



Title	安定化ジルコニア固体電池起電力法による酸化物および固体合金の熱力学的研究
Author(s)	片山, 巖
Citation	大阪大学, 1977, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/31923
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名・(本籍)	片 山 巖
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	第 4 0 3 8 号
学位授与の日付	昭 和 52 年 7 月 27 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
学 位 論 文 題 目	安定化ジルコニア固体電池起電力法による酸化物および固体合金の熱力学的研究
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 幸塚 善作 (副査) 教 授 荻野 和巳 教 授 三谷 裕康 教 授 森田善一郎 教 授 稔野 宗次 教 授 岩本 信也

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は安定化ジルコニア固体電解質を用いた電気化学的測定法により高温における各種金属酸化物、複合酸化物の標準生成自由エネルギー、固体合金および酸化物固溶体の熱力学的諸数値を決定し、またこの原理を工業的に利用した新しい酸素プローブの開発に成功した結果をまとめたものであり、つぎの 8 章からなっている。

第 1 章の緒言では本研究の意義および目的について述べ、さらに本研究の成果の概要について述べている。

第 2 章では本研究のすべてに使用されている安定化ジルコニア固体電解質の性質と起電力法の原理について述べている。

第 3 章は各種金属の酸化物、複合酸化物の標準生成自由エネルギーを測定した結果について述べたものであり、実験誤差についても検討し、本実験結果の信頼度の高いことを確認している。

第 4 章は Ni あるいは Co を含んだ多くの二元系固体合金の熱力学的性質を決定した結果について述べたものである。

一次固溶体領域の比較的広い系においては、原子半径の差が熱力学的性質に大きな寄与を示すことを明らかにし、また CsCl 型化合物においては活量値から格子欠陥モデルに従って存在する欠陥の種類を決め、さらに化学量論組成における不規則度を決定している。

第 5 章は Fe_3O_4 — ZnFe_2O_4 系固溶体の熱力学的性質について述べたものである。この系が Fe_2O_3 または ZnO と共存する場合の起電力測定実験を行い、それらの結果から成分の活量を計算する新しい解析方法を考案し、さらにそれを用いた計算結果から Fe_2O_3 と共存する場合と ZnO と共存する場合

とでは熱力学的性質の組成依存性が大きく異なることを明らかにしている。

第6章では固体電池起電力法を工業的に利用する場合の参照電極について検討し、その結果 $\text{Fe} \cdot \text{Fe}_x\text{O}$ の固体電極を用いた極めて簡便で且つ精度のよい酸素プローブの開発に成功したことについて述べている。

第7章では以上述べてきた安定化ジルコニア固体電池起電力法を使用する場合の一般的な注意事項について系統的にまとめている。

第8章では本研究結果を総括的に述べている。

論文の審査結果の要旨

本論文では近年C. Wagnerらによって開発された安定化ジルコニア固体電池起電力法を金属の酸化物、複合酸化物の標準生成自由エネルギー、固体合金および酸化物固溶体の熱力学的諸性質の決定に適用し、極めて信頼性のある多くの数値を決定したことについて述べている。

これらの熱力学的数値は高温での冶金反応を物理化学的に考察する上で欠かせない重要な情報となるものである。また本論文では固体電池起電力法を用いた実験においては、電解質の特性を十分理解し、最適の電池の構成を考えるなど細心の注意を払うことにより、はじめて精度のよい安定な平衡起電力を測定することができることを示しており、さらに電池の可逆性を種々の方法で確認することにより実験結果の信頼性を立証している。このような新しい固体電池起電力法の実験技術について系統的に解析した研究は、まだほとんどなく、今後さらに多方面に利用されるこの実験技術に対して多くの示唆を与えるものである。

このようにして得られた極めて精度のよい実験結果にもとづいて合金の平衡状態図の理論的解析、あるいは従来発表されている合金モデルに従った解析、さらには二元系におけるGibbs—Duhemの式の新しい展開法の考察など新しい知見を数多く示している。

またこの実験原理の工業的利用の一つとして、液体金属中の酸素濃度あるいは気相中の酸素分圧を測定するための酸素プローブについて研究し、 $\text{Fe} \cdot \text{Fe}_x\text{O}$ の小型の固体参照電極を用いた新しい酸素プローブの開発に成功している。

以上のように本論文は安定化ジルコニア固体電池起電力法を用いて高温における各種熱力学的数値に関する多くの知見を与え、さらに工業的には独特の参照電極を用いた酸素プローブの開発に重要な指針を与えるもので、冶金工学的にも工業的にも貢献するところが大きい。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。