

起電力法による合金，化合物の熱力学的研究

片山 巖

(平成元年8月8日受理)

Thermodynamic Study of Alloys and Compounds by EMF Method

Iwao Katayama

The recent studies concerning the thermodynamic properties of the solid state materials derived from the emf method with the solid electrolytes are reviewed. Materials described in this paper are solid alloys, intermetallic compounds, compound solid solutions, oxides, oxide solid solutions, and some carbides. This paper was intended to compensate for reviews by us (ref. 5 and 7) and by Pratt (ref. 10).

1. はじめに

金属合金，化合物などの熱力学的研究は各種の測定方法により古くから行なわれている。起電力法に限っても固体電解質が用いられるようになってから特に高温におけるデータが蓄積されてきた。安定化ジルコニアに関しては1957年のKiukkolaとWagner¹⁾による論文が先駆的なものであり，1962年にRappとMaak²⁾がはじめてCu-Ni 固体合金について測定された酸素分圧から成分元素であるNiの活量を導いた。それ以来この方法が合金の熱力学的測定に広く用いられてきた。各種固体電解質のイオン輸率が明らかにされるにつれ，それらの使用条件も明確になり，安定化ジルコニア，トリア，CaF₂， β -アルミナ等の固体電解質が高温における物質の熱力学的性質，特に化学ポテンシャル，標準生成自由エネルギーの精度よい測定に用いられるようになった。

原理的には化学ポテンシャルの差を起電力として測定する起電力法と外部から直流電位を印加して固体電解質を通してイオンを移動させる電量滴定法の2つがあり，この2つのうちのいずれか一方を，あるいは両方を組み合わせる方法を用いて研究が進められている。

本稿は固体電解質を用いた研究例のいくつかを紹介

することを目的とする。この方法もほぼ完成されたものになった感があり，膨大な論文が提出されているので比較的最近のものに限ることとする。すでに後藤ら³⁾，齋藤ら⁴⁾が豊富な経験に基づいて解説し実験上の問題も詳しくとりあげている。筆者らも興味ある起電力法の利用の仕方について解説し⁵⁾，合金，酸化物の熱力学的研究に関して1980年のSubbarao⁶⁾の集録以降の文献を集録した⁷⁾。また固体合金の熱力学的研究についてはHultgrenら⁸⁾の集録以降の論文を集録している⁹⁾。Pratt¹⁰⁾は1988年4月の“Thermodynamics of alloys - Discussion Meeting (Wien)”で1988年までの論文460編を集録しているので，本稿ではこれらとできるだけ重複を避けるよう心がけた。また酸化物に関してはデータが膨大であるのでごく一部の研究例のみを示すことにした。

2. 合金の熱力学的性質の研究

2.1 固溶体の活量測定

Cu-Ni 合金は全率固溶体を形成し活量の組成依存性を調べるのに好都合である。Rappら²⁾が初めてジルコニアを用いた起電力法にNiの活量を測定した。筆者ら¹¹⁾はNi, NiO|ZrO₂ (+CaO)|Cu-Ni, NiO|ZrO₂ (+CaO)|Ni, NiO で表わされるダブルセルで円板状の固体電解質と試料極とを用いて再測定を行なった。ここで合金に添加したNiOは酸素分圧(P_{O_2})を一定にするために添加されたものであり，活量の基準はNiOと共存するNiである。Notinら¹²⁾は点電極を用いた非定常法により活量を測定した。またMoserら¹³⁾は筆者らが作成した試料を用いて再測定しているがこれらはいず

大阪大学工学部材料開発工学科

吹田市山田丘2-1 〒565

Department of Materials Science and Processing,
Faculty of Engineering, Osaka University, 2-1
Yamada-oka, Suita, Osaka 565, Japan

れもよく一致した活量値を与えている。

Kleykamp¹⁴⁾は $\text{ThO}_2(+\text{Y}_2\text{O}_3)$ を用いてTa-Rh合金中のTaの活量を測定している。測定に先だち Ta_2O_5 が合金の全組成範囲にわたって共存できることが確かめられている。Cimaら¹⁵⁾が求めたNb-Rh-O, Nb-Pd-O系の状態図をFig. 1に示すが、両者とも共存する酸化物が合金の組成によって異なることがわかる。彼らが用いたセルの1つ $\text{Pt}|\text{Nb}(\text{Pd}), \text{NbO}_2|\text{ThO}_2+\text{Y}_2\text{O}_3|\text{NbO}_2, \text{Nb}_2\text{O}_{4.8}|\text{Pt}$ における全反応は $2.5 \text{Nb}_2\text{O}_{4.8} + \text{Nb}(\text{Pd}) = 6 \text{NbO}_2$ となり $\Delta \bar{G}_{\text{Nb}} = 6\Delta G_f^\circ(\text{NbO}_2) - 2.5\Delta G_f^\circ(\text{Nb}_2\text{O}_{4.8}) + 4EF$ によって NbO_2 と共存

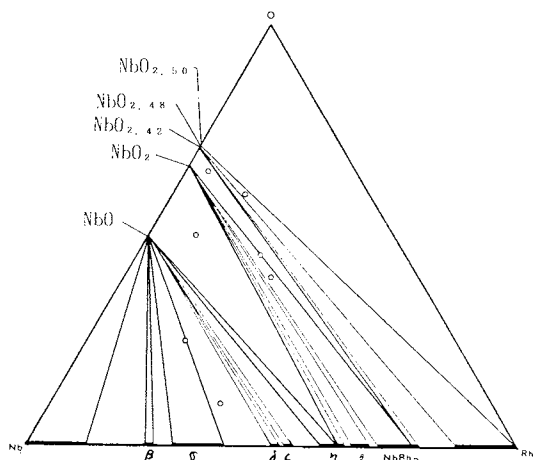


Fig. 1a The Nb-Rh-O phase diagram at 1273 K. (ref. 15).

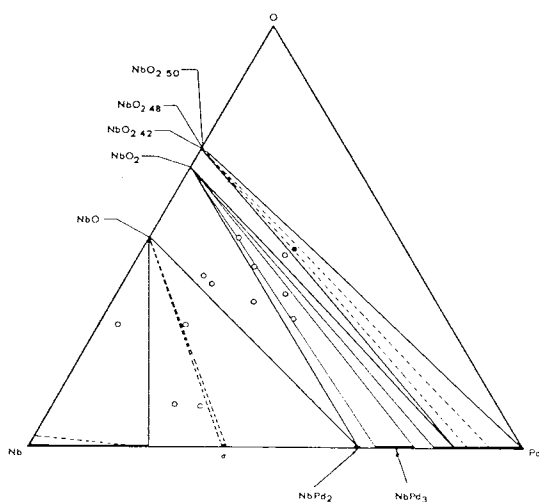


Fig. 1b The Nb-Pd-O phase diagram at 1273 K. (ref. 15).

する合金中のNbの部分モル自由エネルギー $-\Delta \bar{G}_{\text{Nb}} (= RT \ln a_{\text{Nb}})$ が求められる。ここで ΔG_f° は標準生成自由エネルギー, E は起電力, F はファラデー定数である。

Ni-Mo合金については筆者ら¹¹⁾, Meshkovら¹⁶⁾, Jacobら¹⁷⁾が測定しているがFig. 2に示すように得られた活量は必ずしも一致しているとはいえない。Jacobらは雰囲気中の不活性ガス中の残存酸素ガスによって合金中のMoが酸化することが低い活量値を与えるとしているが、実験的には Po_2 がそれほど小さいとは考えられず、平衡時間に関する考慮が必要と思われる。実験的には低い起電力(活量は大きくなる)しか得られない方が問題があるように思われる。

Azadら¹⁸⁾は従来の起電力法で得られる情報と異なる情報を得る方法を発表している。metastable galvanic cell methodとよばれるものでFe-40at%Cr, Ni-25at%Cr合金およびステンレス鋼中の各成分の活量を実験的に測定している。たとえばNi, $\text{NiF}_2|\text{CaF}_2|\text{NiF}_2, \text{Ni}_{\text{s.s.}}$ なるセルでは973 K以下であればはじめの48hの間は再現性のある起電力が得られステンレス中のNiの活量が得られることを示している。同様にしてM, $\text{MF}_2|\text{CaF}_2|\text{MF}_2, [\text{M}]_{\text{s.s.}}$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Mo}$)なるセルの起動力から a_{M} を求めている。

この他固体合金についてはFe-Co¹⁹⁾, Pd-X ($\text{X}=\text{Gd}, \text{Y}, \text{Ce}$)²⁰⁾, Ni-Mn²¹⁾, Co-Ni-Mn²²⁾などがジルコニア, トリア, CaF_2 を用いて測定されている。酸化物とフッ化物とを比べると後者の方が一般に合金中の

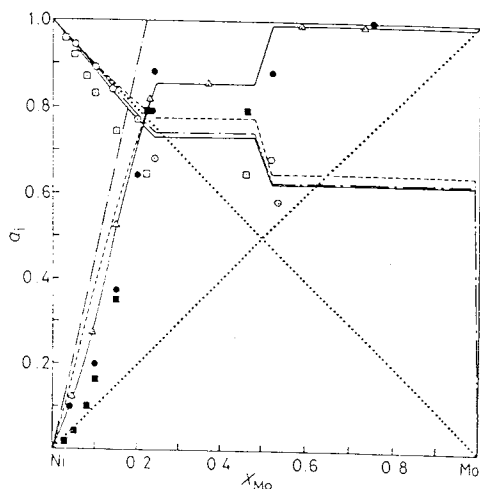


Fig. 2 Activity-composition relations in Ni-Mo system at 1373 K. (---) Brewer et al.; (----) Kaufman and Nesor; (●, ○) Katayama et al.; (■, □) Meshkov et al.; (△, —) this work. (ref. 17)

溶解度は小さいので CaF_2 を用いる方がよいのかも知れないが、用いられる試薬の純度、取扱い上の問題なども考慮に入れる必要がある。

2.2 金属間化合物の熱力学的研究

二元系合金にあらわれる金属間化合物の種類は数多いが B 2 型化合物は比較的よく研究されている。この化合物は line compound になるものと組成幅の広い不定化性をもつものに大別され、後者については熱力学的特性と欠陥構造との関連が調べられ、Chang と Neumann²³⁾ が約 30 個の系についてまとめている。筆者ら²⁴⁾ は $\text{Pt} | \text{Re} | \text{Co-Ga}, \text{Ga}_2\text{O}_3 | \text{ZrO}_2 (+\text{CaO}) | \text{Fe}, \text{Fe}_x\text{O} | \text{Pt}$ なるセルを用いて Co-Ga 合金の活量を測定し、活量の組成依存性から Co 相中の Ga の溶解度は Elliott の状態図に示されている値の 2 倍近くになることを確かめ、活量の温度依存性から β 相 (B 2 型化合物) の生成熱を算出した。Mikula ら²⁵⁾ は最近 β 相について活量を再測定している。彼らの結果を Fig. 3 に示す。図中の理論曲線は

$$\ln \left(\frac{a_{\text{Ga}}}{a_{\text{Ga}}^\circ} \right)^2 = \ln \frac{(1+\alpha)^2 (1-z) (1+2x)^2 \alpha}{(1+z)^2 (1-\alpha) (z-2x)}$$

の関係を用いて計算したものである。ここで $a_{\text{Ga}}, a_{\text{Ga}}^\circ$ は組成 x および $x=0$ における Ga の活量で、 x は $x = x_{\text{Ga}} - 0.5$ で表わされる原子分率による組成、 z は組成 x における空孔濃度、 α は $x=0.5$ における空孔濃度で disorder parameter とよばれるものである。

Schaller ら²⁶⁾ は $\text{Al-Co}, \text{AlF}_3 | \text{CaF}_2 | \text{Y}, \text{YF}_3$ および $\text{Al}, \text{AlF}_3 | \text{CaF}_2 | \text{Y}, \text{YF}_3$ なるセルを用いて 0 ~ 48.7 at% Al-Co 合金中の Al の活量を 900 ~ 1050 K で

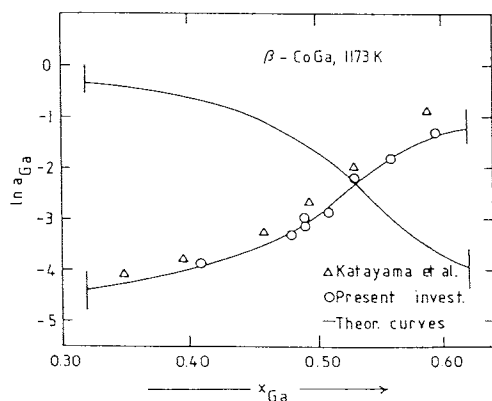


Fig. 3 Activity-composition relations at 1173 K in the β -CoGa phase. At the Stoichiometric composition $\ln a_{\text{Co}} = -1.75$ and $\ln a_{\text{Ga}} = -2.90$. The disorder parameter $\alpha = 3.8 \times 10^{-2}$. (ref. 25)

測定している。Fig. 4 に用いられたセルの部分を示す。電極を閉じ込めるのにグラファイトルツボを用い、電解質と電極の接触をよくするために Ta 製スプリングを用いている。

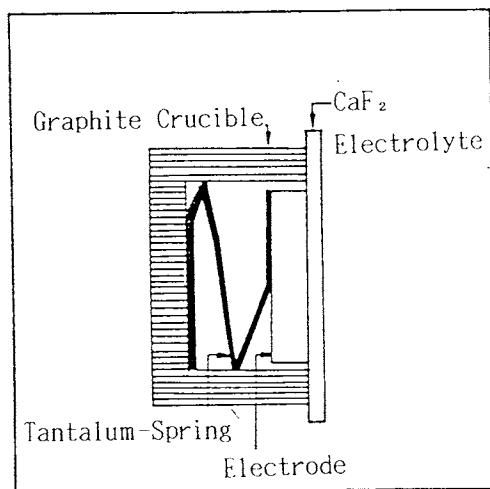


Fig. 4 The capsulating of the alloy electrode. (ref. 26)

その他の金属間化合物について Rezhukhina は La-Ni²⁷⁾, La-Co²⁸⁾ について、Smith らは Y-Fe²⁹⁾, Y-Co³⁰⁾ 系の生成自由エネルギーを CaF_2 を用いて測定している。Morisson らは Pb リッチの液相と共存する CePb_3 ³¹⁾ および LaPb_3 ³²⁾ の生成自由エネルギーを CaF_2 ルツボを用いて測定している。

Mallika らは高速中性子炉燃料で問題になる TeO_2 , Sb_2O_3 , Sb_2Te_3 , MoTe_2 の生成自由エネルギーを求めるために空気・白金極を参照極として $\text{Te} + \text{TeO}_2$ ³³⁾, $\text{Sb} + \text{Sb}_2\text{O}_3$ ³³⁾, $\text{Sb}_2\text{Te}_3 + \text{Te} + \text{Sb}_2\text{O}_3$ ³³⁾, $\text{MoTe}_2 + \text{Te} + \text{MoO}_2$ ³⁴⁾ の示す P_{O_2} を測定している。Sb + Sb_2O_3 に関しては $E/\text{mV} \pm 1.2 = 1185.86 - 0.45891 T/K$ (662 ~ 890 K) が提出されているが筆者ら³⁵⁾ の $E/\text{mV} \pm 0.8 = 1184.9 - 0.4518 T/K$ とよく一致している。電極材料として彼らは Pt/C を、筆者らは Pt/Re を用いている。Prasad³⁶⁾ は $\text{Pt} | \text{Au} | \text{Ni}_{0.595} \text{Te}_{0.405}, \text{NiO} | \text{ZrO}_2 (+\text{Y}_2\text{O}_3) | \text{air}, \text{Au} | \text{Pt}$ なるセルを用いて Ni_3Te_2 の生成自由エネルギーを測定している。

伊藤ら³⁷⁾ は β -アルミナを用いた SO_x 用センサーの参照極として Na の活量が一定となる 2 相共存の $\text{Au} + \text{Au}_2\text{Na}$ が適していることを見出したが Fig. 5 に示すような装置を用いて起電力を測定し、 $E/\text{mV} \pm 1.2 = 848.3 - 0.2757 T/K$ (623 ~ 965 K) を得ている。Jacob ら³⁸⁾ は

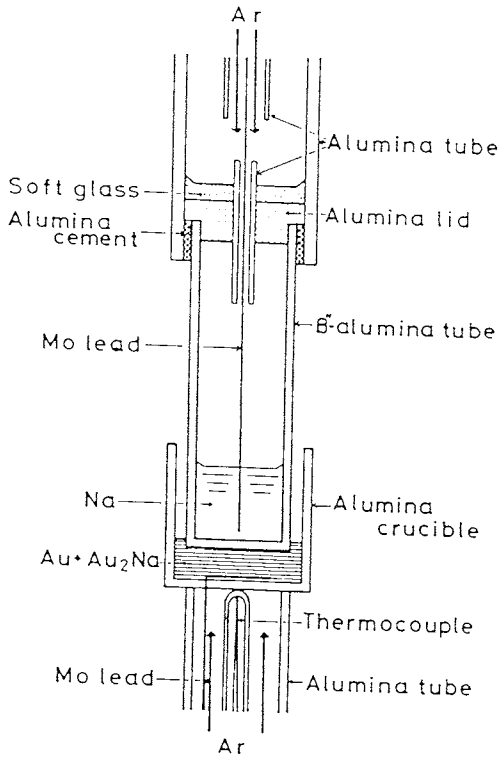


Fig. 5 Schematic depiction of the cell: Mo|Na(l)|β'-alumina|Au+Au₂Na|Mo. (ref. 37)

$E/\text{mV} \pm 1.7 = 830 - 0.258 T/\text{K}$ を報告している。Au 中の Na の溶解度が無視できることから $E = (-RT/F) \ln a_{\text{Na}}$ より $\text{Au (s)} + \text{Na (l)} \rightarrow \text{Au}_2\text{Na (s)}$ の ΔG_f が算出できる。

Cömert ら³⁹⁾ はジルコニアを用いて Co-Sn 系の活量を測定している。Zabdyr ら⁴⁰⁾ は $\text{Na (l)} | \beta\text{-アルミナ} | \text{Ga (l)} + \text{NaGa}_4 \text{ (s)}$ と $\text{Na (l)} | \beta\text{-アルミナ} | \text{NaGa}_4 \text{ (s)} + \text{Na}_5\text{Ga}_8 \text{ (s)}$ なるセルを用いて NaGa_4 , Na_5Ga_8 の ΔG_f を測定している。このとき Na を電量滴定法によって移動させ Na 濃度を変えている。

2.3 化合物固溶体の活量測定

固体電池起電圧法のこの分野における利用例は少ない。Mikula ら²⁵⁾ は $(\text{Co}_{.25}\text{Ni}_{.75})\text{Ga}$, $(\text{Co}_{.50}\text{Ni}_{.50})\text{Ga}$, $(\text{Co}_{.75}\text{Ni}_{.25})\text{Ga}$ の Ga を 40~60 at% にして β 相内の活量を測定している。筆者ら⁴¹⁾ は III-V 化合物半導体の GaAs と InAs が全率固溶体を作ることに着目し, GaAs-InAs 系の Ga の活量を測定することを考えた。用いたセルは $(-)\text{Ga}, \text{Ga}_2\text{O}_3 | \text{ZrO}_2 (+\text{CaO}) | (\text{GaAs})_x(\text{InAs})_{1-x}, \text{Ga}, \text{Ga}_2\text{O}_3 (-)$ である。ここで重要なことは測定極に微量の Ga を添加し合金組成を低

As 側に寄せてあることで、わずかの As 濃度の変化によって Ga の活量が大きく変わる領域 (line compound 内) をはずしている。この Ga の添加により比較的短時間で平衡起電圧が得られ起電圧も安定した。添加した Ga 化合物半導体と平衡して $\text{Ga}(\text{Ga-In-As 3 元系融体})$ になるのであるから Stringfellow らのモデル計算による相関係から判断すれば In を添加する方が平衡に達するのが早いかも知れないが、合金粉末と混合する場合、ねばいので技術的にむずかしくなる。Fig. 6 に得られた起電圧と温度との関係を示す。X = 0.3 の印の違いは微量の Ga を添加したものと、添加しないで長時間をかけて As 濃度がわずかに減少したと考えられる結果とをあらわし、両者はよく一致していることがわかる。その他の成分についてはいずれも微量の Ga を添加している。Ga を添加しない場合には安定な起電圧が得られないで時間とともに起電圧の低下がみられる場合が多かった。Fig. 7 に得られた活量を示す。X_{GaAs} の上昇とともに 0.7 あたりから急激に上昇することがわかる。活量の温度依存性は小さいことがわかった。Fig. 8 に得られた Ga の活量から計算された蒸気圧を示す。両端の二元系については Tmar ら⁴²⁾ がまとめた値を示している。

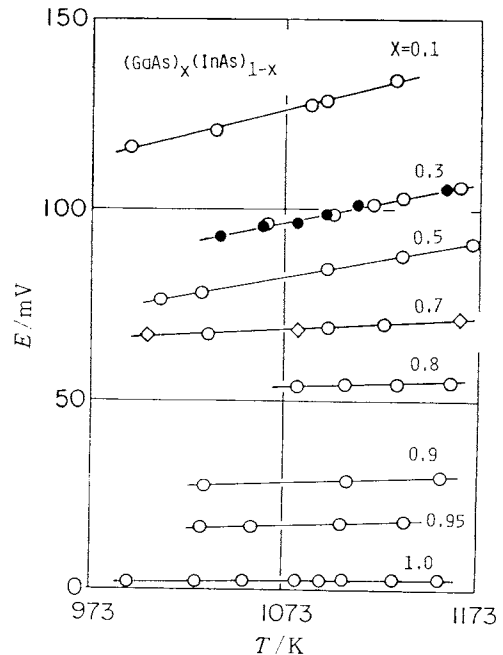


Fig. 6 Temperature dependence of the emf of the cell: $(-)\text{Ga}, \text{Ga}_2\text{O}_3 | \text{ZrO}_2 (+\text{CaO}) | (\text{GaAs})_x(\text{InAs})_{1-x}, \text{Ga}, \text{Ga}_2\text{O}_3 (+)$.

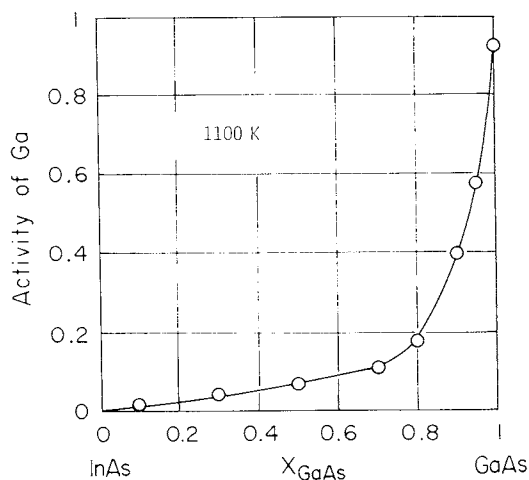


Fig. 7 Activity of gallium in InAs-GaAs solid solutions in the arsenic poor side.

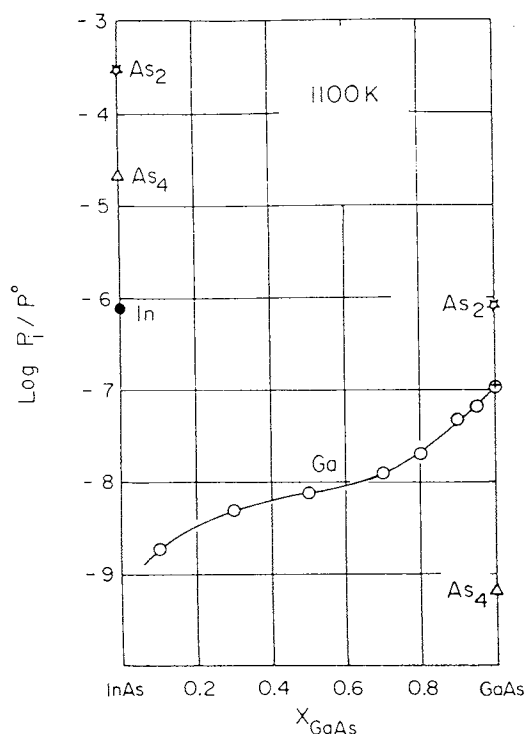


Fig. 8 Partial pressure above GaAs-InAs solid solutions in the arsenic poor side. P° is a standard pressure (101.325 kPa).

InAs-GaAs系の格子定数はVegardの法則に従い、かつ組成による変化が大きいので起電力測定前後あるいは

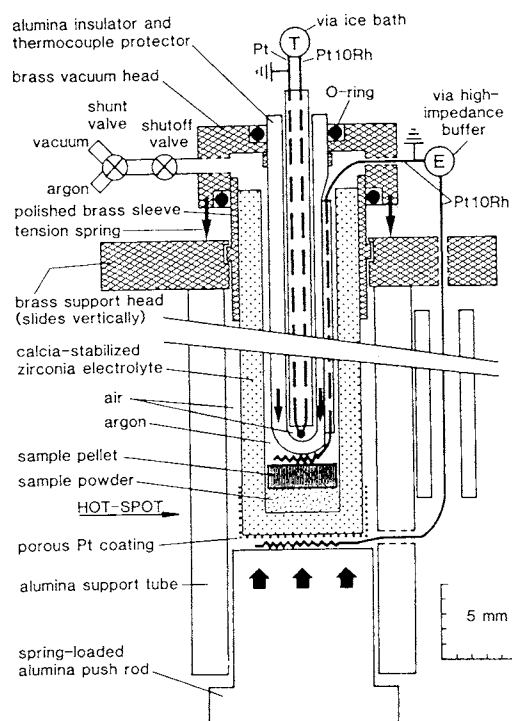


Fig. 9 Partly schematic diagram of the solid electrolyte cell; the lower half of the diagram is drawn to scale. (ref. 44)

Ga添加前後の組成変化の判定に用いることができる。Asが共存する側の組成については現在測定中であるが、これが完了すればline compoundの両側のGaの化学ポテンシャルが判明する。同様の手法でZnTe-CdTe系についても測定している⁴³⁾。

3. 酸化物、酸化物固溶体その他の化合物の熱力学的研究

この領域の研究例は非常に多いのでいくつかについてのみ示すことにする。最近の研究については先に述べたPrattの集録¹⁰⁾を参照されたい。

Fig. 9にHolmesら⁴⁴⁾がデータが豊富にある Cu_2O 、 NiO 、 CoO 、 Fe_xO の標準生成自由エネルギー ΔG_f° を測定するのに用いた装置図を示す。試料上のデッドスペースを小さくし、電極|電解質間の接触をよくする工夫以外に炉の均熱帯に温度依存性があることに注目し、セルの部分が上下に動けるようにして測定を行ない、従来の研究結果と詳細に比較検討を行なっている。

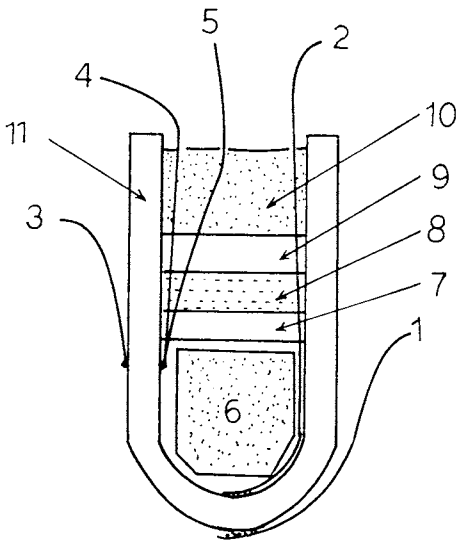
Itoら⁴⁵⁾は V_2O_{5-x} の不定比性と V_2O_5 - V_4O_9 の平衡酸素分圧を測定するのに電量滴定法を採用している。

Fig.10に用いられたセルを示す。①②の白金が滴定用リードで③④が起電力測定用で、 V_2O_5 試料はPt箔に包まれてジルコニアチューブ内に入れられ、⑦⑧⑨でデッドスペースを小さくし、 B_2O_3 で封じ込めている。測定温度(880–936 K)では B_2O_3 は液体になっている(融点は723 K)。これにより測定精度が向上し、 V_2O_5 の欠陥構造に関する考察ができ、 $2V_V^X + O_V^X \rightarrow V_V' + (V_V' + \square\ddot{o}) + \frac{1}{2}O_2$ に対して $\Delta G^\circ/J = 1.32 \times 10^5 - 5.6 T/K$ を得ることができた。ここで $\square\ddot{o}$ は酸素空孔、 O_V^X は正規の格子位置の酸素、 V_V^X は V^{5+} イオン、 V_V' は V^{4+} イオン、 $()$ は欠陥会合を表わす。Hölscherら⁴⁶⁾は2つの固体電解質を用い、一方を滴定用、他方を起電力測定用とし、さらに外側の雰囲気ガスを N_2/O_2 あるいは CO/CO_2 として内部の試料の示す酸素分圧とはほぼ同じ値に保持することにより固体電解質を通しての酸素の漏れを最小にして $Co_{1-\delta}O$ の微量の不定比性を調べている。ここで用いた

ゼロポイント法は高温で有効であり、そのさいのガスとしては漏れた酸素を反応によって消化し酸素分圧の変化を大きくしないいわゆる緩衝能力(buffer capacity)の大きい CO/CO_2 が好ましい。

最近高温超電導体が話題になっているが、これらの高温における相関係、酸素分圧依存性などを調べるのに起電力法は有効である。Sreedharanらは $Y_2Cu_2O_5$ ($ZrO_2 (+Y_2O_3)^{48)$, $Y_2BaO_4(CaF_2)^{49)$, $YBa_2Cu_3O_{7-x}(ZrO_2 (+Y_2O_3))^{50)$ の相安定性と相変態を調べている。()内は用いた固体電解質を示す。Tociら⁵¹⁾は $YBa_2Cu_3O_{6.5+x}$ の酸素分圧を測定し、850 K付近で変態が起こることを示している。Pankajavalliら⁵⁰⁾は846 Kを与えている。

固体電解質として最近 β -アルミナあるいは β'' -アルミナが多用されているが、安定化ジルコニアや CaF_2 に比べると活性であり取扱い、保管などに注意が必要である。逆に興味ある利用の仕方があること、さらにNaイオンを置換して別のイオン伝導体として利用できるなどの利点がある。最近の研究に関しては伊藤ら⁵²⁾が実験的な問題点を含めて詳細に述べているので参照していただきたい。Fig.11に伊藤らがまとめた β -アルミナ中の Na_2O の活量を示す。研究者間のバラツキが大きいが基準極に用いた物質の熱力学的数値の誤差、不適切なNa



- 1~4 Pt wire
- 5 Pt-Rh(13%) wire
- 6 Sample wrapped with Pt foil
- 7 Alumina plate
- 8 Alumina cement
- 9 $2B_2O_3 \cdot Al_2O_3$ cement
- 10 Boron oxide
- 11 $ZrO_2(+Y_2O_3)$ tube

Fig. 10 Schematic depiction of the cell for the coulometric titration. (ref. 45)

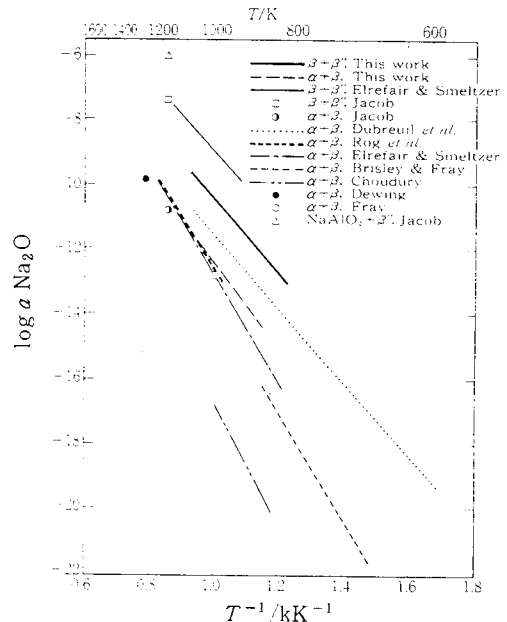


Fig. 11 Temperature dependence of activity of Na_2O in the Na-type β -alumina. (ref. 52)

標準極の選定，試料表面での異物質の生成などがその原因とされている。 Ca^{2+} ⁵³⁾， La^{3+} ⁵³⁾， K^{+} ^{53)~55)}， H_3O^{+} ⁵⁵⁾， Fe^{2+} ^{3+ 56)}， Zn^{2+} ⁵⁷⁾， Ni^{2+} ⁵⁷⁾などのイオンでNaイオンが置換された β -あるいは β'' -アルミナについても研究されている。

筆者ら⁵⁸⁾は Fe_2O_3 ， Fe_3O_4 ： ZrO_2 (+CaO) | Fe_3O_4 - MFe_2O_4 ， Fe_2O_3 (M=Zn, Ni, Cu, Co) なるセルの起電力値から Fe_2O_3 と共存するスピネル固溶体 Fe_3O_4 - MFe_2O_4 中の Fe_3O_4 の活量を求めた。 Fe_3O_4 - Zn Fe_2O_4 系についてはほぼ理想溶体の挙動をすることを報告したが，Fitznerら⁵⁹⁾はRaoult則から大きく負に偏倚する結果を得，Schaeferら⁶⁰⁾は再測定を行ないZn Fe_2O_4 側の組成でかなり大きく正偏倚する結果を得ている。 Fe_2O_3 を含む系は平衡に達するのに時間がかかり，そのために異なる結果が得られたとされている。再測定が必要な例の1つであろう。

その他の酸化物等の固溶体としてCu Cr_2O_4 - Ni Cr_2O_4 ⁶¹⁾，NiAl $_2\text{O}_4$ - MgAl $_2\text{O}_4$ ⁶²⁾，TiO $_2$ - MoO $_3$ ⁶³⁾，Ni $_2$ SiO $_2$ - Mg $_2$ SiO $_4$ ⁶⁴⁾などの活量が測定されている。Ni $_2$ SiO $_4$ - Mg $_2$ SiO $_4$ 系は1200~1600Kで Pt|Ni, SiO $_2$ ，Ni $_2$ SiO $_4$ | ZrO_2 (+CaO) | Ni, NiO | Pt，Pt | Ni, SiO $_2$ ，Ni $_2$ SiO $_4$ | ZrO_2 (+Y $_2\text{O}_3$) | Ni, NiO | Pt で表わされる二重管方式で測定される。Ni, NiO 参照極は $2\text{Ni} + \text{SiO}_2 + \text{O}_2 = \text{Ni}_2\text{SiO}_4$ が平衡に達するのに長時間を要することから採用されている。Ni $_2$ SiO $_4$ 量が低い組成では固体電解質を通しての酸素の移動のために測定がむずかしく，このためにCO/CO $_2$ ガスを用いてゼロポイント法が採用されている。

CaF $_2$ を用いた起電力法でフッ化物はもちろん炭化物，ほう化物，硫化物，酸化物などの熱力学的性質を求めることができる。これらの原理，実験例については成書⁶⁾，⁶⁵⁾中で説明され集録されている。ここでも最近報告されたものを引用する。

Sichenら⁶⁶⁾は(−)Mn, MnF $_2$ ，CaF $_2$ | CaF $_2$ | CaF $_2$ ，MnF $_2$ ，'Mn-C'(+)なるセルを用いて909~1247KでMn $_7$ C $_3$ ，Mn $_5$ C $_2$ ，Mn $_{15}$ C $_4$ ，Mn $_{23}$ C $_6$ の生成自由エネルギーを測定している。測定極は合金：CaF $_2$ ：MnF $_2$ = 75：10：15の比から成り，開放型のセルが用いられている。セルの近くにZrのゲッターを置き雰囲気中の酸素を除去している。測定極をCaF $_2$ + MnF $_2$ + Mn $_7$ C $_3$ + graphiteにした場合，E-T直線は1181Kで折点を与え，この温度より高温で新しいカーバイト相があることを示唆している。田中ら⁶⁷⁾は測定極にCaF $_2$ を添加していないが平衡到達時間が若干長いように思えるが，有意差なのかどうかは不明である。いずれの場合も下限の測定温度は900K程度であり，これは平衡起電力が得られるまでに

長時間を要するためである。田中らはMnF $_2$ とCaF $_2$ との間に反応があり不透明部分を生じることを確認している。この部分が比較的大きくなると起電力が連続的に降下(0.1 mV/h)する。これらは単結晶の電解質を用い，厚さを厚くし，電極物質を十分研磨して電極と電解質との接触圧力をできる限り小さくすることにより上記の影響を小さくでき，数週間にわたって測定することができている。一方Sichenらは電解質と電極との間に反応は認められなかったとしている。筆者ら⁶⁸⁾のMn-Bi合金の活量測定においてMnF $_2$ の融点(1120K)より高い温度になると起電力が急にばらつき始め，CaF $_2$ とMnF $_2$ との反応が顕著となることが認められ，また750Kより低温ではセルの抵抗が大きくなりやはり起電力がばらつき出している。

Colttersら⁶⁹⁾はBaF $_2$ - BaC $_2$ (0.1, 0.3, 1 w/o) 固溶体を固体電解質に用いて900~1250KでCr $_7$ C $_3$ ，Cr $_3$ C $_2$ の生成自由エネルギーを測定している。

Smithら⁷⁰⁾はAg $^+$ 電導体のAg $_6$ I $_4$ WO $_4$ を固体電解質に用いた起電力法をAg $_x$ MX $_2$ (M=Ta, Ti, Nb, X=S)のインターカレーション反応の研究に用いている。セルはAg(s) | Ag $_6$ I $_4$ WO $_4$ (s) | Ag $_2$ MX $_2$ (s)で290~360Kの温度範囲で，電量適定法によってAg濃度を変化させている。インターカレートあるいはデインターカレートしたあと48h平衡させて起電力を測定している。同様にLi $_2$ V $_2$ O $_5$ がToroshchina⁷¹⁾によってLiClO $_4$ を用いて研究されている。

4. おわりに

固体電池起電力法の歴史もすでに30年余りになり，高温における物質の熱力学的性質の解明という点で果たした役割は大きい。本稿では合金，化合物等の熱力学的性質を測定した比較的最近の論文を集録した。測定方法が優れていて得られるデータの信頼性，精度がすぐれていることが望しい。測定方法のオリジナリティー，原理などは前報の起電力法の機能的利用方法の解説⁵⁾で扱ったが本稿は1985年ごろまでの集録⁷⁾および最新のPrattの集録¹⁰⁾などと補いあうように心がけた。得られた結果については他の測定方法によって得られたものと比較検討する必要があることはいうまでもない。

また“Fe, Fe $_x$ O極はジルコニアと反応するので参照極としては適してはいない”といったような常識？も実験条件によっては全くあてはまらずにむしろ973~1373Kあたりでは非常に安定な酸素分布を示し優れた参照極になるし⁷²⁾，Ni, NiOは分極が大きいために電量滴定の実験には適さないと考えられているがNakamuraら⁷³⁾はUO $_{2+x}$ の研究に有効に利用しているといったよ

うな技術的な面でカバーできる問題点も数多くある。Kleykamp⁷⁴⁾が実験的に示したように air, Pt|ZrO₂ (+ Y₂O₃)|Au, air なるセルで本来ならば起電力のみを生じるはずであるが 793 K より低温になると Pt の酸化物生成のための起電力増加がある。こうした単純な問題も実験精度を考える場合には重要となる。

また他の実験方法と組み合わせた方法たとえば熱分析装置に酸素ポンプを組み込んで酸化コバルトの酸化還元、酸化プラセオジムの相変態を研究した例⁷⁵⁾や Knudsen cell に起電力法を組み込んだ electrochemical Knudsen cell での Ag₂S の熱力学的研究⁷⁶⁾なども大いに参考になると思われる。今後測定法にさらに工夫を加えることにより優れた熱力学的データが提出されることを期待したい。

最後に本稿で述べた筆者らの研究はすべて筆者が幸塚研究室に所属していたときのものであり、記して厚くお礼申し上げます。

文 献

- 1) K. Kiukkola, C. Wagner, *J. Electrochem. Soc.* **108**, 379 (1957).
- 2) R.A. Rapp, F. Maak, *Acta Met.* **10**, 63 (1962).
- 3) たとえば後藤和弘, 日本金属学会報 **23**, 978 (1984); K.S. Goto, "Solid State Electrochemistry and Its Applications to Sensors and Electronic Devices" Elsevier, Tokyo (1988).
- 4) たとえば齋藤安俊, 表面, **21**, 629 (1983).
- 5) 片山巖, 幸塚善作, 日本金属学会報, **24**, 630 (1985).
- 6) E.C. Subbarao, "Solid Electrolytes and Their Applications" Plenum Press, New York (1980).
- 7) 片山巖, 幸塚善作, 日本金属学会報, **25**, 528 (1986).
- 8) R. Hultgren, P.D. Desai, D.T. Haukins, M. Gleiser, K.K. Kelley, "Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys" *Am. Soc. Metals*, Ohio (1973).
- 9) 片山巖, 幸塚善作, 日本金属学会報, **21**, 242 (1982).
- 10) J.N. Pratt, "Applications of Solid Electrolytes in Thermodynamic Studies of Materials, A Review", Thermodynamics of alloys - Discussion Meeting, Vienna, Austria 1988, 4.
- 11) 片山巖, 島谷博之, 幸塚善作, 日本金属学会誌 **37**, 509 (1973).
- 12) M. Notin, G. Lefebvre, J. Hertz, *J. Solid State Chem.* **28**, 109 (1979).
- 13) Z. Moser, W. Zakulski, P. Spencer, K. Hack, *Calphad* **9**, 257 (1985).
- 14) H. Kleykamp, *J. Less Comm. Met.* **152**, 15 (1989).
- 15) M. Cima, L. Brewer, *Met. Trans. B* **19B**, 893 (1988).
- 16) L.L. Meshkov, L.S. Gozei, E.M. Sokolovskaya, *Russ. J. Phys. Chem.* **49**, 1128 (1975).
- 17) K.T. Jacob, G.M. Kale, G.N.K. Iyengar, *J. Mater. Sci.* **22**, 4274 (1987).
- 18) A.M. Azad, O.M. Sreedharan, J.B. Gnanamoorthy, *B. Electrochem.* **3**, 331 (1987); *J. Nucl. Mater.* **144**, 94 (1987).
- 19) J.P. Hajra, *Mater. Sci. Technol.* **2**, 773 (1986).
- 20) S. Paasch, H.-J. Schaller, *Ber. Buns. Phys. Chem.* **87**, 812 (1983).
- 21) M. Venkataraman, J.P. Hajra, *Met. Trans. A* **14A**, 2125 (1983).
- 22) J.P. Hajra, M. Venkataraman, S. Ranganathan, *Trans. Indian Inst. Met.* **39**, 211 (1986).
- 23) Y.A. Chang, J.P. Neumann, *Prog. Solid State Chem.* **14**, 221 (1982).
- 24) Iwao Katayama, Nobumasa Kemori, Zensaku Kozuka, *Trans. JIM* **16**, 423 (1975).
- 25) A. Mikula, W. Schuster, Y.A. Chang, E-T. Henig, *Z. Metallk.* **78**, 172 (1987).
- 26) H.-J. Schaller, T. Bretschneider, *Z. Metallk.* **76**, 143 (1985).
- 27) T.N. Rezhukhina, S.V. Kutsev, *Acad. Nauk SSSR, Zh. Fiz. Khim.* **56**, 1 (1982).
- 28) T.N. Rezhukhina, S.V. Kutsev, *Akad. Nauk SSSR, Zh. Fiz. Khim.* **56**, 278 (1982).
- 29) P.R. Subramanian, J.F. Smith, *Calphad* **8**, 295 (1984).
- 30) P.R. Subramanian, J.F. Smith, *Met. Trans. A* **16A**, 1195 (1985).
- 31) A. Morisson, C. Petot, *Thermochim. Acta* **112**, 307 (1987).
- 32) A. Morisson, C. Petot, A. Percheron-Guegan, *Thermochim. Acta* **101**, 177 (1986).
- 33) C. Mallika, O.M. Sreedharan, *J. Chem. Thermodyn.* **18**, 727 (1986).
- 34) C. Mallika, O.M. Sreedharan, *J. Chem. Thermodyn.* **20**, 769 (1988).
- 35) Iwao Katayama, Shoji Sugimura, Zensaku Kozuka, *Trans. JIM* **28**, 406 (1987).
- 36) R. Prasad, V.S. Iyer, V. Denuogopal, Z. Singh, D.D. Sood, *J. Chem. Thermodyn.* **19**, 613 (1987).
- 37) Mitsuru Ito, Eisuke Sugimoto, Zensaku Kozuka, *Trans. JIM* **25**, 504 (1984).
- 38) K.T. Jacob, S. Srikanth, *Script. Met.* **21**, 1649 (1987).
- 39) H. Cömert, J.N. Pratt, *Thermochim. Acta*

- 84, 273 (1985).
- 40) L. Zabdyr, K. Fitzner, *ARCh. Hutn.* **28**, 221 (1983).
- 41) Iwao Katayama, Tetsuya Nakai, Takeo Inomoto, Zensaku Kozuka, *Mater. Trans. JIM* **30**, 354 (1989).
- 42) M. Tmar, A. Gabriel, C. Chatillon, I. Ansala, *J. Cryst. Growth* **69**, 421 (1984).
- 43) 井本健夫, 片山巖, 幸塚善作, 日本金属学会講演概要集 (1989. 9. 札幌大会).
- 44) R.D. Holmes, H.St.C. O'Neill, R.J. Arculus, *Geochim. Cosmochim. Acta* **50**, 2439 (1986).
- 45) Y. Ito, T. Maruyama, Y. Saito, *Solid State Ionics* **25**, 199 (1987).
- 46) U. Hölscher, H. Schmalzried, *Z. Phys. Chem. N.F.* **139**, 569 (1984).
- 47) たとえば M. Iwase, T. Mori, *Met. Trans. B* **9B**, 653 (1978); B. Cales, J.F. Baumard, *J. Mat. Sci.* **17**, 3243 (1982) など.
- 48) R. Pankajavalli, O.M. Sreedharan, *J. Mater. Sci. Lett.* **7**, 714 (1988).
- 49) A.M. Azad, O.M. Sreedharan, *J. Mater. Sci. Lett.* **8**, 67 (1989).
- 50) R. Pankajavalli, O.M. Sreedharan, *J. Mater. Sci. Lett.* **8**, 697 (1989).
- 51) F. Toci, A. Schürenkämper, M. Cambini, L. Manes, *Physica C* **151-155**, 838 (1988).
- 52) 伊藤 満, 幸塚善作, 日本金属学会報 **27**, 558 (1988).
- 53) R.V. Kumar, D.A.R. Kay, *Met. Trans. B* **16B**, 295 (1985).
- 54) Mitsuru Itoh, Zensaku Kozuka *J. Amer. Ceram. Soc.* **71**, C36 (1988).
- 55) M.Z.A. Munshi, P.S. Nicholson, Y. Hong, *Solid State Ionics* **21**, 55 (1986); M. Zafar, A. Munshi, P.S. Nicholson *ibid* **25**, 51 (1987).
- 56) T.Y. Tseng, R.W. Vest, *J. Mater. Sci.* **23**, 2387 (1988).
- 57) G. Róg, A.K-Róg *Electrochim. Acta* **30**, 335 (1985).
- 58) Iwao Katayama, Jun Shibata, Matsuhide Aoki, Zensaku Kozuka, *Trans. JIM* **18**, 743 (1977); Iwao Katayama, Yasuaki Watanabe, Zensaku Kozuka, *Trans. JIM* **20**, 593 (1979); Iwao Katayama, Toshiteru Matsuda, Zensaku Kozuka, *Technol. Rept. Osaka University* **30**, 385 (1980); 片山巖, 松田敏照, 幸塚善作, 日本金属学会誌 **47**, 858 (1983).
- 59) K. Fitzner *Thermochim. Acta* **31**, 227 (1979).
- 60) S.C. Schaefer, R.A. McCune *Met. Trans. B* **17B**, 515 (1986).
- 61) A.K-Róg, G. Róg *Polish J. Chem.* **57**, 395 (1983).
- 62) A.K-Róg, G. Róg, *Polish J. Chem.* **54**, 2115 (1980).
- 63) L. Pejryd, *J. Amer. Ceram. Soc.* **69**, 717 (1986).
- 64) D. Boström and E. Rosén *Acta. Chem. Scand.* **A42**, 149 (1988).
- 65) たとえば J. Hladik "Physics of Electrolytes, Vol. 2." Academic Press, London (1972); W.A. Fischer, D. Janke, "Metallurgische Elektrochemie" Verlag Stahleisen m.b.H., Düsseldorf (1975).
- 66) Du Sichen, S. Seetharaman, L-I. Staffansson *Met. Trans. B* **19B**, 951 (1988).
- 67) たとえば田中皓, 岸田靖雄, 山口昭雄, 森山徐一郎, 日本金属学会誌 **35**, 523, 997 (1971).
- 68) 片山巖, 松嶋誠治, 幸塚善作, *Mater. Trans. JIM* 投稿予定
- 69) R.G. Colters, G.R. Belton *Met. Trans. B* **15B**, 517 (1984).
- 70) M.J. Smith, C.A. Vincent *J. Chem. Thermodyn* **18**, 1183 (1986).
- 71) E.I. Toroshchina, B.A. Ravdel', K.I. Tikhonov, *Elektroklimiya*, **23**, 1534 (1987).
- 72) たとえば片山巖, 小山栄喜雄, 幸塚善作, 日本鉱業会誌 **92**, 553 (1976).
- 73) Akio Nakamura, Takeo Fujino *J. Nucl. Mater.* **149**, 80 (1987).
- 74) H. Kleykamp, *Ber. Buns. Phys. Chem.* **87**, 777 (1983).
- 75) 齋藤安俊, 佐々木清裕, 丸山俊夫, "熱分析実験技術入門" 第2集, 長崎誠三監修, 科学技術社 (1982), p. 52.
- 76) H. Rickert "Electrochemistry of Solids" Springer-Verlag, Berlin (1982), Chap. 11, p. 196.