緻密化する。LPSによるYSZ膜は緻密で強度も高いという利点を有し、セルの成膜には必須のプロセスである。Fig. 6はプラズマ溶射によって成膜した素子部の断面組織の例を示す。

インタコネクタ膜は支持管との熱膨張率を小さくし、運転時のヒートサイクルによって発生する熱応力を低くすることが必要である。従ってインタコネクタ膜には金属とセラミックスの複合皮膜をプラズマ溶射によって形成している。Fig. 7はNi合金とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の混合比と膜の比抵抗の関係を

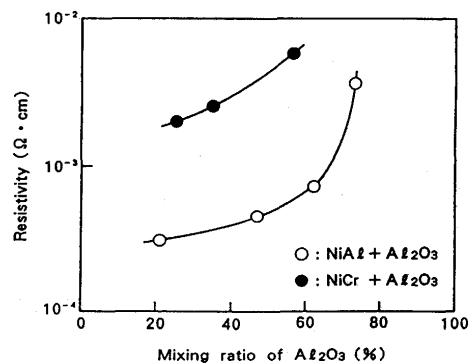


Fig. 7. Effect of mixing ratio of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on resistivity of Ni alloy sprayed coating.

示す。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の混合比が高い場合でも比較的低い比抵抗を示す。複合皮膜の線膨張係数は金属とセラミックスの混合比に直線的に比例するため、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の混合比を制御することにより皮膜の線膨張係数と導電性の両立を図ることが可能である<sup>7)</sup>。成膜速度が速く、適用材料が広範囲であるプラズマ溶射はSOFCの成膜プロセスとして適していると考えられる。

#### 4・2 セルの性能と今後の展開

Fig. 8はプラズマ溶射によって作成したセルの電流-電圧特性を示す<sup>8)</sup>。セルは12個の素子を直列に接続したものである。低圧プラズマ溶射による電解質膜の緻密化やセル構成の改善などにより大幅な性能の向上が得られている。SOFCの性能はこのような無負荷起電力と内部抵抗で決定されるが、実用上は燃料利用率及び発電効率でその性能を評価することが必要である。さらに改良を進めたセルでは燃料利用率は最大87.1%、発電効率も38%と非常に高い値が得られた<sup>9)</sup>。Fig. 9はこのセルを48本組んだ1kWモジュールの構造を示す。モジュールは大きく分けて燃料の供給・排出室、発電室、空気予熱器の3つから構成されている。セルは燃料排出室の下部管板から吊下げ構造とし、熱伸びに対する拘束をなくす。燃料は燃料供給室からそれぞれの円筒型セルに分配され、発電反応によって生成した水蒸気及び未利用の燃料は燃料排出室から系外へ放出する。一方、空気は空気予熱器で加熱されて反応室内に供給する。未利用

の空気は空気排出管を通り空気予熱器で熱回収された後系外へ放出する。このように燃料系と空気系はそれぞれ独立しており、排出ガスを自由に利用または取扱うことが可能である。従って、複合システムや排出ガスの処理といった観点からも優れた構造である。このモジュールで最大出力1.3kW、定格出力1.2kWと所定の性能が得られ、長時間の発電試験における性能変化も少ないことを確認している。

このようにプラズマ溶射を適用した円筒型SOFCはその性能が実用域に達するものであり、モジュールの実証もなされた。今後は大型モジュールの開発のために、セルの性能向上とともに耐久性の実証やセルの製造の高効率化や低コスト化といった実用化のための具体的課題にも取り組む必要がある。そのために溶射材料及び溶射プロセスの技術を向上させる必要がある。両者の技術は相互に深く係わっているため、多方面の科学・技術の融合が重要と考えられる。現在の産業は高度の技術の要求により広範な技術の展開がなされており、プラズマ溶射技術の高度化についても他の技術分野と同様に今後急速な進歩がみられると期待できる。

## 5 おわりに

エネルギーや環境の問題に対して、エネルギー機器の切り替えは非常に重要である。特に高効率で環境への影響が小さい新機種の開発は急務で、中でもSOFCは重要な位置付けとなっている。プラズマ溶射はこのSOFCの製造プロセス技術として重要な役割を担うことが明らかとなってきた。

プラズマ溶射はその技術の進展と共に各分野への応用が進められてきたが、エネルギー機器の分野においてもプラズマ溶射の適用の成否が在来機種及び新機種を問わずその性能や品質の向上の鍵となる場合が多くなっている。このようにプラズマ溶射は大きな可能性を持つ技術であるが、科学・技術的観点に立った技術の体系化に関しては未だ不十分な点がある。しかし近年の多方面の技術の融合・再編はプラズマ溶射の技術的体系化を加速するものと期待され、エネルギー機器への応用も高度化して行くものと思われる。

### 文 献

- 1) 平田 賢：エネルギーと未来社会 (エネルギー資源研究会編)，(1990)，[省エネルギーセンター]
- 2) 関矢英士：日本機械学会誌，95，878 (1992)，p.67
- 3) 長田 勇，金子祥三，内田 聡，久留長生，納富 啓，西川昭治：第3回動力・エネルギー技術シンポジウム，(1992)，[日本機械学会]
- 4) 例えば高橋武彦：燃料電池，(1984)，p.32 [共立出版]
- 5) T.Tannenberger：Proc. J. Int. Etude Piles Combust，(1965)，p.19
- 6) 納富 啓，村上信明，久留長生，笹井徹一：第1回SOFC研究発表会予稿集，(1992)，p.139
- 7) 納富 啓：溶射皮膜の性質，プラズマ応用技術シンポジウム，(1990)，[未踏科学技術協会]
- 8) 皆沢勝司，戸田浩道，金子祥三，村上信明，納富 啓：三菱重工技報，28 (1991) 1，p.46

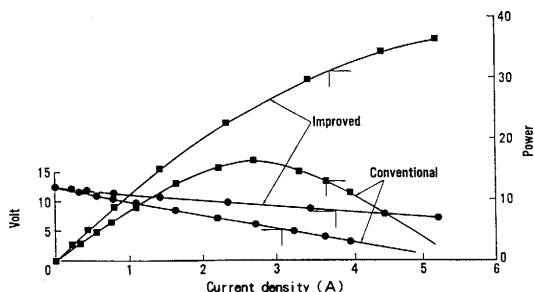


Fig. 8. I-V characteristics example of tubular SOFC produced by plasma spraying.

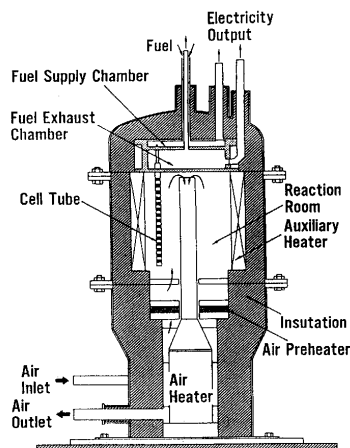


Fig. 9. Construction on 1kW SOFC module.