

平成26年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「燃料電池電解質膜への適用のための
微粒子溶射による緻密セラミックス膜製造技術の開発」

研究開発成果等報告書

平成27年3月

委託者 近畿経済産業局

委託先 公益財団法人 新産業創造研究機構

目 次

	頁
第1章 研究開発の概要	
1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標	1
1-2 研究体制	2
1-3 成果概要	7
1-4 当該プロジェクトの連絡窓口	8
第2章 本論	
2-1 微粒子プラズマ溶射装置の開発	9
2-2 ランタンシリケート電解質膜の開発	14
2-3 溶射膜中の気孔やクラックの三次元形状測定方法の開発	17
第3章 全体総括	20

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

(1) 研究の背景・目的

クリーンで高効率なエネルギー変換システムである固体酸化物形燃料電池（以下、「SOFC」という。）への期待が高まっている。SOFCは家庭用燃料電池エネファーム（タイプS）として既に製品化されているが、耐久性の向上（セル寿命10年以上が目標）やコスト削減（1/3程度が目標）が課題として残っている。SOFCの運転温度750~1,000°Cを600°Cの中温度域に下げることがこの課題の解決に有効であり、中温度域で高いイオン伝導度を示す材料と薄膜化技術の開発が進められている。

本研究では、中温度域で高い酸化物イオン伝導性をもつアパタイト型ランタンシリケートを電解質として用い、膜厚20 μm 程度のガス透過のない緻密膜を作製することにより、中温度域での運転でも高い発電出力を示すSOFCの実現を目指した。また、既存製品に使用されているスカンジウムなどの希少金属の使用を避けることにより、将来のSOFC量産化にも対応できる。

緻密な電解質膜を作製するために、本研究では微粒子を原料とするプラズマ溶射技術を検討した。微粒子原料の供給方法を検討し、プラズマ中での完全熔融により緻密セラミックス膜を製造できる微粒子溶射装置を開発した。また、得られた溶射膜の緻密性や膜中の欠陥の三次元構造を明らかにするために、X線CTスキャナーやFIB（収束イオンビーム）-SEMによる膜の評価手法についても検討した。

(2) 研究計画全体概要・目標

①微粒子プラズマ溶射装置の開発

一般的なプラズマ溶射装置によるセラミックス溶射では、粒径が数十 μm の原料粒子を用いるため、粒の中心の未熔融部分が核となって溶射膜中に欠陥（気孔やクラック）を生じやすい。これに対してミクロンオーダーの微粒子原料を用いると構造が微細になり、微粒子原料がプラズマ中で完全熔融するため欠陥の少ない緻密な溶射膜が得られる。しかし、微粒子原料はフィーダーや搬送ホース内で閉塞しやすく、プラズマ中に安定に供給することが難しい。

本研究では、粒径1.2~3 μm のアルミナ微粒子を原料として用い、プラズマ中に供給して高出力の三電極溶射ガンで完全熔融し、緻密膜を形成する装置の開発を行った。微粒子の供給方法としては、テーブル式の搬送装置を用いて微粒子をそのまま供給する方法と微粒子と樹脂の複合体のワイヤーを作製しワイヤー供給装置でプラズマに搬送する方法を検討した。これらの方法によりアルミナ微粒子をプラズマ中で完全熔融し、気孔率5%未満で貫通気孔のない緻密な薄膜の作製を目標とした。

②ランタンシリケート電解質膜の開発

微粒子プラズマ溶射装置を用い、薄くて緻密な中温作動SOFC用ランタンシリケート電解質膜を作製した。まず、微粒子溶射を行うためのランタンシリケート微粒子原料の作製および供給方

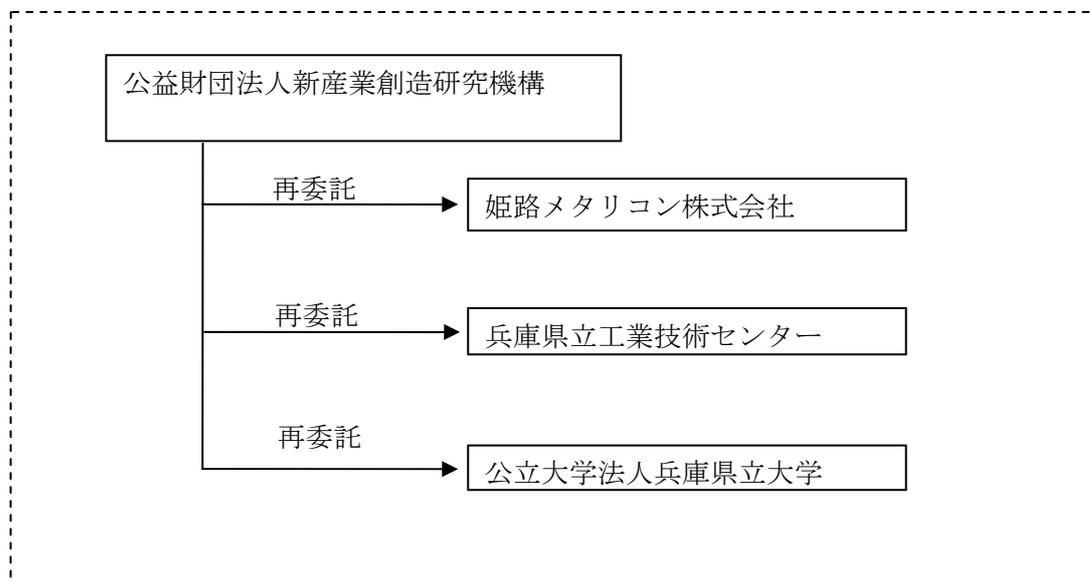
法について検討した。次に、完全溶融のためのプラズマ溶射条件を検討し、膜の組成および微細構造を分析した。さらに、作製した電解質膜に電極を形成して SOFC 発電特性の評価を行った。本サブテーマの目標は、作動温度 600°C で開回路電圧 (OCV) が 1.05 V 以上、最大発電出力 200 mW cm⁻² を実現する膜厚 20 μm のランタンシリケート電解質膜の開発とした。

③溶射膜中の気孔やクラックの三次元形状測定方法の開発

溶射膜中の気孔率を測定する場合、膜断面を光学顕微鏡や SEM 等で観察し画像編集ソフトにて気孔率を算出している。しかし、この手法では欠陥の三次元形状が明らかにできない。また、非破壊で計測することができず、試料の準備 (切断、研磨等) に時間を要する。さらに測定基準が規格化されていないため、測定者によるバラツキが生じやすい。これらの問題の解決法として、兵庫県立工業技術センターが保有する X 線 CT スキャンおよび FIB-SEM を用いて溶射膜中の欠陥を観察した。X 線 CT スキャンや FIB-SEM により、溶射膜中の気孔やクラックの三次元形状およびそのつながりを明らかにし、気孔率の定量的評価、貫通気孔の判別、欠陥生成のメカニズムの解明を試みた。

1-2 研究体制

(1) 研究組織 (全体)



総括研究代表者 (PL)
姫路メタリコン株式会社
代表取締役 清水達郎

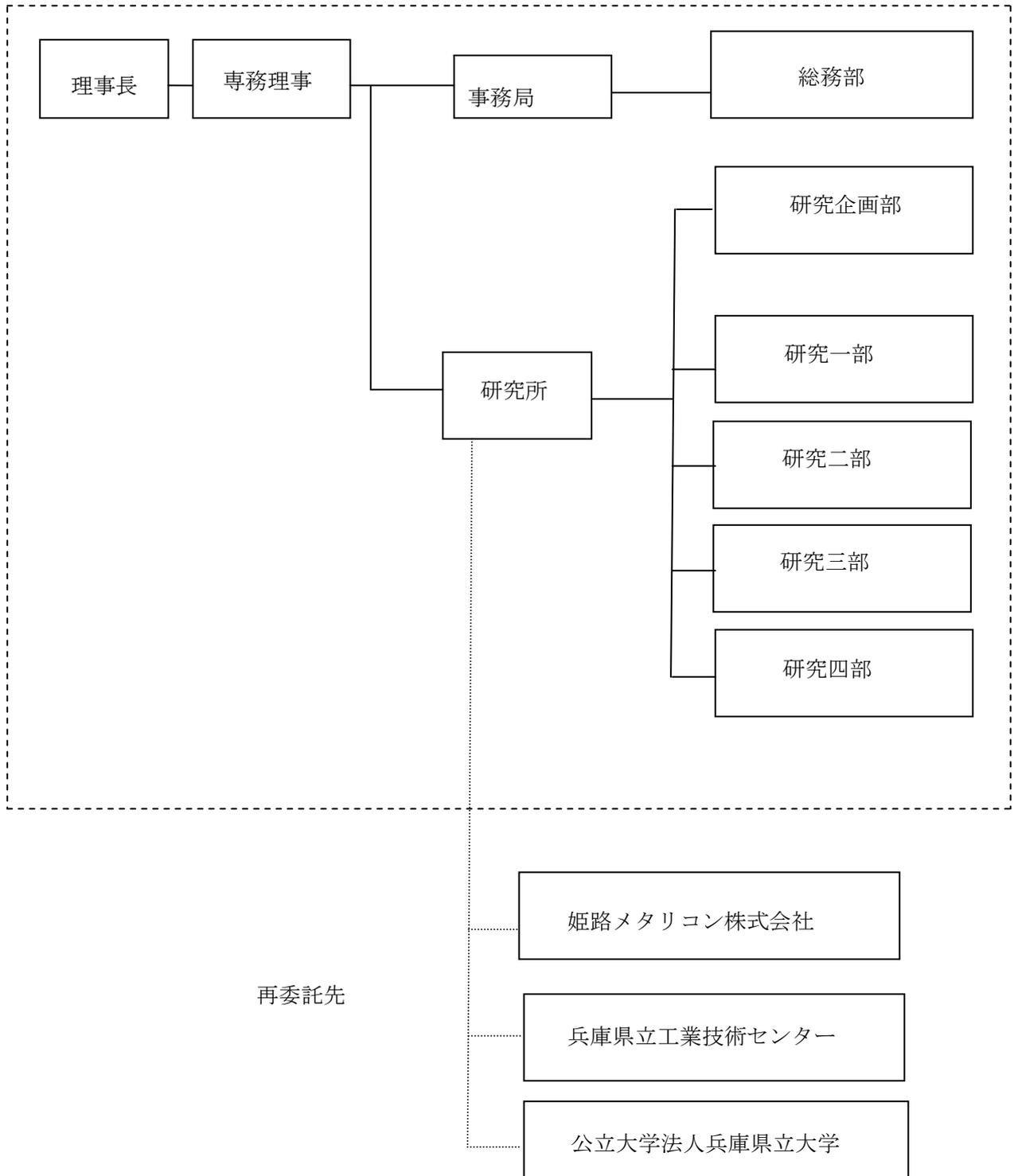
副総括研究代表者 (SL)
兵庫県立工業技術センター
技術企画部 部長 吉岡秀樹

(2) 管理体制

①事業管理者

管理法人 [公益財団法人新産業創造研究機構]

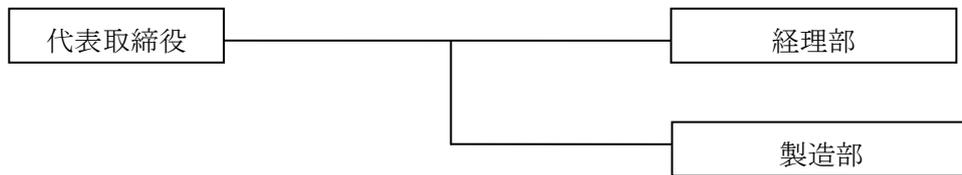
(〒650-0047 神戸市中央区港島中町6丁目1 神戸商工会議所会館 (4F))



②再委託先

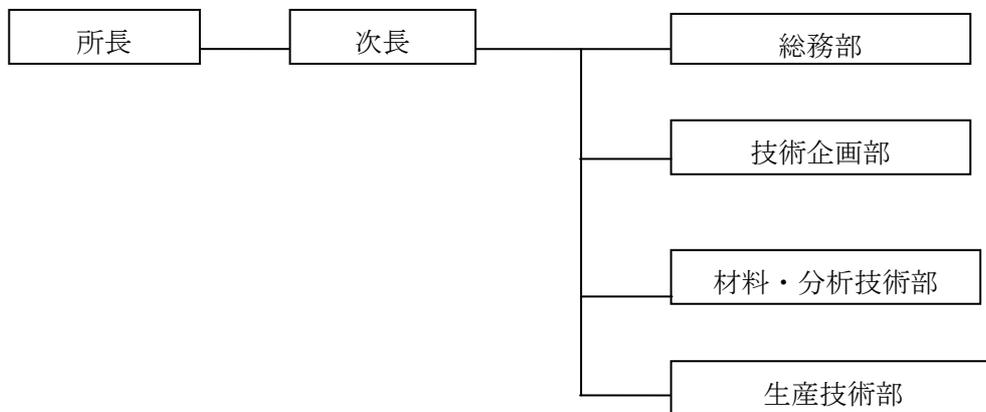
姫路メタリコン株式会社

〒672-8071 兵庫県姫路市飾磨区構 1139



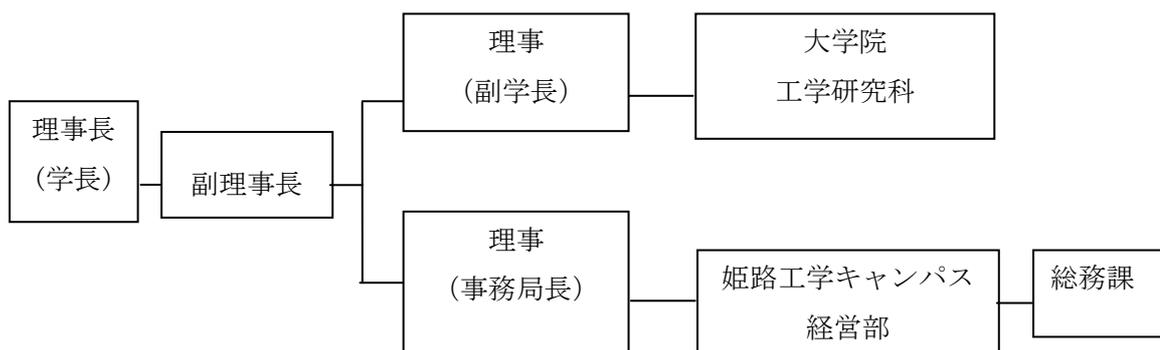
兵庫県立工業技術センター

〒654-0037 神戸市須磨区行平町 3-1-12



公立大学法人兵庫県立大学

姫路工学キャンパス：〒671-2201 兵庫県姫路市書写 2167



(3)管理員及び研究員

【事業管理機関】 公益財団法人新産業創造研究機構

①管理員

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
清水 雅樹	研究四部長	④
川口 雅弘	研究所長兼研究企画部長	④

②研究員

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
(該当なし)		

【再委託先】 ※研究員のみ

姫路メタリコン株式会社

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
清水 達郎	代表取締役	①②
池田 誠	製造部 溶射技術担当	①②
橋田 宗明	製造部 機器および施工担当	①②

兵庫県立工業技術センター

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
吉岡 秀樹	技術企画部部長	①②③
長谷 朝博	材料・分析技術部化学材料グループ上席研究員	①
浜口 和也	技術企画部主任研究員	③
山下 満	材料・分析技術部無機材料グループ主任研究員	③
坂尾 光正	材料・分析技術部無機材料グループ 研究員	②

公立大学法人兵庫県立大学

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
嶺重 温	大学院工学研究科物質系工学専攻 物質・エネルギー部門准教授	②

(4)研究推進会議委員及び協力者

①研究推進会議 委員

氏名	所属・役職	備考
清水 達郎	姫路メタリコン株式会社 代表取締役	PL
池田 誠	姫路メタリコン株式会社 製造部 溶射技術担当	
橋田 宗明	姫路メタリコン株式会社 製造部 機器および施工担当	
吉岡 秀樹	兵庫県立工業技術センター 技術企画部部長	SL
長谷 朝博	兵庫県立工業技術センター 材料・分析技術部化学材料グループ上席 研究員	
浜口 和也	兵庫県立工業技術センター 技術企画部 主任研究員	
山下 満	兵庫県立工業技術センター 材料・分析技術部無機材料グループ主任 研究員	
坂尾 光正	兵庫県立工業技術センター 材料・分析技術部無機材料グループ研究 員	
嶺重 温	公立大学法人兵庫県立大学 大学院 工学研究科物質系工学専攻 准教授	
梅咲 則正	公立大学法人兵庫県立大学 高度産業科学技術研究所ニュースバル 共用促進室	
川口 雅弘	公益財団法人新産業創造研究機構 研究所所長兼研究企画部部長	
森本 啓之	公益財団法人新産業創造研究機構研究二部 部長	
清水 雅樹	公益財団法人新産業創造研究機構研究四部 部長	

②他からの指導・協力者名及び指導・協力事項

氏名	所属・役職	協力事項
小林 明	大阪大学大学院工学研究科環境エネルギー工学 専攻 招聘教授	微粒子溶射技術
藤家 至治	九溶技研株式会社	微粒子材料を搬送する粉 末供給機技術
安岡 淳一	パウレックス株式会社代表取締役社長	微粉末製造技術
梅咲 則正	公立大学法人兵庫県立大学高度産業科学技術研 究所ニュースバル共用促進室	溶射皮膜の気孔率などを 測定する X線 CT スキャン 等分析装置に関する技術

1-3 成果概要

①微粒子プラズマ溶射装置の開発

プラズマへの微粒子供給方法として、粉末供給機を用いて粒径数 μm の微粒子材料を搬送する「テーブル搬送方式」と微粒子溶射材料と樹脂を混合させた樹脂ワイヤーを搬送する「樹脂ワイヤー供給方式」の2方式を検討した。

テーブル搬送方式では、平均粒径 $1.2\sim 3\ \mu\text{m}$ のアルミナ微粒子を溶射ガンで発生したプラズマ中に搬送して成膜できることを確認したが、粒径 $2\ \mu\text{m}$ 以下では膜の内部微細構造が粒状であり、連結した緻密膜は得られなかった。 $2\ \mu\text{m}$ 以下の微粒子は軽いためプラズマ中心部の高温領域にまで到達できずに溶融が不十分、あるいは溶融しても基板上で十分に变形・固着しなかったためと考えられる。また一旦溶融した微粒子が基板衝突前に再凝固した可能性もある。一方、平均粒径 $3\ \mu\text{m}$ のアルミナ微粒子を用いた場合、プラズマガスに水素を加えた条件で緻密な膜が形成された。プラズマガスがアルゴンやアルゴン-窒素の条件では、緻密膜は得られなかった。溶射ガンに水素を添加した条件では高いプラズマ温度により $3\ \mu\text{m}$ のアルミナ微粒子がほぼ完全に溶融し、さらに溶融物が十分に加速されて基板に衝突し、緻密膜が形成されたと考えられる。

樹脂ワイヤー供給方式では、平均粒径 $1.2\ \mu\text{m}$ のアルミナ微粒子と樹脂を混合し、直径 $2\sim 3\ \text{mm}$ のワイヤー状に加工し、樹脂ワイヤー供給装置によりプラズマ中に挿入した。ワイヤーの供給速度や挿入角度を調節することにより、基板上にアルミナ溶射膜を形成できた。セラミックス-樹脂複合ワイヤー方式によるセラミックス膜溶射はこれまでに報告がない新しい成果であり、様々なセラミックス材料に応用可能なので、特許を出願した。溶射膜中にはまだ欠陥が観察されるが、樹脂ワイヤーの組成、供給条件、プラズマ条件などを調整することにより改善が期待できる。

②ランタンシリケート電解質膜の開発

ランタンシリケートは中温度域で高いイオン伝導度を示す新しい酸化物イオン伝導体である。微粒子溶射によりランタンシリケート電解質膜を作製するために、まずランタンシリケート微粒子の作製について検討した。微粒子の作製方法としては混合原料酸化物を 1600°C で焼成した焼結体を強く粉碎し、ふるい分けによって微粒子を集めた強粉碎法と硝酸ランタン水溶液とアモルファスシリカの混合ゾル溶液の自己燃焼反応によって作製したゾル・ゲル法を試した。強粉碎法では、平均粒径 $1.8\ \mu\text{m}$ のランタンシリケート微粒子および平均粒径 $6\ \mu\text{m}$ の中微粉が得られた。ゾル・ゲル法では焼成温度を低くできるため、さらに小さなサブミクロンの微粒子が得られたが、溶射ガンへの粉末の供給が困難なため、成膜実験には強粉碎法で作製したランタンシリケート微粒子および中微粉を用いた。

ランタンシリケート微粒子の供給は、テーブル搬送式で行った。パウダーインジェクター径や粉末の乾燥条件を調整することにより、安定してプラズマ中に供給することが可能になった。

成膜実験の結果、ランタンシリケート微粒子がプラズマ中で完全溶融すると、プラズマ中の Si が揮散して組成が La 過剰に変化してしまうことが明らかになった。そこで、原料粉末の組成をもともと Si 過剰にして、成膜後にアパタイト型ランタンシリケートの組成と一致するように調整

することを試みた。原料粉末として、Si 過剰の $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 微粒子（平均粒径 1 μm ）や中微粉（平均粒径 10 μm ）を作製し、 $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 単独、あるいは $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ と MDLS の混合微粉や混合中微粉による溶射実験を行った。

蛍光 X 線分析による組成分析および溶射膜の断面 SEM 像観察の結果、 $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ と MDLS を 3:1 で混合し、プラズマガスに水素を添加しない低温プラズマ条件で作製した膜がアパタイト生成領域の組成と緻密な膜断面を示し、中温作動型 SOFC 用電解質として適した膜と考えられた。本電解質膜を用いて、SOFC 発電実験を行ったが、開回路電圧 (OCV) および発電出力が低く、当初の目標値を得ることができなかった。発電後の、セルの断面観察では電解質膜に亀裂が観察された。この亀裂は電解質膜と電極基板の熱膨張の差により生じたと考えられ、熱膨張率の適合した負極支持体の開発が必要であると考えられた。

②溶射膜中の気孔やクラックの三次元形状測定方法の開発

X 線 CT スキャンにより溶射膜の鮮明な内部観察像を得るために、厚さ 0.5 mm 程度のアルミニウム板にアルミナ微粒子溶射膜、ランタンシリケート中微粉溶射膜を作製した。画像解析により、溶射膜中の数%の空隙率を測定する方法を確立することができた。任意の箇所におけるアルミナおよびランタンシリケート溶射膜の空隙率はそれぞれ 0.7%、2.5%となり、アルミナ溶射膜がランタンシリケート溶射膜に比較して緻密な膜を形成していることがわかった。

CP 加工断面の評価においては、反射電子像を用いることにより溶射皮膜中の空隙やクラックなどの欠陥を明瞭に観察できた。アルミニウム板に作製したアルミナ微粒子溶射膜の観察では、プラズマガスへの水素添加など溶射条件による欠陥の変化を観察した。また、平均粒径 2 μm 以下のアルミナ微粒子を用いた溶射では、膜の密着性が乏しく緻密な溶射膜とはならなかった。

サーメット基板上に中微粉を用いて成膜したランタンシリケート微粒子溶射膜について、反射電子像から空隙率を算出した。4 種類の試料について測定した空隙率は、2.2%~8.9%であり、原料粉末と溶射条件を適切に選定することで、空隙率の目標値をクリアしていることが示された。

なお、試料の前処理にダイヤモンドワイヤーソーを用いることにより、加工によるダメージの少ない断面 SEM 像が観察できることが示された。

1-4 当該プロジェクトの連絡窓口

(管理法人)

公益財団法人新産業創造研究機構 研究四部 部長 清水雅樹

TEL : 078-306-6801 FAX : 078-306-6812 E-mail : shimizu@niro.or.jp

(統括研究代表者)

姫路メタリコン株式会社 代表取締役 清水達郎

TEL : 079-235-5343 FAX : 079-235-5346 E-mail : metacon@cronos.ocn.ne.jp

第2章 本論

2-1 微粒子プラズマ溶射装置の開発

2-1-1 微粒子原料供給技術の開発

微粒子原料の供給については、2種類の供給方法を検討し、微粒子-樹脂複合体を用いた樹脂ワイヤー供給システムと微粉末を直接供給するテーブル搬送システムを開発した。

(1) 樹脂ワイヤー供給方式によるアルミナ微粒子搬送の検討

樹脂ワイヤー供給装置と樹脂ワイヤー補助搬送装置の設置イメージを図1に示す。樹脂ワイヤー供給装置と樹脂ワイヤー補助搬送装置の間隔は3~5m程度を想定している。これは、プラズマ熱源と樹脂ワイヤーに十分な間隔が必要であり、またロボットの動作を干渉しない位置に置く必要があるためである。本研究では、樹脂として熱可塑性エラストマーおよび高密度ポリエチレンを選択し、粒径1.2 μm のアルミナ微粒子と混練し、ワイヤー状に成形し、一定速度で溶射ガンに供給した。

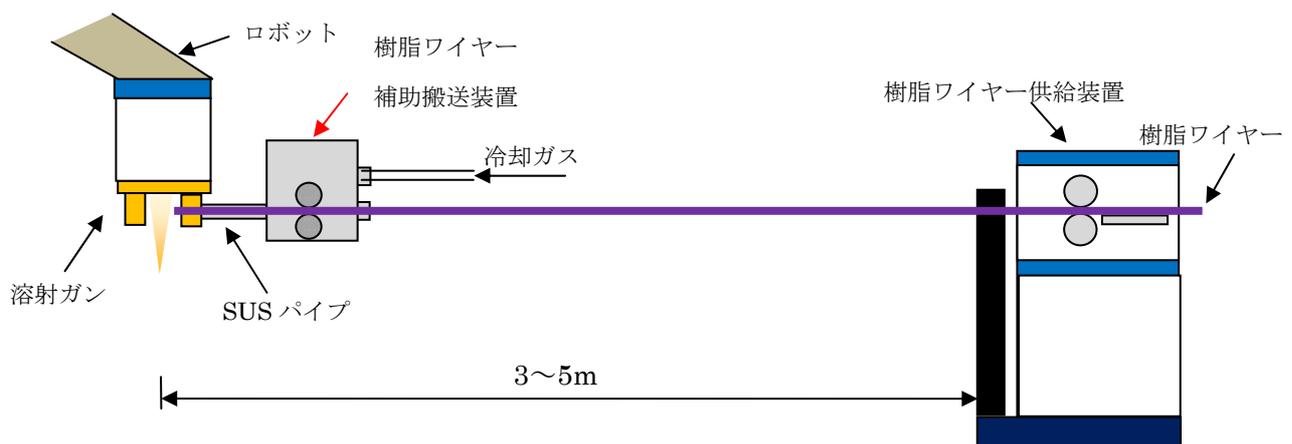


図1 樹脂ワイヤー供給システム概要図

(2) テーブル搬送方式によるアルミナ微粒子搬送の検討

テーブル式粉末供給機は粉末搬送装置として実績があるシステムであるが、アルミナやランタンシリケートの微粒子搬送に適用し、脈動や閉塞といった問題を生じずに安定的に供給できるシステムとするための微粒子搬送システムとして設計・製作（試作）を行った。

微粉末溶射材料を滞留や閉塞なくまた安定的に（間歇せずに）溶射装置に送り出せる構造・設計にするとともに、微粒子による緻密膜形成のために、溶射材料の供給量・速度などや、キャリアガスの種類や流量・圧力などの供給状態を変化への対応を可能とした。既設粉末供給機は、現状では5~200 μm の粒度に対応しているため、5 μm 未満の粉末は供給ができない。しかし特殊アタッチメントを取り付けることで、2~200 μm までの粒度に対応が可能で、開発すべき微粉末用供給装置の仕様決定に向けた検討が実施できる。

特殊アタッチメントとは、エキストラクターホルダー、ダンパー、攪拌棒であり、微粒子供給用に特化した構造になっている。

2-1-2 プラズマ溶射装置の組立と溶射実験

(1) 三電極プラズマ溶射装置

まず従来粒度の溶射用粉末を用いて三電極溶射装置の溶射条件の検討を行った。溶射ガンのノズル径、プラズマガスの種類と流量、電流値（出力）、溶射粒子（アルミナ）の粒度を変化させ、熔融粒子の状態（温度、速度、輝度）を Accuraspray で測定した。熔融粒子の状態は溶射条件に強く依存して変化したので、代表的な溶射条件を5～6種類選定し、以下の溶射実験の成膜条件とした。

(2) 樹脂ワイヤーを用いた溶射試験

プラズマジェットの高温部である中心付近まで樹脂ワイヤーを送り込むために、ノズル近傍に樹脂ワイヤーが投入できるように治具を開発した。また、樹脂ワイヤーの投入角度をプラズマジェットに対して可変式とすることで、プラズマジェットの高温部に樹脂ワイヤーを投入しやすくした。さらに、樹脂ワイヤー補助搬送装置の送り速度をデジタル化計測することで安定化した送り速度と十分な熔融条件を設定出来た。輻射熱対策として樹脂ワイヤー補助搬送装置から Ar ガスを流し込み、供給経路を冷却させることで樹脂ワイヤーが溶けて閉塞することを防いだ。

図2に溶射前の装置外観図、図3に樹脂ワイヤー溶射中の外観図を示す。図2のとおり、樹脂ワイヤー補助搬送装置から溶射ガンへの供給経路のホースをテフロンからウレタンホースに変更している。図3では、溶射ガンの周囲に溶けたアルミナと思われるヒュームが見られる。



図2 溶射前装置外観



図3 溶射中外観

溶射後のテストピースの外観を図4に示す。所々斑点模様のシミが見られるが、樹脂が溶融して付いているためと考えられる。樹脂ワイヤー中の溶射材料（アルミナ）はしっかり溶融して溶射皮膜を形成していた。溶射膜断面の SEM 観察像を図5に示す。膜厚は約 50 μm で、膜内部にはクラックやポアなどの欠陥も見られるが、全体としてはかなり緻密であった。



図4 溶射後テストピース表面

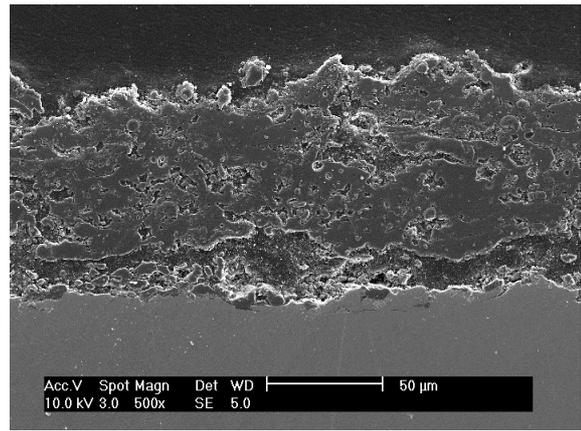


図5 溶射膜断面の SEM 像

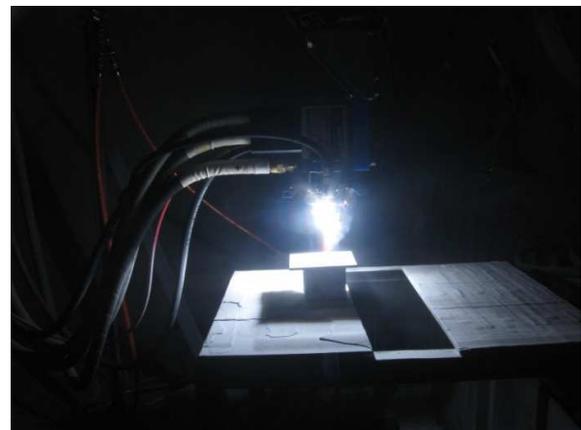
(3) テーブル式供給装置を用いた溶射試験

テーブル式供給装置を使用して、粒径 $1.2\sim 3\ \mu\text{m}$ のアルミナ微粒子を溶射ガンに供給し、溶射を行った。図6には溶射中の写真、図7には溶射後のテストピース外観を示す。

図6(a)では溶射ガンを点火してから $1.2\ \mu\text{m}$ のアルミナ微粒子を投入した際の写真であり、中央より下方へ広がる橙色の炎は、アルミナ微粒子がプラズマフレーム中に入って溶けている証拠である。ここで図6(b)のように基板へ近づけた。橙色の炎は基板に到達していることが確認できた。なお、高融点のアルミナを溶融するために、溶射条件はプラズマガスに水素を添加した条件を中心に検討した。



(a) 溶射ガン点火→粉末供給開始時



(b) 溶射中

図6 アルミナ微粒子溶射中の外観写真

図7より、溶射後には表面に溶射皮膜が形成されていることが確認できた。ただし、密着強度が弱いので、表面を強めに擦ると表面の溶射皮膜が剥がれ落ちてしまう。また、X線回折では一旦溶融した γ アルミナ相も見られるが、未溶融の α アルミナ相の方が多かった。このことより、アルミナ微粒子を溶射ガンまで供給しプラズマジェット中に投入することができたが、高温域まで到達することができず、十分に溶融しない状態で成膜されたことが推測できる。また、図8に

示す溶射膜の断面 SEM 像には、微細な粒状の部分が多く見られ緻密膜を形成していないことがわかる。



図7 テーブル搬送方式によるアルミナ微粒子 (粒径 1.2 μm) 溶射後テストピース外観

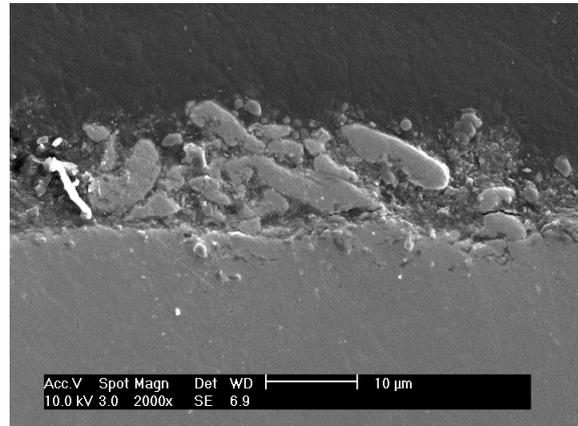


図8 アルミナ微粒子 (粒径 1.2 μm) 溶射膜断面の SEM 像

図9および図10にはそれぞれ平均粒径 2 μm 、3 μm のアルミナ微粒子を溶射した膜の断面 SEM 像を示す。粒径 2 μm のアルミナ微粒子では膜は粒状であり連結した緻密膜とはなっていない。一方、3 μm のアルミナ微粒子を用いると欠陥の少ない緻密膜が得られた。X線回折の結果はほとんど γ 相のアルミナであり、原料微粒子が完全に熔融したことを示した。

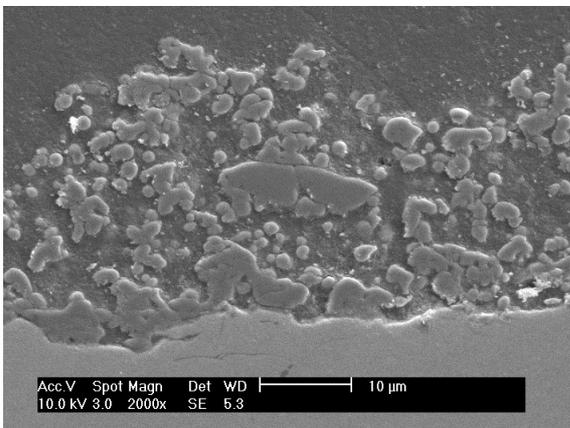


図9 アルミナ微粒子 (粒径 2 μm) 溶射膜断面の SEM 像

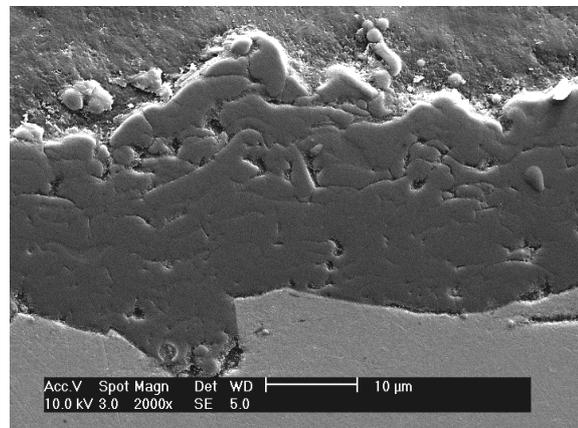


図10 アルミナ微粒子 (粒径 3 μm) 溶射膜断面の SEM 像

2-1-3 評価と今後の課題

本研究では、従来のプラズマ溶射装置で成膜が困難であった平均粒径 1 μm 程度のセラミックス微粒子を原料として用い、樹脂ワイヤー供給方式およびテーブル搬送方式により、基板上にセラミックス溶射膜を形成する微粒子溶射装置の開発に成功した。

特に樹脂ワイヤー方式では、さまざまなセラミックス微粒子を分散させた樹脂を比較的簡単な供給装置でプラズマ中に連続・安定的に供給して成膜できるため、さまざまな

材料への応用が考えられる。試作したアルミナ膜中にはまだ欠陥があるが、溶射条件やワイヤー供給条件の検討により、高品質の膜が得られる可能性がある。

テーブル搬送方式では、平均粒径 $1.2\sim 3\ \mu\text{m}$ のアルミナ微粒子を溶射マガンで発生したプラズマ中に搬送して成膜できることを確認したが、粒径 $2\ \mu\text{m}$ 以下では膜の内部微細構造が粒状であり、連結した緻密膜は得られなかった。 $2\ \mu\text{m}$ 以下の微粒子は軽いためプラズマ中心部の高温領域にまで到達できずに溶融が不十分、あるいは溶融しても基板上で十分に变形・固着しなかったためと考えられる。また一旦溶融した微粒子が基板衝突前に再凝固した可能性もある。一方、平均粒径 $3\ \mu\text{m}$ のアルミナ微粒子を用いた場合、プラズマガスに水素を加えた条件で緻密な膜が形成された。プラズマガスがアルゴンやアルゴン-窒素の条件では、緻密膜は得られなかった。溶射ガンに水素を添加した条件では高いプラズマ温度により $3\ \mu\text{m}$ のアルミナ微粒子がほぼ完全に溶融し、さらに溶融物が十分に加速されて基板に衝突し、緻密膜が形成されたと考えられる。

2-2 ランタンシリケート電解質膜の開発

2-2-1 ランタンシリケート微粒子の作製と供給

ランタンシリケートの微粒子は市販されていないので、本研究プロジェクトではまず微粒子の作製について検討した。作製方法としては、焼結物を強粉砕後、ふるい分けする強粉砕法、硝酸塩水溶液を出発物質とする水溶媒系ゾル・ゲル法を検討した。通常の粉砕法でアパタイト単相を得るための焼成条件（1700℃）では焼結体が硬くなりすぎて細かく粉砕できないので、1600℃で焼成した焼結体を強粉砕・ふるい分けして Mg ドープランタンシリケート（ALSM）の微粉（平均粒径 1.8 μm）と中微粉（平均粒径 6 μm）を得た。図 1 1 (a)、(b)に微粉および中微粉の SEM 写真を示す。一方、ゾル・ゲル法による作製では、硝酸ランタン水溶液を出発物質として、クエン酸、アモルファスシリカを加えた溶液を加熱してゲル化、さらに 200℃以上での自己燃焼合成によって得た粉末を 1400℃で焼成することにより図 1 1 (c)に示すように粒径 0.5 μm のサブミクロン粉末を得ることができた。さらに低い焼成温度 1000℃では粒径数十 nm の粉末を得ることも可能であった（図 1 1 (d)）。

また、ALSM 溶射中に Si が揮散し、組成が高イオン伝導の領域からずれることが観察されたので、Si の揮散を補う目的で強粉砕法による La₂Si₂O₇ (LS) の微粉（平均粒径 1.8 μm）と中微粉（平均粒径 10 μm）も作製した。強粉砕法による作製方法は ALSM と同様である。

強粉砕法で作製した微粉および中微粉は、アルミナ微粒子と同様に十分乾燥することにより、テーブル搬送式供給装置によって溶射ガンまで搬送することができた。

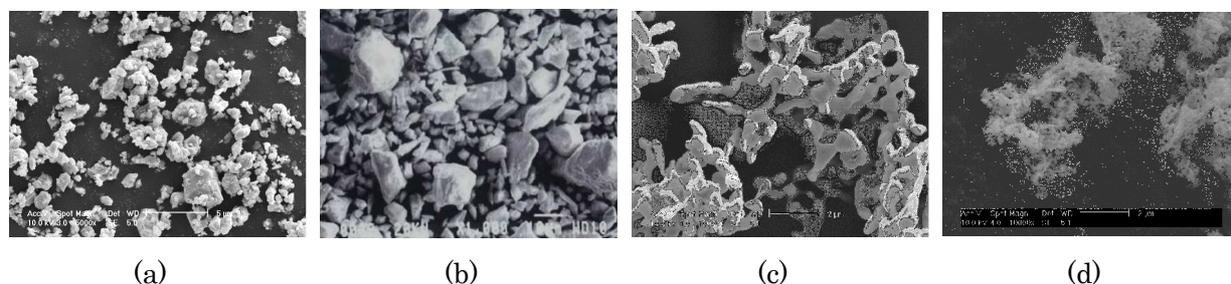


図 1 1 ランタンシリケート微粒子の SEM 像 (a: 強粉砕法による微粉、b: 強粉砕法による中微粉、c: ゼル・ゲル法 1400℃焼成、d: ゼル・ゲル法 1000℃焼成)

2-2-2 ランタンシリケート微粒子溶射膜の分析

三電極溶射ガンを用いランタンシリケート（ALSM）微粉および中微粉を原料としてステンレスおよびサーメット基板上に溶射膜を作製した。図 1 2 にはサーメット基板上に作製した微粉（電流値 500A および 300A）、中微粉（500A、300A）の溶射膜の断面 SEM 像を示す。膜中には微細な気孔やクラックも見られるが全体としては緻密な膜が生成している。表 1 には蛍光 X 線分析による膜の組成分析値（La/Si 比）を示す。500A では、プラズマ中での Si の揮散により La/Si 比が ALSM の値（1.72）より高くなっている。また、微粉では組成のずれが大きい。La/Si 比が大きすぎると、熱処理後に高イオン伝導性のアパタイト相ができなかったり、La₂SiO₅などの

不純物相が混入したりする可能性がある。そこで、Si 含有量の多い LS 粉末および LS と ALSM との混合粉末を原料とした溶射膜について次に検討した。

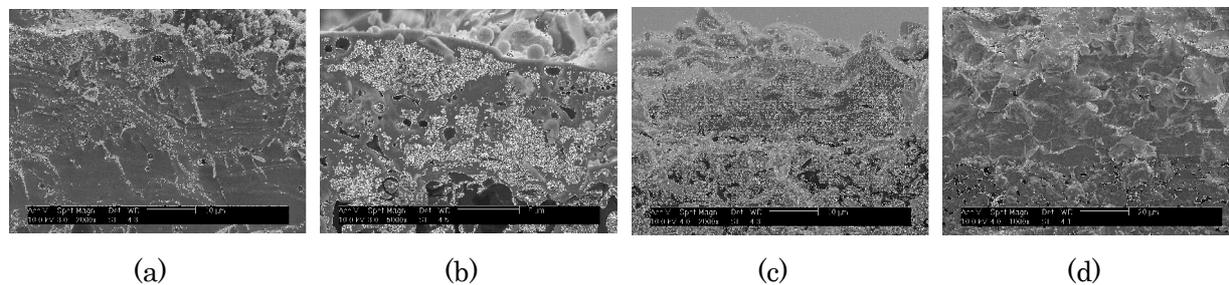


図 1 2 ALSM 微粒子溶射膜の断面 SEM 像 (a: 微粉、500A、b: 微粉、300A、c: 中微粉、500A、d: 中微粉、300A)

表 1 ALSM 微粒子溶射膜の組成 (La/Si 比) 分析結果

電流値	微粉	中微粉
500A	3.76	2.33
300A	2.58	1.91

図 1 3 には、LS 中微粉および LS:ALSM=3:1 の混合中微粉を原料としてステンレス基板に溶射した膜の断面 SEM 像を示す。いずれも欠陥の少ない緻密な組織が得られている。表 2 には La/Si 比の分析結果を示す。LS 中微粉単独から溶射した皮膜では La/Si 比がアパタイト型ランタンシリケートの値より低く、結晶化後に $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ 等の不純物相が含まれる可能性が高い。LS:ALSM=3:1 中微粉をプラズマ条件#2 で溶射した膜は、最も適した La/Si 比を示している。LS:ALSM 混合粉末の使用により、ランタンシリケート電解質膜の組成を最適値に制御できることが明らかになった。

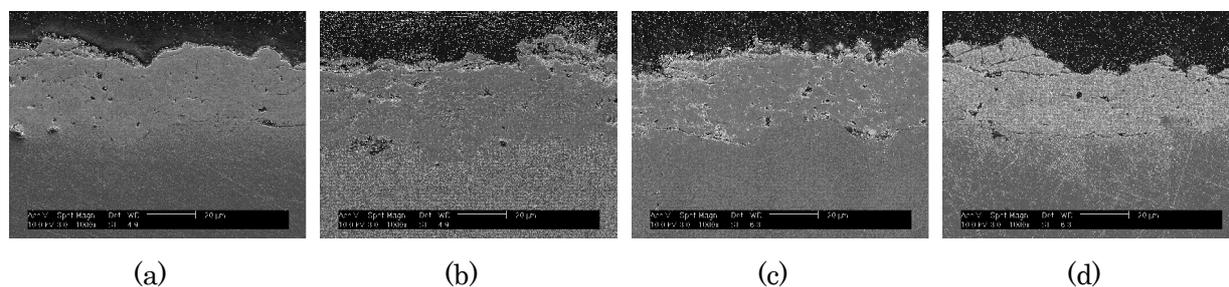


図 1 3 LS 中微粉および LS:ALSM=3:1 中微粉溶射膜の断面 SEM 像 (a: LS 中微粉、条件#2、b: LS 中微粉、条件#5、c: 混合中微粉、条件#2、d: 混合中微粉、条件#5)

(プラズマ条件#2: 電流 540A, Ar 50L/min、プラズマ条件#5: 450A, Ar 60L/min, N₂ 5L/min)

表2 LS および LS:ALSM 混合微粒子溶射膜の組成 (La/Si 比) 分析結果

プラズマ条件	LS 中微粉	LS:ALSM=3:1 中微粉
#2	1.46	1.64
#5	1.31	1.42

2-2-3 ランタンシリケート微粒子溶射膜の発電特性評価

ALSM 微粉を原料として電流値 500A で溶射した膜 (膜厚 100 μm) と LS:ALSM=3:1 中微粉を原料としてプラズマ条件#2 で溶射した膜 (膜厚 50 μm) について、溶射膜上に正極 (LSCF, $(\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4})(\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_{3-\delta}$) をスクリーン印刷で形成し、大気中 900°C、1 時間の条件で焼き付けた。負極 (サーメット) 側に Ar-H₂、正極 (LSCF) 側に O₂ を供給し、600、700、800°C の各温度において出力特性を評価した。電気化学測定には AC インピーダンス法を用い、発電出力評価と同温度、同ガスフロー条件下、開回路状態での測定を行った。

図 1 4 (a) には、ALSM 微粉を原料とした皮膜 (膜厚 100 μm) の結果を示す。開回路電圧 (OCV) は 0.9~1.0 V と比較的理論値に近く、膜がかなり緻密であることを示している。一方、最大発電出力は 800°C で 18 mW cm^{-2} と低かった。La/Si 比のずれによりアパタイトと異なる相が生成しているためと考えられる。LS:ALSM=3:1 中微粉からの溶射膜 (膜厚 50 μm) では OCV は、0.85~0.9 V とやや低下したが、膜厚が薄いことを考慮すれば緻密な膜であると考えられる (図 1 4 (b))。また、最大発電出力は 35 mW cm^{-2} と増加した。AC インピーダンス測定から、オーム抵抗、分極抵抗ともに大きく低減できていることが明らかとなった。La/Si 比の制御によりアパタイト相以外の不純物相が減少したためである。残念ながら、本プロジェクト期間では、OCV、発電出力ともに目標値には届かなかった。発電後の試料の断面 SEM 像からは、電解質膜を貫通するクラックや電解質-負極支持基板界面付近のクラックが観察された。溶射粒子の衝撃に耐えるサーメット基板の強化やサーメットの熱膨張率の制御が今後必要と思われる。

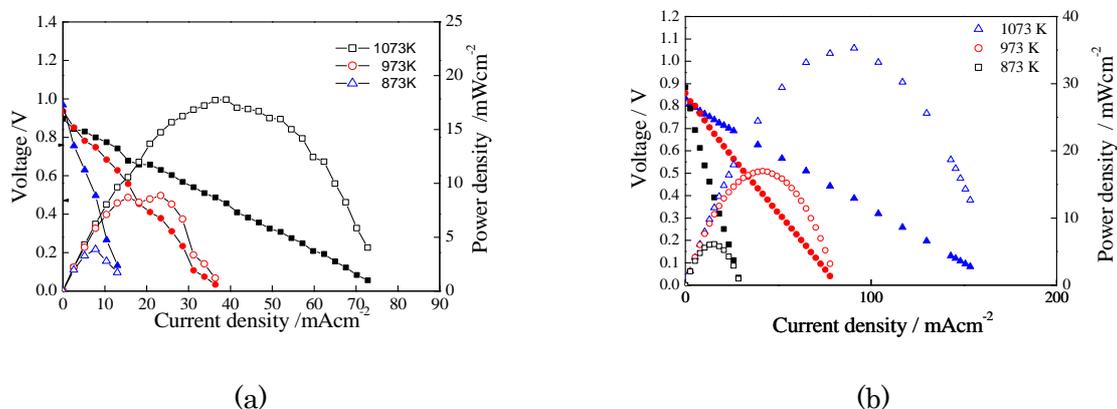


図 1 4 微粒子溶射で作製したランタンシリケート電解質を用いた SOFC の発電特性 (a: ALSM 微粉原料、膜厚 100 μm 、b: LS:ALSM 混合中微粉原料、膜厚 50 μm)

2-3 溶射膜中の気孔やクラックの三次元形状測定方法の開発

X線 CT スキャンと FIB (集束イオンビーム) -SEM による溶射膜の気孔やクラックの評価について検討した。従来は溶射膜の気孔やクラックの評価には、ダイヤモンドカッター等で試料を切断し、樹脂に埋め込み、鏡面研磨後、SEM で観察していた。この方法では、観察用試料の作製に時間を要し、また切断・研磨中にクラック等が生じる恐れもある。そこで、本研究開発では観察用試料作製中に欠陥が生じにくい非破壊評価手法である X 線 CT スキャンによる溶射膜内部の観察を実施した。また、樹脂埋めすることなく平滑な断面を作製し高分解能で観察できるイオンビームによる断面研磨も実施した。なお、イオンビームの前処理の試料切断にはダイヤモンドワイヤーソーを用いてダメージの少ない断面観察を試みた。試料は微粒子溶射法によって作製したアルミナ膜およびランタンシリケート膜を用いた。

2-3-1 X 線 CT スキャンによる測定方法の検討

測定には、マイクロ X 線 CT スキャナーを用い、鮮明な画像が得られる管電圧、照射時間、撮影枚数等のパラメータを定めた。図 15 は、0.5 mm のアルミ基板に微粒子溶射したアルミナ膜を上、正面、側面の 3 方向から観察した断層図である。上面図、側面図には、基板のアルミニウム合金および空気が表示されている。正面図は溶射膜のみである。直径が約 $7\ \mu\text{m}$ の気孔が中央付近に存在することが確認できる。

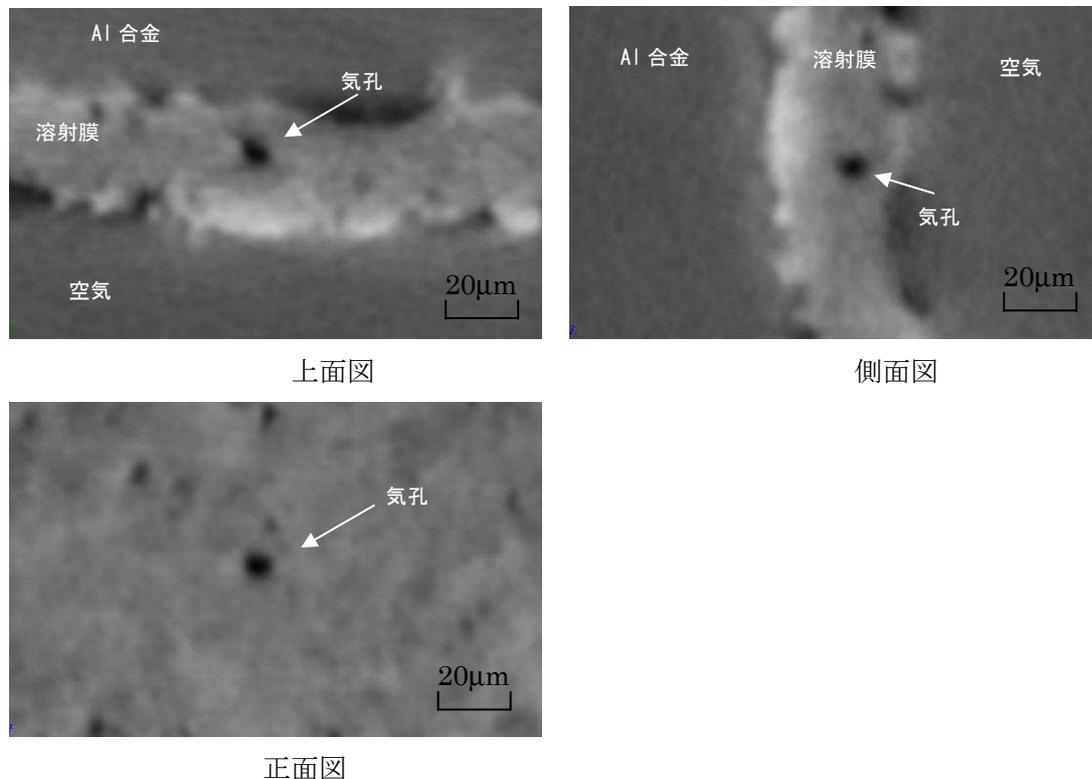


図 15 X 線 CT スキャナーによるアルミナ微粒子溶射膜の断層図

気孔率の測定には CT 像専用の解析ソフトを用いた。はじめに、溶射膜内に測定の基準となる直方体 (約 $50 \times 50 \times 25 \mu\text{m}$) を作成した。溶射膜と気孔との境界部におけるしきい値について、溶射膜の平均グレースケールが 32000、気孔中心部が 11000 であることから、その中間である 21500 をしきい値として、直方体中の気孔の体積を計算し、気孔率を求めた。

アルミナおよびランタンシリケート微粒子溶射膜について各々 3 点の気孔率を測定し、平均気孔率を求めた。アルミナ溶射膜の平均気孔率は 0.7%、ランタンシリケート溶射膜は 2.5% となった。X 線 CT スキャナーによる非破壊的な評価手法により、アルミナ溶射膜がより緻密な膜を形成していることがわかった。

2-3 FIB-SEM による測定方法の検討

イオンビームによる断面加工として主にクロスセクションポリッシャ (CP) を用いた。また、本研究では、2 次電子像の代わりに反射電子像による気孔・クラックの評価を検討した。一般的に反射電子像では、観察視野の電子密度の違いを反映したコントラストが得られるため、気孔やクラックがある部位は暗く、物質で満たされている部位は明るく観察される。反射電子像により、溶射膜中の気孔やクラックがかなり明瞭に確認できるようになった。

粒径 $3 \mu\text{m}$ の微粒子アルミナ粉末を用いてアルミニウム基板に溶射・成膜したアルミナ溶射膜の CP 加工断面の反射電子像を図 1 6 に示す。プラズマガスが Ar のみの場合 (左) と Ar- N_2 の場合 (右)、比較的多数の空隙が観察された。一方、2 次ガスとして H_2 を加えた場合 (中央) では、膜厚が薄くなっているものの空隙の量は少なくなっていた。

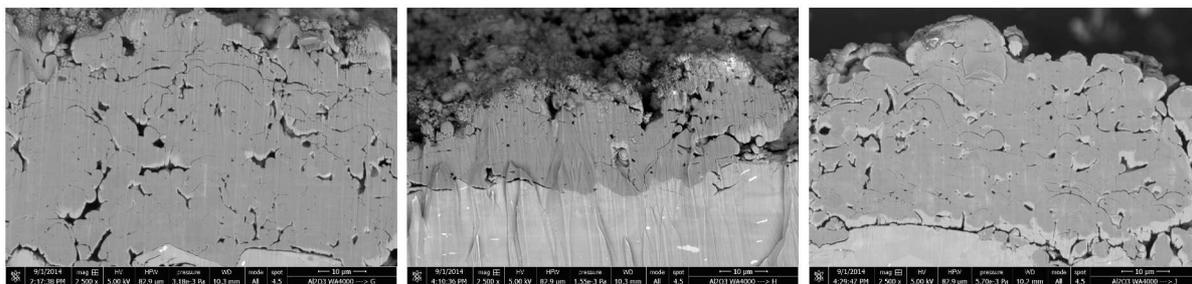


図 1 6 粒径 $3 \mu\text{m}$ の微粒子を原料としたアルミナ溶射膜の CP 加工断面

原料粉に粒径 $2 \mu\text{m}$ のアルミナ粉末を用いた場合においては、2 次ガスとして H_2 を導入した場合でも、図 1 7 に見られるように、アルミナ溶射膜はほとんど密着しておらず、球状の微粒子が集合して堆積している様子が観察された。

サーメット基板上に中微粉ランタンシリケートを用いて溶射・成膜した試料について、CP 加工断面の反射電子像および、それらの気孔率を求めるために 2 値

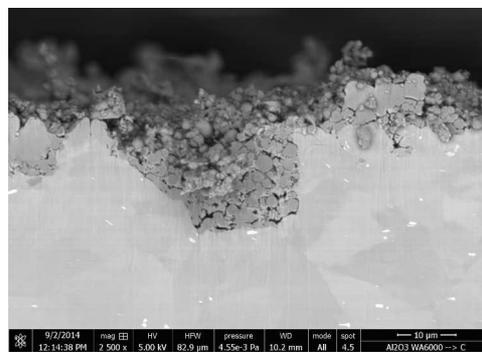


図 1 7 粒径 $2 \mu\text{m}$ の微粒子を原料としたアルミナ溶射膜の CP 加工断面

化処理した像を図18に示す。反射電子像の場合、気孔には入射電子を反射する物質が存在しないため、その他の領域に比べて暗いコントラストとなる点に着目し、溶射膜部分に対して2値化処理のしきい値を調整して得られた2値化処理像から溶射膜中に含まれる気孔率の推定を行った。気孔率は左上から順に、4.0%、8.9%、8.0%、2.2%であった。これらの解析から、ランタンシリケート中微粉（還元後）の溶射膜に対しては、原料粉末・溶射条件を適切に選定することで、本研究の目標値の『膜厚 20 μm 、気孔率 5%未満』をクリアしていることが確認された。

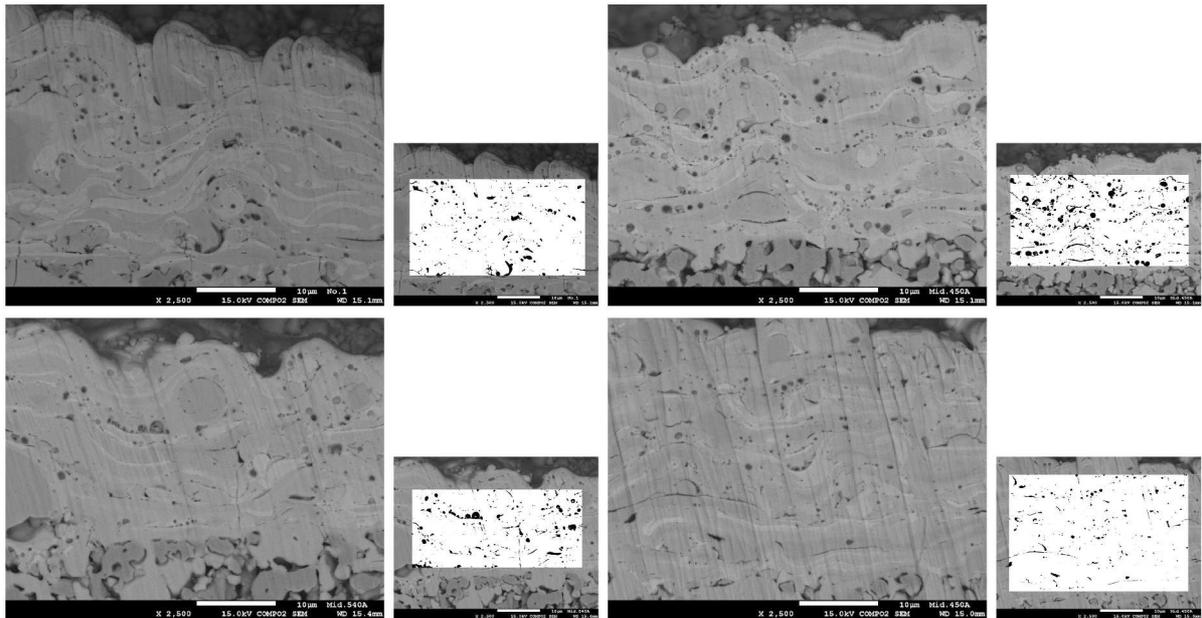


図18 サーメット基板上に成膜したランタンシリケート溶射膜（中微粉・還元後）のCP加工断面の反射電子像とそれらを2値化処理した像

第3章 全体総括

従来式の溶射法では、粒径数十 μm の粉末粒子をプラズマ中で溶融させて高速で基板に衝突させる。粒子の内部に未溶融部分があると粒子が基板上で十分に広がらず、粒子間に気孔が生じる。また、溶融物の衝突により膜が急熱・急冷され、膜内にクラックが発生する。このため、溶射膜は多孔質構造になりやすいとされている。本プロジェクトでは、溶射原料粉末として数 μm 以下の微粒子を用いることにより、膜内の気孔やクラックの発生を抑え、緻密な薄膜を作製することを目指した。

微粒子プラズマ溶射装置の開発では、プラズマ溶射装置への微粒子供給方法としてテーブル搬送方式および樹脂ワイヤー方式を検討した。テーブル搬送方式では、平均粒径3 μm のアルミナ微粒子を原料として水素を添加した高輝度プラズマへの供給により膜厚20~50 μm の緻密なアルミナ溶射膜が作製できた。平均粒径が2 μm の以下のアルミナ微粒子では供給の安定性が低下し、また一旦溶融したアルミナ微粒子の再凝固が起こるため、緻密膜は得られなかった。一方、平均粒径1.2 μm のアルミナ微粒子を含む樹脂ワイヤーからも膜厚60~100 μm の比較的緻密な溶射膜が得られた。ワイヤー供給条件やプラズマ条件の検討により、緻密化できる可能性を見出した。

ランタンシリケート電解質膜の開発では、La/Si組成ずれを防ぐために、 $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (LS) とアパタイト型ランタンシリケート (ALSM) の混合粉末での溶射を行った。LS:ALSM=3:1に混合した中微粉末をテーブル搬送システムにより水素を添加しない低輝度プラズマに供給し、サーメット基板上に膜厚20~50 μm の溶射皮膜を形成した。膜は緻密で、La/Siもアパタイト生成領域に調整できた。本電解質膜を用いてSOFCを形成し、発電特性を評価したところ、ALSMを原料にして作製した膜よりOCV、発電出力ともに向上したが、いずれも目標値には達しなかった。断面SEMで観察される微細なクラックによるものと推定された。

X線CTスキャナーとFIB-SEMによる気孔やクラックの三次元形状評価では、測定条件と評価方法を検討し、いずれの方法でも微細な気孔の観察や気孔率の測定に成功している。しかし、X線CTスキャナーでは、装置の分解能の関係から三次元形状の評価は難しかった。また、電解質膜のチャージアップにより連続的なエッチング→観察が困難であり、三次元形状の取得にはいたらなかった。

事業化としては発電性能を向上させる研究課題が残るが、燃料電池の皮膜製造の製法の目途を立てたことにより、皮膜製造の事業化を検討することと、新たに開発した原料供給法である微粉の溶射機へのワイヤー供給法を独立して外販することが考えられる。

供給法は自社が中心となって、製造供給する手法もあるが、ライセンス供与により専門メーカーの製品として事業とすることも考えられる。