高温固体電解質型燃料電池の一貫作成を目指した ハイブリッドプラズマ溶射法開発

浜谷 秀樹* 熊岡 尚**
八幡 稔文** 吉田 豊信***

J. Japan Inst. Metals, Vol. 55, No. 11 (1991), pp. 1240-1248

An Integrated Fabrication Process for Solid Oxide Fuel Cells Using Hybrid Plasma Spraying

Hideki Hamatani*, Hisashi Kumaoka**,
Toshifumi Yahata** and Toyonobu Yoshida***

This study was aimed at developing integrated fabrication process for solid oxide cells (SOFC) with radio-frequency plasma spraying (RFPS) and/or hybrid plasma spraying (HYPS). Fundamental studies concerning particle velocity and deformation of $\text{ZrO}_2\text{-12 wt\%Y}_2\text{O}_3$ (YSZ) showed that even the lower particle velocities in RFPS (20 m/s) and HYPS (40-70 m/s) compared with the case in direct current plasma spraying (~ 200 m/s), were found to be sufficient for the deformation of impinging molten YSZ particles on the substrate. RFPS, however, imposed a severe limitation on the substrate position because it led to short flying distance of molten particles. In this respect, HYPS was considered to be superior than RFPS. Actually, using $75\ \mu\text{m}$ YSZ powder, HYPS made it possible to get not only dense YSZ coating with the relative density higher than 98% but also good gas permeability lower than $5.7 \times 10^{-7}\ \text{cm}^4/\text{g}\cdot\text{s}$ ($2500\ \text{mmHg}\cdot\text{s}$). Moreover, porous NiO and chemical stable LaCoO_3 as electrodes could be prepared by Ar-O_2 HYPS. Though the cell performance had not been investigated yet, these experimental results have proved that HYPS must be a strong candidate to open new aspects of the production process for SOFC, especially, from economical and engineering points of view.

(Received March 22, 1991)

Keywords: radio-frequency plasma, hybrid plasma, plasma spraying, yttria stabilized zirconia, perovskite, solid oxide fuel cell

I. 序 論

過酷な使用条件下での信頼性・安全性確保の観点から、材料開発の中でコーティング技術に寄せられる期待は大きい。昨今の研究成果を眺めてもセラミックスに対する評価は高まり、金属との接合による新素材開発も注目を浴びるようになってきており、この分野からのコーティング技術へのニーズも高まってきた。しかしセラミックスは金属と比較して脆性面に問題があり、構造材としてではなく、機能材としての利用の工業化が先行している。特にコーティング技術の開発が精力的に行われており、CVD法・PVD法・溶射法などは代表的な技術といえよう。

なかでも溶射法は他の手法と比較して堆積速度が 10^{-2}

mm/sと数桁速く、また原料の歩留の点でも有利性を示している。更に基板の形状や種類における制約も少ないため、発電機、ディーゼルエンジンの耐熱性向上、ボイラー等の耐熱、耐腐食、耐摩耗性の向上および補修作業の軽減、また航空機用ジェットエンジンにおける耐摩耗性向上などを目的とし、熱機関を中心に広く応用されている。この場合、皮膜に形成される多数の空孔・亀裂はそれ程悪影響を及ぼさないため、通常の直流(DC)プラズマ溶射法により形成された皮膜でも十分な成果をあげている。

新たな応用分野としては、高温固体電解質型燃料電池(SOFC)への適用が挙げられる。SOFCは電解質・空気極・燃料極の三層構造(Fig. 1)から構成されている。電解質は内部抵抗低減のため緻密化を、一方、電極は反応効率向上のため多孔質化を要求している。円筒型、平板型など数

* 東京大学大学院生，現在：新日本製鉄(株)中央研究本部第二技術研究所(Graduate Student, The University of Tokyo, Tokyo. Present address: R & D Laboratories-II, Nippon Steel Corporation, Sagamihara)

** 東京大学大学院生(Graduate Student, The University of Tokyo, Tokyo)

*** 東京大学工学部金属工学科(Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, The University of Tokyo, Tokyo)

Fig. 1 Schematic diagram of SOFC.

種類の形状が考案されてきたが、その中でも円筒型形状のものが高い効率・大面積化が可能なることから現在開発が最も精力的に進められている。円筒基板使用に際してもプラズマ溶射法は先述の理由から最も有効手法の一つであると考えられるが、電解質材料である Y_2O_3 安定化 ZrO_2 (YSZ) の緻密皮膜形成や空気極材料であるランタン系ペロブスカイト型酸化物の安定皮膜形成に DC プラズマ溶射法を用いることは極めて困難である。すなわち DC プラズマは容積も小さく ($\phi 5\text{ mm} \times 100\text{ mm}$)、プラズマ内で極めて急激な温度勾配 (10^6 K/m)・速度勾配 (10^4 m/s/m) を示すため、供給した原料粉末の均一かつ十分な溶解は原理的に不可能である。そのため多孔質な皮膜が形成されることとなる。しかしながら、本研究で開発した高周波 (RF) プラズマ溶射法はこの問題点を克服したプロセスとなっており、実用金属の $Ni\text{-}Mo$ やセラミックスの Al_2O_3 の緻密皮膜形成も可能としている⁽¹⁾⁽²⁾。また無電極放電のために自由な雰囲気制御も行えるのが利点となっている。更に同プロセスは DC プラズマ溶射法と比較して大粒径粒子を使用するため接合に関しても有利性を示し、接合強度の向上も確認されている⁽²⁾⁽³⁾。しかし、 ZrO_2 系セラミックスは高融点・高放射率物質であるため、RF プラズマの持つ低流速性により、条件によっては熔融粒子が基板到達前に凝固してしまう場合もあることが現在までの研究で明らかとなった⁽⁴⁾。この問題点を克服するため RF プラズマに DC プラズマを重ねさせたハイブリッド (HY) プラズマ溶射法を開発することが重要となってきた。HY プラズマ溶射法は RF プラズマ溶射法の利点に加え、飛行粒子の速度をある程度制御できるという利点も併せ持つ。本手法を用いることにより、溶射において最も困難であると考えられる ZrO_2 系の緻密皮膜形成を可能とするならば、液相を含有するかなりの材料の膜質も自由に制御形成できることとなり、溶射法の新しい応用分野拡大に大きな意義を持つことになる。また、雰囲気制御が特に重要であるペロブスカイト型酸化物のように、高温で化学的に不安定な物質の溶射による安定な皮膜形成も可能となる。

本研究では、以上の問題点を背景に RF および HY プラズマ溶射法を用い、 ZrO_2 を代表として高融点物質皮膜の緻密皮膜形成、および $LaCoO_3$ を代表として高温で化学的に不安定な物質の安定皮膜形成に関する検討を行った。更に SOFC の本法による一貫製造に関する可能性についても検討を行った。

II. 溶射実験・結果

1. 実験装置・方法

実験装置は RF および DC 電源、プラズマトーチ、チャンパー、粉体供給装置、およびガス系からなっている。主に実験に用いた HY プラズマトーチ (Fig. 2) は RF プラズマ発生用の 3 巻コイル、水冷した 2 重石英管、回転・半径方向への Ar , H_2 (O_2) ガス供給管からなる RF プラズマ発生部と、 Ar をキャリアガスとした粉体導入系を備えた従来の DC ガンから構成されている。RF プラズマ発生用電源は 4 MHz ・最大プレート入力値 50 kW であり、DC プラズマ用電源は最大入力 30 kW で、最大電流値は 500 A である。溶射粉末は DC ガンの装入角度 45° のノズルから供給する。以後基板位置 (L) はトーチ出口と基板間の距離で示す。

飛行粒子速度はチャンパー前扉の $75\text{ cm} \times 28\text{ cm}$ の窓から流しカメラ写真撮影法により測定した。Fig. 3 は今回実験に主に用いた装置図を示す。基板には SUS304 平板および CSZ (Calcium Stabilized Zirconia) 円筒管を用いた。基板ホルダーとしてはプラズマ直下での回転型、各種セン

Fig. 2 Schematic diagram of hybrid plasma torch.

Fig. 3 Schematic diagram of the experimental apparatus.

Fig. 3 Schematic diagram of the experimental apparatus.

サー測定が可能なスリコギ運動型、円筒基板用回転型の3種が装備されている。基板ホルダーは水冷されており、回転数・基板位置は可変であり、かつプラズマから基板への熱影響軽減、堆積領域制御のためのシャッターを設置している。またプラズマ尾炎部と基板間にガスを供給することにより、熱影響、粒子熔融状態、雰囲気制御をも可能とした。粒子変形度試験から粒子の熱履歴を検討し、得られた皮膜の膜質評価はSEM観察、アルキメデス法による密度測定、XRD分析、LECO分析により行った。

なお使用した原料粉は ZrO_2 -12 wt% Y_2O_3 (公称)の熔融粉碎粉を37~105 μm の範囲で3種類に分級したもの、市販の40~100 μm の NiO および25~88 μm の LaCoO_3 で、後者の2つは数 μm の粒子から成る凝集粉である。

2. 実験結果

(1) 粒子の速度測定および変形度試験

RFおよびHYプラズマ溶射法での粒子速度を評価するため高速流しカメラ写真測定法により $L=100\text{ mm}$ における飛行粒子の速度測定を行った。ここでは測定結果の平均値を各実験条件の粒子速度と定義した。RFプラズマ溶射法における粒子速度は、粒径依存性をほとんど示さずFig. 4のように約20 m/sとほぼ一定となった。これに対しHY溶射法ではDC入力の影響を受け45~70 m/sの間で粒速が変化した(Fig. 5)。このような、Hybrid化による粒子速度制御範囲の拡大は、本法のさらに広い応用範囲の拡大を示唆するものである。

変形度試験はプラズマ尾炎部で基板を1回転させる間に溶射される粒子の変形度をSEM観察することにより測定したものである⁽¹⁾⁽²⁾。ここで出発粉体の直径を d 、変形後の直径を D としこの比 D/d を変形度と定義した。平均粒径75 μm のYSZの変形度と各値に関するSEM像の関係をFig. 6に表す。粒子が飛行中に蒸発し基板到達時にはすでに凝固している場合は $D/d < 1$ 。粒子がほとんど溶融していないか、または蒸発温度には達しないが基板衝突時にはすでに凝固している場合は $D/d = 1$ 。粒子はある程

Fig. 4 Particle velocity for the case of RF plasma spraying.

Fig. 5 The effect of DC input power on the particle velocity.

度高温に達するが十分な変形が得られる温度に達しない場合は $D/d=2$ となり、熔融温度が高く十分な変形が得られる場合は $D/d=3$ となる。しかし $D/d=4$ の時は熔融温度が高すぎ、基板衝突時に飛沫が生じるため、膜質劣化を引き起こすものと考えられる。つまりYSZの高密度均質皮膜の最適の D/d の値はおおよそ3であることが判明した。

RFプラズマとHYプラズマ溶射法による D/d 測定結果をFig. 7に示す。 D/d はHYプラズマ溶射法のほうがRFプラズマ溶射よりも1程度大きく、溶射に適した2.5~3になっており、基板位置の影響が小さいことが特

Fig. 6 The relation between the value of (D/d) and deformation patterns.

微的である。これはHY化に伴う粒子速度上昇の結果、粒子温度が高く、十分溶融した状態で基板に到達できるためと考えられる。

(2) 溶射皮膜形成

(a) RF プラズマ溶射法による YSZ 皮膜形成

プラズマ作動ガスとして Ar-O₂ 混合ガスを使用した

Fig. 7 The effect of spraying distance on the deformation parameter (D/d) for the cases of RF and hybrid plasma spraying.

RF、プラズマ溶射法での RF 入力をパラメーターとした溶射皮膜の断面 SEM 写真を Fig. 8 に示す。36 kW では入力が低過ぎるため粒子加熱効率が悪く、溶融状態で基体に衝突する粒子数が少ないため、形成した皮膜の膜厚が他の入力と比較して極めて低下していることが分かる。また入力を増加させた場合、本実験では膜質が良好となること

Fig. 8 SEM photographs of the cross section of YSZ coatings deposited by Ar-O₂ RF plasma spraying, with different input power.

(a) 50 kW, (b) 46 kW, (c) 40 kW, (d) 36 kW.

Fig. 9 Solidification step for the cases of Al_2O_3 and ZrO_2 .

を示している。一方、プラズマ作動ガスに Ar-O_2 系より熱伝導の高い Ar-H_2 混合ガスを用いた場合の最高密度は 95% 程度の値を与えた。Fig. 9 に Al_2O_3 および ZrO_2 粒子の冷却過程の熱の放散を伝導および放射のみによると仮定した場合の沸点から凝固完了までの温度変化の計算結果⁽⁵⁾を示す。 Al_2O_3 と比較して ZrO_2 の凝固に要する時間が極端に短いことが認められる。RF プラズマ溶射ではガスの低流速性から粒子速度は高々 20 m/s と低く、凝固完了後基板に到達する可能性が高い。つまり、本装置レベルの RF 入力ではプラズマの低流速性が YSZ のような高融点・高放射率物質の場合、粒子が基板到達前に一部凝固が開始してしまい、緻密化への障害となることが判明した。

(b) HY プラズマ溶射法による YSZ 皮膜形成

Fig. 10 は各粒径毎の RF プラズマおよび HY プラズマ溶射法による密度測定結果である。実験条件を Table 1 に示す。図中アーク溶解して作製した試料の密度を BULK 値として表記し、密度 100% とした。RF プラズマ溶射法では、大粒径粒子 (88~105 μm) の場合溶融が不十分であるため、また小粒径粒子 (37~55 μm) の場合は蒸発が激しくなることおよび粒径減少に伴い凝固時間が短縮され、基板到達前に粒子が凝固してしまうため密度が低下する。一方、HY プラズマ溶射法では全粒径において密度が高く、粒径依存性が低いことが特徴となっている。この原因としては小粒径では粒子速度上昇により過加熱が抑制され、一方大粒径では Hybrid 化により総入力が上がり十分な溶融が達成されたものと考えられる。更に如何なる大きさの粒径をもつ粉末を使用しても、速度上昇に伴い変形度試験

Fig. 10 The effect of YSZ powder size (d) on the coating density for the cases of RF and hybrid plasma spraying.

Table 1 Experimental conditions (ZrO_2).

(1) Gas flow rate	
DC jet	$1.67 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}(\text{Ar})$
RF radial sheath gas	$5.00 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}(\text{Ar})$
RF tangential sheath gas	$5.00 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}(\text{Ar})$
	$1.67 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}(\text{H}_2)$
Carrier gas	$1.67 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}(\text{Ar})$
(2) Powder condition	
Feeding rate	$6.67 \times 10^{-2} \text{ g/s}$
Feeding time	120 s
Powder size	37-53, 68-83, 88-105 μm
(3) RF plate power	30-50 kW
(4) DC power	5-10 kW

結果と同様に十分溶融した状態での基板到達が達成されたと考えられる。Fig. 11 は基板位置による断面形状変化の SEM 写真を示す。緻密な YSZ 皮膜が基板位置に関係なく形成可能なことも判明した。緻密性を数値化すると、最適条件下で密度 98% 以上、ガス透過率 $5.7 \times 10^{-7} \text{ cm}^4/\text{g} \cdot \text{s}(2000 \sim 3000 \text{ mmHgH}_2\text{O})$ となり、これらの値は直流プラズマ溶射法と比較して、密度は数%, ガス透過率は一桁以上を示し良好な皮膜が形成されることを意味している⁽⁶⁾。

他方、酸素欠損について LECO による溶射直後および熱処理後の酸素定量分析を行ったが、Fig. 12 に示すように 3% 以下の酸素欠損が Ar-H_2 のプラズマ作動ガスの場合認められるが、1200°C 以上の熱処理によって酸素欠損は消滅した。また、プラズマ作動ガスに Ar-O_2 系を用いる場合、酸素欠損の無い皮膜が得られることも確認された。

(3) LaCoO_3 多孔質皮膜形成

SOFC の空気極材として現在有力視されている、

Fig. 11 SEM photographs of the cross section of YSZ coatings sprayed at different substrate positions.

Fig. 12 The effects of thermal treatment temperature on the oxygen content of coatings.

LaMO₃系のペロブスカイト型酸化物のHYプラズマ溶射を検討した。今回はこれらの物質の中で導伝率の最も高いLaCoO₃を用いた。LaCoO₃をAr-O₂およびAr-H₂プラズマの還元雰囲気中で溶射した場合の溶射皮膜、および電池の作動温度1000℃で大気中1時間熱処理後のXRD分析結果をFig. 13に示す。また実験条件をTable 2に示す。

Table 2 Experimental conditions (LaCoO₃).

(1) Gas flow rate	
DC jet	: $1.67 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}(\text{Ar})$
RF radial sheath gas	: $5.00 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}(\text{Ar})$
RF tangential sheath gas	: $5.00 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}(\text{Ar})$
	: $1.67 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}(\text{O}_2)$
Carrier gas	: $1.67 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}(\text{Ar})$
(2) Powder condition	
Feeding rate	: $2.50 \times 10^{-2} \text{ g/s}$
Feeding time	: 600 s
Powder size	: 25-88 μm
(3) RF plate power	
	: 30-50 kW
(4) DC power	
	: 5-10 kW

Fig. 13 XRD patterns of LaCoO₃.

(a) initial powder, (b) coatings sprayed by Ar-O₂ hybrid plasma spraying, (c) coatings sprayed by Ar-H₂ hybrid plasma spraying. (annealing condition: 1000℃ × 1 h in air)

Fig. 14 The effect of total input power and oxygen partial pressure on XRD patterns of sprayed LaCoO_3 coatings.

Ar-H_2 の還元雰囲気溶射では皮膜に La_2O_3 の存在が認められた。熱処理後でも $\text{LaCoO}_3 \cdot \text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10} \cdot \text{La}_2\text{O}_3$ 混晶になっており La_2O_3 の残留が確認された。 La_2O_3 は高温水素雰囲気下で水素化合物を生成し、潮解性を呈するため、SOFC の電極劣化をもたらす。一方 Ar-O_2 プラズマの酸化雰囲気中で皮膜を形成した場合、溶射条件によっては、熱処理により出発粉体と等しい結晶構造に回復する。Fig. 14 に総入力および冷却用酸素流量を制御した溶射皮膜の XRD 分析結果を示す。図から La_2O_3 の混入を低減させる条件は、プラズマからの熱伝達を減少させ、酸素分圧を高めるものであることが分かる。

これらの結果の解釈として、高温領域で酸素分圧を変化させた場合、Fig. 15 の La-Co-O 系の自由エネルギー図に示すように LaCoO_3 は $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10} \rightarrow \text{La}_2\text{CoO}_4 \rightarrow \text{La}_2\text{O}_3$ に分解する。溶射法が液相を利用するプロセスであるため粒子温度を一旦融点 (2500 K) 以上に加熱する必要がある、 La_2CoO_4 までの分解は避けられない。更に溶射法では粒子の凝固速度が 10^4 K/s 以上の急凝固プロセスであることを考慮すると高温安定相が形成されることもある程度避けられない。しかしながら La_2O_3 までの分解および CoO の Co への還元は酸素分圧を制御することにより可能であると考えられる。実際本研究において酸素分圧を高めることにより La_2O_3 までの分解は抑止可能となった。この 2 つの反応によって生成する Co と先の CoO の蒸気圧を比較した場合、 Co の蒸気圧は CoO と比較して 1 桁～2 桁高く La_2CoO_3 の融点近傍では 10 Torr 以上になり、酸素分圧が低い場合には Co 原子が蒸発し皮膜内の La と Co のモル比の変化が生じる。このように Co が減少したことにより、 Ar-H_2 系溶射膜では熱処理後の膜内にも La_2O_3 が残留したものと考えられる。DC プラズマ溶射法ではプラズマ内部の酸素分圧制御は極めて困難であると考えられ、

Fig. 15 Ellingham diagram of La-Co-O system.

今後更に検討の余地はあるが、高温で化学的に分解しやすい酸化物の溶射において通常の直流プラズマ溶射法に対して、高酸素分圧下での溶射が可能な RF および HY プラズマ溶射法の利点を示された。

(4) SOFC の一貫作成

最後に SOFC の一貫作成に必要なとされる溶射法が多層コーティングへの適応について検討した。多層コーティングは電池の構造に合わせ、多孔質 CSZ 円筒基板上に

Fig. 16 SEM photographs of the cross section of NiO coatings deposited by hybrid plasma spraying at the substrate position, 140 mm.

(a) without gas cooling. (b) with gas cooling.

NiO→YSZ→LaCoO₃の順で行った。先述の通りNiOとLaCoO₃には多孔質化が、またYSZには緻密化が要求されている。Fig. 16は溶射中基板上への粒子冷却ガスの影響を示したNiOの断面形状SEM写真である。冷却ガス噴射により多孔質化が顕著に認められた。次に先の実験から得られたYSZとLaCoO₃の最適条件で順次溶射を行った。Fig. 17はHYプラズマ溶射法で連続溶射した上記三層の断面SEM写真およびEDX分析によるX線マップで

ある。この写真からNiO層の多孔性が崩れていることが分かる。これは、YSZの皮膜堆積時のプラズマ作動ガスにAr-H₂を用いたためNiOが低融点のNiに還元し溶融したためである。しかし、YSZ溶射におけるプラズマ作動ガスにAr-O₂を用い、NiOの還元抑制や基板の高速移動による局所加熱抑制などによりこの問題点は解決できると考えられる。また、YSZとLaCoO₃の界面に割れが確認され、多層溶射における界面制御は今後の課題として残さ

Fig. 17 The cross sectional SEM and X-ray images of La, Zr, Ni of the triple-layered coating deposited by hybrid plasma spraying on a porous ZrO₂ substrate.

れた。

Ⅲ. 考 察

一般に溶射における膜質は以下の指針により制御可能となる。①入力、粒径、粒子速度、粉体供給量を変化させ、プラズマを通過する粒子 1 個当りに伝達されるエネルギーを制御する。②粒子速度、プラズマ高温領域通過後の空間冷却能を変化させ、冷却過程を制御する。の 2 点である。当然その前提としては各粒子の“均一な熱履歴”が極めて重要な因子であるが、序論で述べたように均一加熱は RF および HY プラズマ溶射法の DC プラズマ溶射法に比する大きな利点である。

粒子速度測定結果から、YSZ 粒子のプラズマ尾炎部の冷却空間通過時間は HY プラズマ溶射では約 1~2 ms, RF プラズマ溶射では約 5 ms と算定できる。一方飛行粒子(100 μm)がおもに放射により冷却すると仮定すると沸点近傍($T=4000\text{ K}$)から融点凝固開始までの時間は約 5 ms である。つまり両手法による粒子変形度、皮膜密度の差は、HY プラズマの導入により、粒子速度が上がり凝固完了前に基板到達が可能となったこと、および DC 入力増加に伴い総入力が増加し、粒子の十分な溶融が達成され、基板位置や粒径の依存性が低下したことに起因すると考えられる。すなわち、HY プラズマ溶射は DC 入力を変えることにより粉体の初期速度制御をある程度可能とし、RF プラズマと DC プラズマ入力のバランスおよび総入力を調整することにより膜質コントロールを可能とする新しい溶射プロセス技術であると言える。溶射法において緻密皮膜形成が最も困難とされている YSZ で相対密度 98% の値を示したことは、本手法で液相を持つほとんどの物質の膜質制御が可能であることを意味する。

Ar- H_2 雰囲気中で形成した YSZ 皮膜は灰色から黒色を呈しており、分析からも酸素欠損を認めた。SOFC への適用に際する影響としては酸化雰囲気での膜内応力分布変化による割れや電気的特性変化をもたらす可能性がある。しかし、Ar- O_2 および Ar- H_2 プラズマ雰囲気中で得られた YSZ 皮膜の XRD 分析結果から導出した格子定数に特に差異は認められず、上記酸素欠損に起因する応力的問題は殆どないと考えられる。仮に電気的特性と併せて、Ar- H_2 雰囲気が問題となったとしても Ar- O_2 系の導入によりこの点を解決することは容易であると結論づけられる。

HY プラズマ溶射法は粒子速度の独立制御が可能であることが RF プラズマ溶射法と比較しての利点であるが、装置的に複雑となるため RF プラズマ溶射法の適用可能な場合にはより実用的である。しかしながら実験室レベルの RF 入力では上述のように粒子の低速性から YSZ の緻密化は不可能であった。RF プラズマ溶射法で YSZ の緻密皮膜形成を達成するには更に高出力 RF 酸素プラズマでの

溶射または粒子速度の高速化のため減圧下での溶射を適用することによって可能となると考えられる。

LaCoO₃ は高温で分解し易く、プラズマ溶射法にとって、高温領域で化学的に不安定な物質の皮膜形成の例として代表的な材料であると言える。DC プラズマ溶射法においてはこの物質の皮膜形成の報告例は少なく、国内では電子総合研究所が CoO を添加して皮膜形成に成功しているが、完全な LaCoO₃ でないため導伝率が 70~80% 程度に低下すると言われている。このような物質を安定に堆積させることが可能となれば、溶射法の新しい応用範囲が見いだせることになる。SOFC の空気電極としては La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ が最有力で研究段階であるが本法による雰囲気制御により皮膜の安定化は容易であると考えられる。更に SOFC としては多層皮膜コーティングの界面強度を改善するためには膜質に傾斜をつけることや新たな物質探索が必要と考えられる。

Ⅳ. 結 論

(1) HY プラズマ溶射法では RF プラズマ溶射法と比較して、粒子速度は 2~3.5 倍上昇した。この粒子速度を制御することにより従来の DC プラズマ溶射法では不可能であった YSZ の緻密皮膜(相対密度 98%)が形成された。

(2) 酸素分圧および総入力を制御し、熱処理を施すことにより DC プラズマ溶射法では極めて困難であると考えられる LaCoO₃ 安定皮膜形成が本手法により可能であることが判明した。

(3) 技術的問題点は残すものの上記 SOFC の一貫作例によりプラズマ溶射法の高機能性材料・傾斜材料等の新たな応用分野への適用の可能性が示された。

本研究の粒子速度計測におきまして、東京大学工学部総合試験所高速度カメラ室の津野隆夫助手、中村美雄技官にご協力いただきました。また、本研究の一部は科学研究費エネルギー重点領域研究(課題番号 02203211)の補助を受けました。ここに記して感謝いたします。

文 献

- (1) 竹内 順, 岡田知久, 吉田豊信, 明石和夫: 日本金属学会誌, **52**(1988), 711.
- (2) T. Okada, H. Hamatani and T. Yoshida: J. Amer. Ceram. Soc., **72**(1989), 2111.
- (3) S. D. Savkar and P. A. Siemer: Proc. Workshop on Indual Plasma Applications, Pugnuchiuso, Italy, (1989), 80.
- (4) H. Hamatani, T. Okada and T. Yoshida: Proc 9th. ISPC, Pugnuchiuso, Italy, (1989), 1527.
- (5) 浜谷秀樹: 修士論文, 東京大学, (1990).
- (6) H. Arai: Proc. Int. Symp. on Solid Oxide Fuel Cells, Science House Co., Ltd., Tokyo, (1989), 12.