研 究

放電プラズマ焼結法によるプロトン伝導性 Sr 添加 LaPO_4 焼結体の作製雨澤 浩史^{☆1}, 西川 義人^{☆2}, 富井 洋一^{☆3}, 山本 直一^{☆4}^{☆1} 京都大学大学院人間・環境学研究科, 〒606-8501 京都市左京区吉田二本松町.^{☆2} 大阪府立産業技術総合研究所, 〒594-1157 大阪府和泉市あゆみ野 2-7-1.^{☆3} 京都大学大学院エネルギー科学研究科, 〒606-8501 京都市左京区吉田本町.^{☆4} 京都大学大学院理学研究科, 〒606-8502 京都市左京区北白川追分町.Preparation of Proton Conducting Sr-Doped LaPO_4 Ceramics
with the Spark Plasma Sintering MethodKoji Amezawa^{☆1}, Yoshito Nishikawa^{☆2}, Yoichi Tomii^{☆3} and Naoichi Yamamoto^{☆4}^{☆1} Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501.^{☆2} Technology Research Institute of Osaka Prefecture, 2-7-1 Ayumino, Izumi 594-1157.^{☆3} Graduate School of Energy Science, Kyoto University, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501.^{☆4} Graduate School of Science, Kyoto University, Sakyo-ku, Kyoto 606-8502.

Received August 11, 2003

SYNOPSIS

The spark plasma sintering (SPS) method was employed to prepare sintered specimens of proton conducting Sr-doped LaPO_4 ceramics. The relative densities of the sintered Sr-doped LaPO_4 were around 99% when higher sintering temperatures than 1050 °C were applied for the SPS process, while only 93% of relative density was achieved with the conventional pressure-less sintering (PLS) method at 1200 °C. Electrical conduction properties of the sintered samples with the SPS method at 1200 °C were evaluated by using conductivity measurements at 500~930 °C under 0.4~5 kPa of $p(\text{H}_2\text{O})$ or $p(\text{D}_2\text{O})$ and 0.01~100 kPa of $p(\text{O}_2)$. The specimen prepared with the SPS method showed similar conductivities and conduction properties as that prepared with the PLS method. These results suggested that the SPS method was a useful sintering technique to prepare proton conducting phosphate-based ceramics with a high density while keeping a feature of protonic conduction.

KEY WORDS

Spark plasma sintering, lanthanum phosphate, protonic conduction

1 緒 言

500~1000 °C の比較的高い温度域においてプロトン伝導性を示すいわゆる高温型プロトン伝導体は、燃料電池や水素(水蒸気)センサー、水素ポンプなど電気化学水素デバイス用電解質材料としての応用が期待されている材料である¹⁻³⁾。高温型プロトン伝導体としては、今までのところペロブスカイト型の結晶構造をもつ酸化物系材料が最も良く知られており、 BaCeO_3 , SrCeO_3 , CaZrO_3 といった材料を中心に広く研究が進められてきた¹⁻³⁾。これらの材料は、本来、結晶中にプロトンを含んでいないにも関わらず、アクセプターカチオンの添加によって生じる酸素空孔と雰囲気中の水蒸気等水素源ガスとの平衡によって導入される格子間プロトンによってプロトン伝導性を発現する。これらの材料のうち、現在、 $\text{CaZr}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\delta}$ がアルミニウム casting 工程における残留水素のモニタリング用センサーの電解質材料として実用化されている。しかしなが

ら燃料電池など他の応用に対しては、プロトン伝導率、化学的安定性の点で問題を有しており、その改善が検討課題とされている。

一方、高温プロトン伝導性は上記のペロブスカイト型酸化物以外の材料においても見出されており¹⁻⁴⁾、そのような中で筆者等はリン酸塩を始めとするオキソ酸塩を母体とした材料に着目して研究を行ってきた。その結果これまでに、オルトリン酸塩 LnPO_4 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Y}$)、オキシリン酸塩 $\text{La}_7\text{P}_3\text{O}_{18}$ 、ポリリン酸塩 LaP_3O_9 、オルトホウ酸塩 LnBO_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$) など一連の希土類オキソ酸塩において、希土類イオンの一部を Sr, Ca などの2価カチオンで置換し、かつ湿潤雰囲気を用いることにより、高温プロトン伝導性が発現することを報告した⁵⁻¹⁰⁾。これらオキソ酸塩系高温型プロトン伝導体は、導電率では従来の酸化物系材料に劣るものの、酸化物系材料で問題となっていた電子(ホール)や酸化物イオンによる伝導

がプロトン伝導に比べて非常に小さく、かつ雰囲気によらず化学的に安定であることから注目されている。

希土類オキソ酸塩系材料におけるプロトン伝導の発現については、2価カチオンMを添加した希土類オルトリン酸塩 LnPO_4 を用いた筆者等の研究により、以下のような欠陥構造モデルに基づく機構が提案されている^{5,6,10)}。

ここで各欠陥の記述はKröger-Vinkの表記法に従っている。

(1)式は2価カチオンが希土類サイトに置換固溶することにより、酸素欠損としてピロリン酸基が生成されることを表している。一方(2)式は、(1)式に従って生成された酸素欠損としてのピロリン酸基と雰囲気中の水蒸気との平衡により、プロトンがリン酸水素基の形で結晶中に導入されることを表している。希土類オルトリン酸塩における高温プロトン伝導性は、このようにして導入されたプロトンが結晶中でリン酸水素基を形成しながら移動することにより発現すると考えられる。

一般に高温型プロトン伝導体を燃料電池を始めとする電気化学素デバイスに利用しようとする場合、緻密でガスタイトな焼結体試料が必要とされる。しかしながら上述のオキソ酸塩系高温型プロトン伝導体では焼結温度を高くすると、添加した2価カチオンが不純物相として析出したり⁹⁾、あるいはオキソ酸塩そのものが分解したり¹⁴⁾してしまうため、通常の焼結体作製に用いられる常圧焼結法(Pressure-less sintering method, 以下PLS法)では緻密な焼結体を得ることが困難であった。そこで本研究では、オキソ酸塩系高温型プロトン伝導体としてSrを添加した LaPO_4 を例にとり、放電プラズマ焼結法(Spark plasma sintering method, 以下SPS法)を用いた同材料の低温焼結ならびに緻密化の可能性について検討した。またSPS法における種々の焼結条件が試料の緻密性、組織形態に及ぼす影響についても検討した。一般にSPS法による焼結過程では、非常に強い還元性雰囲気のもと試料に通電がなされる。そのため、イオンが電荷担体であるイオン伝導性固体の焼結体作製にSPS法を用いる場合、その特殊な焼結条件が試料の安定性や組成の均一性、ひいては電気伝導特性に悪影響を及ぼすといった問題が懸念されるものの、これらの点については未だ明らかにされていない。以上を踏まえ、本研究ではSPS法によって作製された試料の電気伝導特性を、種々の温度、水蒸気分圧、酸素分圧下における導電率測定を通して明らかにすると共に、従来のPLS法によって作製された試料の電気伝導特性と比較検討することにより、オキソ酸塩系高温型プロトン伝導体の焼結に対するSPS法の有効性について確認した。

2 実験方法

実験に用いたSr添加 LaPO_4 は、 LaPO_4 と SrHPO_4 の固相反応

によって作製した。 LaPO_4 は、等量の0.2 mol/l $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液と0.2 mol/l $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 水溶液を攪拌混合し、その際に生成した沈殿を遠心分離、洗浄した後、120°Cで乾燥、800°Cで熱処理することによって得た。また SrHPO_4 は、各0.2 mol/lの $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 硝酸酸性水溶液にpH4を保つように1 mol/l NH_3 水溶液を加えながら攪拌し、その際に生成した沈殿を吸引ろ過、洗浄後、120°Cで乾燥熱処理して得た。このようにして得られた LaPO_4 および SrHPO_4 の各粉末を所定量秤量し、アルミナ乳鉢で混合した後、1000°C、5時間仮焼きしたものを原料粉末とした。1 mol% Sr添加 LaPO_4 の仮焼き後の原料は、Fig.1にSEM写真を示した通り、100~500 nm程度の粒サイズを持つ粉末であった。

焼結体の作製は、黒鉛製のダイ(内径φ30 mm, 外径φ70 mm, 高さ70 mm)およびパンチ(径φ30 mm, 高さ35 mm)を用い、放電プラズマ装置(住友石炭鉱業㈱SPS-1020)を使用して行った。パンチと試料粉末間にはカーボンシートを挿入した。既報の通り、Sr添加 LaPO_4 は1350°C以上の温度において熱処理を行うと、添加したSrが不純物相 $\text{Sr}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$ として析出してしまい、結果として導電率を劣化させてしまう⁹⁾。これを考慮し本研究では、温度1000~1300°C、加圧力10~50 MPa、保持時間5分を焼結条件とした。なお焼結は真空(~20 Pa)中において行った。得られた焼結体試料は、付着した黒鉛を研磨、洗浄で除去した後、密度測定、X線回折(日本電子製JDX-8030W)による相同定、SEM(日本電子製JSM-890)による破断面組織観察を行った。なお、同様に作製した原料粉末を392 MPaの冷間等方圧プレスにより加圧成形した後、1000~1500°Cにおいて5時間焼成を行った常圧焼結法による焼結体を比較試料とした。

導電率の測定には、SPS法により焼結温度1200°C、加圧力50 MPa、保持時間5分の条件で作製された焼結体を、3×3×28 mmに切削加工した角柱状試料を用いた。なお測定は温度500~930°C、水蒸気(H_2O あるいは D_2O)分圧0.4~5 kPa、酸素分圧0.01~100 kPaの条件下で行った。測定の詳細については既報と同様である^{6,8,10)}。

Fig.1 SEM image of 1 mol% Sr-doped LaPO_4 powder after calcination at 1000°C.

3 実験結果および考察

3.1 SPS法によるSr添加LaPO₄焼結体の作製

Fig.2に、加圧力50MPa、焼結温度1000~1300℃、保持時間5分の条件でSPS法によって作製された1mol% Sr添加LaPO₄焼結体を粉砕して得た粉末X線回折パターンを示す。全ての試料において、モナザイト型LaPO₄に帰属されるピークのみが観測された。SPS法では、焼結過程において強い還元性雰囲気のもと試料に通電が行われるため、試料の還元や分解が生じる恐れがあるが、本研究で用いた1mol% Sr添加LaPO₄の場合は、SPS処理後も少なくともX線回折パターンの上では大きな変化は見られないことがわかった。

1mol% Sr添加LaPO₄焼結体の緻密化に及ぼすSPS温度の効果をFig.3に示す。このときのSPS加圧力は50MPaとした。Fig.3には比較試料として従来用いていたPLS法によって作製された焼結体の相対密度も合わせて示した。PLS法によって作製された試料では、焼結温度を上げるにつれて相対密度も徐々に向上する傾向が見られはしたものの、1200℃以上の温度になると相対密度もそれほど大きく変化しなくなることがわかった。またその際の相対密度の値も、1200℃で93.0%、1300℃で93.6%であった。さらに温度を上げ1400℃以上の焼結温度を用いれば緻密性はわずかに向上するが、前節において既に述べた通り、この温度域での焼結では添加したSrが不純物相として析出してしまい、プロトン伝導特性を低下させてしまう⁹。以上のことから、PLS法を用いてSr添加LaPO₄の焼結を行った場合、少なくとも今回使用した原料粉末からでは十分に緻密な焼結体試料を得るのは困難であることがわかった。一方SPS法を用いて1mol% Sr添加LaPO₄の焼結を行った場合、焼結温度1000℃では93.4%と十分な相対密度は得られなかつ

たが、焼結温度が1050℃以上になると相対密度98.6~98.9%とほぼ理論密度に近い、非常に緻密な焼結体試料が得られることがわかった。以上の結果から、1mol% Sr添加LaPO₄の低温焼結ならびに緻密化に対し、本研究で採用したSPS法は非常に有効な焼結手法であることが明らかとなった。

Fig.4(a)~(d)に、加圧力50MPa、焼結温度1000~1300℃、保持時間5分の条件でSPS法によって作製された1mol% Sr添加LaPO₄焼結体の破断面組織を示す。焼結温度が1000℃の場合、各粉末は十分に焼結しておらず、また空隙も多く観測された。これに対し焼結温度が1100℃以上になると、空隙の少ない非常に緻密な焼結体を得られることがわかった。これらの結果は、Fig.3に示した密度測定の結果とよく一致している。また1100℃において得られた焼結体は、500nm~1μm程度の比較的均一な粒サイズ・組織形態をしており、Fig.1に示した原料粉末のサイズと比較してもそれほど粒成長をしていないことがわかった。一方、焼結温度を1200℃に上げると、1100℃での焼結体と同じような粒サイズ・形態をしている部分もあるものの(Fig.4(a),(b)とFig.4(c),(d)では撮影倍率が異なることに注意されたい)、随所に異常粒成長した10~20μm程度の粗大粒が観測された。さらに焼結温度を1300℃にすると、ほぼ全体が10~20μm程度の粗大粒からなる焼結体を得られることがわかった。以上の結果から、SPS法を用いた1mol% Sr添加LaPO₄の焼結では、焼結温度に依存して焼結体における組織形態が大きく変化することがわかった。

1mol% Sr添加LaPO₄焼結体の緻密化に及ぼすSPS加圧力の効果をFig.5に示す。Fig.5には参考のため、PLS法によって作製された試料の密度も加圧力のない場合の結果として示した。SPS法によって作製された試料の密度は、焼結の際に加圧を行わないPLS法を用いた場合に比べると格段に向上した。し

Fig.2 X-ray diffraction patterns of 1 mol% Sr-doped LaPO₄ prepared with the SPS method under 50 MPa at (a) 1000 °C, (b) 1100 °C, (c) 1200 °C and (d) 1300 °C.

Fig.3 Relative density of 1 mol% Sr-doped LaPO₄ prepared with the SPS (●) and the PLS (○) methods at various sintering temperatures.

Fig.4 SEM images of fractured surface of 1 mol% Sr-doped LaPO_4 prepared with the SPS method under 50 MPa at (a) 1000°C, (b) 1100°C, (c) 1200°C and (d) 1300°C.

かしながら SPS 法を用いた場合, 1050, 1200°C のどちらの焼結温度においても, 焼結体密度は加圧力にはほとんど依存せ

Fig.5 Relative density of 1 mol% Sr-doped LaPO_4 prepared with the SPS method at 1050°C (○) and 1200°C (□) under various SPS pressures.

ず, 少なくとも10~50 MPaの圧力範囲では加圧力によらず緻密な焼結体が得られることがわかった。

Fig.6(b)~(d)に, 焼結温度1050°C, 加圧力10~50 MPa, 保持時間5分の条件でSPS法によって作製された1 mol% Sr添加 LaPO_4 焼結体の破断面組織を示す。Fig.6(a)には, 従来のPLS法を用いて同じ焼結温度において作製された焼結体の破断面組織を示した。PLS法によって作製された試料では, 十分に焼結が行われておらず空隙も非常に多いのに対し, SPS法によって作製された試料では非常に緻密な焼結体が得られていることがわかった。またSPS法による焼結体においては, いずれの加圧力を用いた場合もよく似た組織形態をしており, 500 nm~1 μm程度のほぼ均一なサイズの粒によって構成されていることがわかった。以上の結果から, SPS法を用いた1 mol% Sr添加 LaPO_4 の焼結では, 加圧力は密度や組織形態にそれほど影響を及ぼさないことが明らかとなった。

3.2 SPS法によるSr添加 LaPO_4 焼結体の電気伝導特性

焼結温度1200°C, 加圧力50 MPa, 保持時間5分の条件でSPS法により作製された1 mol% Sr添加 LaPO_4 焼結体について, 湿潤 ($p(\text{H}_2\text{O})=4.2 \text{ kPa}$) および乾燥雰囲気下において測定された導電率をFig.7に示す。1 mol% Sr添加 LaPO_4 は乾燥雰囲気下よりも湿潤雰囲気下において約半~一桁高い導電率を示した。このような湿度に対する導電率の挙動は, 外部雰囲気中の水蒸気と試料との平衡によって伝導プロトンが導入される高温型プロトン伝導体によく見られるものであり, SPS法による1 mol% Sr添加 LaPO_4 焼結体におけるプロトン伝導性が示唆された。Fig.7には, PLS法によって1200°Cで作製された1 mol% Sr添加 LaPO_4 焼結体の導電率も合わせて示した^{8,10}。実線が湿潤, 破線が乾燥雰囲気下における導電率を表している。Fig.7

Fig.6 SEM images of fractured surface of 1 mol% Sr-doped LaPO₄ prepared with (a) the PLS method, and with the SPS method at 1050 °C under (b) 10 MPa, (c) 20 MPa and (d) 50 MPa.

からも明らかな通り、本研究においてSPS法により作製された焼結体は、従来のPLS法により作製された試料とほぼ同等

Fig.7 Conductivities of 1 mol% Sr-doped LaPO₄ prepared with the SPS method under 50 MPa at 1200 °C. Conductivities were measured under wet ($p(\text{H}_2\text{O}) = 4.2 \text{ kPa}$) and dry conditions at $p(\text{O}_2) = 1 \text{ kPa}$. The solid and dotted lines represent conductivities of 1 mol% Sr-doped LaPO₄ prepared with the PLS method at 1200 °C.

の導電率値を示し、また湿潤、乾燥雰囲気下における導電率の挙動も非常に似たものであることがわかった。

SPS法により作製された試料におけるプロトン伝導性について確認するために、酸素分圧を一定に保ち、重水による湿潤雰囲気下において同様の導電率測定を行った。Fig.8(a)にその結果を、またFig.8(b)に軽水・重水湿潤雰囲気下における導電率の比を示す。測定を行った全ての温度において、重水よりも軽水による湿潤雰囲気下においてより高い導電率が観測された。このように、SPS法により作製された1 mol% Sr添加LaPO₄焼結体においても導電率の同位体効果が明瞭に観測されたことから、同焼結体がプロトン伝導性を示すこと、また伝導するプロトンが雰囲気中の水蒸気と試料との平衡によって導入されることが確認された。さらにFig.8(b)より、軽水および重水雰囲気下における導電率の比はおおよそ1.2~1.3であることがわかる。これは単純なプロトンによるホッピング伝導を仮定した場合の古典的な運動論から予測されるHとDの重量比に基づく理論値 $\sqrt{2}$ に近い値である。この結果から、SPS法により作製された1 mol% Sr添加LaPO₄焼結体におけるプロトン伝導が、PLS法により作製された焼結体の場合と同様、非常に支配的であることが明らかとなった。

SPS法による1 mol% Sr添加LaPO₄焼結体の導電率を種々の水蒸気分圧において測定した結果をFig.9(a)に示す。測定を

Fig. 8 Isotope effect on conductivity of 1 mol% Sr-doped $LaPO_4$ prepared with the SPS method under 50 MPa at 1200 °C. Conductivities were measured under $p(H_2O)$ or $p(D_2O) = 4.2$ kPa and $p(O_2) = 1$ kPa.

行った全ての温度において、水蒸気分圧が増加するに伴って導電率も増加する傾向が見られた。これは(2)式の欠陥平衡で表されるように、外部雰囲気中の水蒸気と試料との平衡によって伝導プロトンが導入されることに対応していると考えられる。同じ1mol% Sr添加 $LaPO_4$ 焼結体の導電率を酸素分圧に対して測定した結果を Fig. 9 (b) に示す。500 ~ 700 °C では、導電率は酸素分圧にほとんど依存せず一定の値を示した。一方 800 および 900 °C では、導電率はわずかではあるが酸素分圧に依存し、酸素分圧の増加と共に導電率も増加する傾向が見られた。このような導電率の酸素分圧依存性は、SPS 法による Sr 添加 $LaPO_4$ 焼結体が、比較的低い温度ではほぼ純粋なプロトン伝導性を示すものの、高温になるにつれてプロトン伝導に加えホール伝導による寄与が現れることを示唆している。Sr 添加 $LaPO_4$ におけるこのような p 型電子伝導は次のよ

Fig. 9 Conductivities of 1 mol% Sr-doped $LaPO_4$, prepared with the SPS method under 50 MPa at 1200 °C, as a function of (a) $p(H_2O)$ at $p(O_2) = 1$ kPa, and (b) $p(O_2)$ at $p(H_2O) = 0.48$ kPa.

うな欠陥平衡により発現するものと考えられる^{6,10)}。

一般にイオン伝導が支配的な材料においては、ホールのような電子欠陥の濃度は非常に小さいと考えられる。従ってSr添加LaPO₄では電気的中性条件として

$$2\left[(\text{P}_2\text{O}_7)_{2\text{PO}_4}^{''}\right] + \left[(\text{HPO}_4)_{\text{PO}_4}^{\cdot}\right] = [\text{M}_{\text{Ln}}] = \text{const.} \quad (4)$$

が成り立つと仮定できる。(2)および(3)式で表される欠陥平衡の平衡定数をそれぞれ K_2 および K_3 とすると、(2)~(4)式より、 $(\text{P}_2\text{O}_7)_{2\text{PO}_4}^{''}$ が支配的な欠陥、すなわち $\left[(\text{P}_2\text{O}_7)_{2\text{PO}_4}^{''}\right] \gg \left[(\text{HPO}_4)_{\text{PO}_4}^{\cdot}\right]$ である場合、各欠陥濃度は以下のように表すことができる。

$$\left[(\text{HPO}_4)_{\text{PO}_4}^{\cdot}\right] = K_2 \left\{ \frac{[\text{M}_{\text{Ln}}]}{2} \right\}^{1/2} \left\{ p(\text{H}_2\text{O}) \right\}^{1/2} \quad (5)$$

$$\left[(\text{P}_2\text{O}_7)_{2\text{PO}_4}^{''}\right] = [\text{M}_{\text{Ln}}]/2 \quad (6)$$

$$[h^{\cdot}] = K_3 \left\{ \frac{[\text{M}_{\text{Ln}}]}{2} \right\}^{1/2} \left\{ p(\text{O}_2) \right\}^{1/4} \quad (7)$$

同様に、 $(\text{HPO}_4)_{\text{PO}_4}^{\cdot}$ が支配的な欠陥、すなわち $\left[(\text{P}_2\text{O}_7)_{2\text{PO}_4}^{''}\right] \ll \left[(\text{HPO}_4)_{\text{PO}_4}^{\cdot}\right]$ である場合、各欠陥濃度は以下のように表すことができる。

$$\left[(\text{HPO}_4)_{\text{PO}_4}^{\cdot}\right] = [\text{M}_{\text{Ln}}] \quad (8)$$

$$\left[(\text{P}_2\text{O}_7)_{2\text{PO}_4}^{''}\right] = [\text{M}_{\text{Ln}}]^2 K_2^{-2} \left\{ p(\text{H}_2\text{O}) \right\}^{-1} \quad (9)$$

$$[h^{\cdot}] = [\text{M}_{\text{Ln}}] K_3^{-1} K_2 \left\{ p(\text{H}_2\text{O}) \right\}^{-1/2} \left\{ p(\text{O}_2) \right\}^{1/4} \quad (10)$$

Fig.8に見られる通り、SPS法による1mol% Sr添加LaPO₄焼結体の導電率が明瞭な同位体効果を示したことから、この焼結体が支配的なプロトン伝導性を示すと考えられる。従って、Fig.9(a)および(b)に示される導電率の分圧依存性は、基本的には試料中のプロトン濃度の分圧依存性に対応していると考えられる。Fig.9(a)より、SPS法による1mol% Sr添加LaPO₄焼結体の導電率は、水蒸気分圧の対数に対し直線的に増加した。これらの直線の勾配は、いずれの温度においても、(5)式より予測される1/2の勾配に比較的近い値を示した。これらの結果は、SPS法による1mol% Sr添加LaPO₄焼結体における支配的な欠陥が酸素欠損 $(\text{P}_2\text{O}_7)_{2\text{PO}_4}^{''}$ であり、支配的な導電種が $(\text{HPO}_4)_{\text{PO}_4}^{\cdot}$ すなわちプロトンであることを示していると考えられる。一方Fig.9(b)に示した通り、SPS法によるSr添加LaPO₄焼結体の導電率は800℃、900℃においてわずかではあるが酸素分圧の増加と共に増加した。これは高温になるにつれて(7)式で表されるp型電子伝導による寄与が無視できなくなるためと考えられる。しかしながら、その酸素分圧依存性は、(7)式から予測される酸素分圧の1/4乗則よりもかなり小さい勾配であった。この結果は、SPS法による1mol% Sr添加LaPO₄焼結体では、(5)式で表されるように酸素分圧に依存しないプロトン伝導が支配的であり、p型電子伝導が全電気伝導に及ば

ず寄与は800~900℃といった高温においても非常に小さいことを示唆している。

SPS法により作製された1mol% Sr添加LaPO₄焼結体試料において得られた以上のような導電率の水蒸気分圧および酸素分圧依存性の結果は、従来のPLS法により作製された試料と類似していた。このことから、Sr添加LaPO₄焼結体の電気伝導特性はSPS法による焼結プロセスによっても変化しない、言い換えれば、SPS法を用いることによりSr添加LaPO₄焼結体の電気伝導特性を保持したまま焼結体の密度を向上させ得ることがわかった。

なお3.1節において述べた通り、SPS法を用いて1mol% Sr添加LaPO₄の焼結を行った場合、焼結温度を変えることによって、焼結体の組織形態を変化させられることがわかった。このような焼結体の組織形態の違いは、焼結体の電気的あるいは機械的特性に大きく影響を及ぼす可能性がある。この点については現在検討中であり、詳細は追って報告する予定である。

4 結 論

本研究により以下の知見が得られた。

- (1) プロトン伝導性Sr添加LaPO₄の焼結に放電プラズマ焼結法を用いることにより、1050℃以上の焼結温度においてほぼ理論密度に近い非常に緻密な焼結体を得られることがわかった。
- (2) 放電プラズマ焼結法によって作製されたSr添加LaPO₄焼結体では、焼結温度の上昇に伴い著しい粒成長が見られた。平均粒子サイズは、1050℃焼結の試料の場合500nm~1μm程度であったのに対し、1300℃焼結の試料の場合10~20μm程度まで変化した。一方、焼結体の密度・組織形態は、10~50MPaの圧力範囲内ではSPS加圧力にはほとんど依存しないことがわかった。
- (3) 放電プラズマ焼結法によって得られたSr添加LaPO₄焼結体は高温、湿潤雰囲気下において支配的なプロトン伝導を示すことがわかった。またその導電率、伝導特性は、従来の常圧焼結法によるSr添加LaPO₄焼結体とほぼ同等であった。
- (4) 以上の結果から、本研究で採用した放電プラズマ焼結法は、高温プロトン伝導性セラミックスの焼結に対し、電気伝導特性を保持したまま焼結体密度を向上させることができる、非常に有効な焼結手法であることが示された。

文 献

- 1) H.Iwahara, T.Shimura and H.Matsumoto: "Protonic Conduction in Oxides at Elevated Temperatures and Their Possible Applications", *Electrochemistry*, 68(2000)154-161.
- 2) T.Norby: "Solid-state protonic conductors: principles, properties, progress and prospects", *Solid State Ionics*, 125(2000)1-11.
- 3) K.-D.Kreuer: "Proton Conductivity: Materials and Applications", *Chem. Mater.*, 8(1996)610-641.

- 4) T.Norby and N.Christiansen: "Proton conduction in Ca- and Sr-substituted LaPO_4 ", *Solid State Ionics*, **77**(1995)240-243.
- 5) K.Amezawa, S.Kjelstrup, T.Norby and Y.Ito: "Protonic and Native Conduction in Sr-Substituted LaPO_4 Studied by Thermoelectric Power Measurements", *J. Electrochem. Soc.*, **145**(1999) 3313-3319.
- 6) K.Amezawa, H.Maekawa, Y.Tomii and N.Yamamoto: "Protonic conduction and defect structures in Sr-doped LaPO_4 ", *Solid State Ionics*, **145**(2001)233-240.
- 7) K.Amezawa, Y.Tomii and N.Yamamoto: "High temperature protonic conduction in Ca-doped YPO_4 ", *Solid State Ionics*, **162-3**(2003)175-180.
- 8) K.Amezawa, Y.Tomii and N.Yamamoto: "High temperature protonic conduction in $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ - LaPO_4 system", *Solid State Ionics*, to be published.
- 9) 北村尚斗, 雨澤浩史, 富井洋一, 山本直一: "Sr添加 NdPO_4 における高温プロトン伝導", *粉体および粉末冶金*, **49**(2002)856-860.
- 10) N.Kitamura, K.Amezawa, Y.Tomii and N.Yamamoto: "Protonic conduction in rare earth orthophosphates with the monazite structure", *Solid State Ionics*, **162-3**(2003)161-165.
- 11) N.Kitamura, K.Amezawa, Y.Tomii, N.Yamamoto and T.Hanada: "Protonic conduction in Sr-doped $(\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x)\text{PO}_4$ ", to be published.
- 12) K.Amezawa, Y.Tomii and N.Yamamoto: "High temperature protonic conduction in $\text{La}_7\text{P}_3\text{O}_{18}$ ", *Solid State Ionics*, to be published.
- 13) 雨澤浩史, 富井洋一, 山本直一: "La-P-O 系焼結体の電気伝導特性", 平成14年度粉体粉末冶金協会春季大会講演概要集, (2003)53.
- 14) 北島幸典, 雨澤浩史, 北村尚斗, 富井洋一, 山本直一: "La-P-O 系焼結体の電気伝導特性(II)", 平成14年度粉体粉末冶金協会秋季大会講演概要集, (2003)139.
- 15) K.Amezawa, N.Takahashi, H.Kondo, N.Kitamura, Y.Tomii and N.Yamamoto: "High temperature protonic conduction in rare earth orthoborates with the Aragonite-type structure", *Solid State Ionics*, to be published.
- 16) 高橋信之, 雨澤浩史, 北村尚斗, 富井洋一, 山本直一: "La₂O₃-B₂O₃ 系焼結体の電気伝導特性", 平成14年度粉体粉末冶金協会秋季大会講演概要集, (2003)137.