



Title	固体電解質電池起電力法によるInを含む液体合金の熱力学的研究
Author(s)	鄭, 敏輝
Citation	大阪大学, 1988, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/35890
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

【6】

氏名・(本籍)	てい 鄭	びん 敏	き 輝
学位の種類	工	学	博 士
学位記番号	第	8 1 5 7	号
学位授与の日付	昭 和 63 年 3 月 25 日		
学位授与の要件	工学研究科冶金工学専攻 学位規則第5条第1項該当		
学位論文題目	固体電解質電池起電力法による In を含む液体合金の熱力学的研究		
論文審査委員	(主査) 教 授 幸塚 善作		
	教 授 森田善一郎		教 授 荻野 和巳

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は安定化ジルコニア固体電解質電池起電力法を用いて行われた In を含む 2 元系及び 3 元系液体合金の熱力学的性質に関する研究結果を纏めたもので、序論と 5 章から構成されている。序論では本研究の目的と意義及び本論文の概要について述べている。

第 1 章では、本研究に用いた安定化ジルコニア固体電解質の結晶構造及び酸素イオン電導性について述べ、それを用いた酸素濃淡電池の電気化学的理論ならびに本研究の実験条件としての酸素分圧と温度が安定化ジルコニア固体電解質のイオン電導領域内にあることを述べている。

第 2 章では空気、白金参照極を用い液体合金中の酸素を試料極とした酸素濃淡電池を構成し、起電力測定及び電量滴定実験によって測定した液体合金中の酸素の活量と濃度から酸素の活量係数を求め、さらに酸素溶解度を求めている。すなわち、酸素溶解度が小さくて合金中の In の活量の測定に対する影響が無視できることを確認した上、 $\text{In} + \text{In}_2\text{O}_3$ を参照極とし、 In_2O_3 と共存した In を含む 2 元系液体合金中の酸素を試料極とした酸素濃淡電池を構成し、In-Pb, In-T 1, In-Sb 各 2 元系液体合金中の In の活量を測定し、合金の熱力学的諸量を求めている。

第 3 章では、In-Bi-Pb, In-Pb-Sb 3 元系液体合金について同じ酸素濃淡電池起電力法を使って合金の全組成範囲にわたって In の活量を測定し、さらに 3 元系の熱力学的諸量を Gibbs-Duhem の式から Darken によって導出された計算式に従って算出している。3 元系を構成する 3 つの 2 元系の熱力学的データから 3 元系の熱力学的諸量を推定する新しい計算式を提案し、この計算式を使って本研究の実験値をうまく表現できることを確認している。

第 4 章では前章で提案している計算式の応用例について述べている。その式を使って、すでに発表さ

れている2元系のデータからIn-Bi-Tl 3元系液体合金の熱力学的諸量を推定している。一方この3元系のTl濃度の低い、測定容易な領域において起電力測定実験を行い、合金の熱力学的諸量を求め、推定値とこの実験値とよく一致することを確認している。

またIn-Pb-Sb 3元系合金については前章で提案している計算式に従って計算される3元系液体合金の熱力学的諸量を使用して3元系合金の液相線を推定し、さらに各温度における平衡状態での組成と相との関係を決定している。

論文の審査結果の要旨

近年Inを含む合金あるいは金属間化合物が電子材料、半導体材料としてよく用いられるようになったが、その材料の製造プロセスの基礎資料として重要な熱力学的性質はほとんど明らかにされていない。

本論文は安定化ジルコニア固体電解質起電力法によりInを含む2元系及び3元系合金中のInの活量を測定し、これら液体合金の熱力学的諸量を決定した結果を纏めたもので、その主な成果を要約すると次の通りである。

- (1) 安定化ジルコニアを酸素分圧測定用と、電量滴定法のための酸素ポンプ用の2つの機能を利用した改良型電量滴定法によりIn-Pb, In-Tl液体合金中の酸素の活量と濃度を決定している。この測定結果から In_2O_3 と共存するIn合金中の酸素の溶解度は極めて小さいことを明らかにしている。
- (2) Inを含む液体合金の熱力学的性質を決定する場合、 $(\text{In} + \text{In}_2\text{O}_3)$ を参照極とし、 $[\text{In}_2\text{O}_3 + (\text{In} \text{ 合金})]$ を測定極とした酸素濃淡電池の平衡起電力をある温度範囲で測定する実験方法が極めて精度の良い優れた方法であることを確認している。
- (3) 2元系合金としてはIn-Pb, In-Tl, In-Sb系、3元系合金としてはIn-Bi-Pb, In-Pb-Sb, In-Bi-Tl系に注目し、それぞれ適当な温度範囲内でInの活量を決定し、各種熱力学的数値を決定している。
- (4) 3元系を構成する3つの2元系の熱力学的データから3元系の数値を算出するための新しい計算式を導出している。本研究で実験的に求められた2元系及び3元系の熱力学的諸量をもとにして、従来提案されていた計算式よりも本研究で導出された計算式が3元系の一部が正則溶液から偏位する場合に、とくに有効に使用できることを明らかにしている。

以上のように本論文はInを含む液体合金の熱力学的性質に対して新しい知見を与えており、その成果は冶金工学の発展に大きく寄与している。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。