固体電池起電力法による合金および 酸化物の熱力学的研究

片 山 巖* 幸 塚 善 作**

1. は じ め に

冶金学的物質の高温における熱力学的性質は種々の方法で測定され膨大なデータが蓄積されてきている。1957年の Kiukkola と Wagner⁽¹⁾による先駆的な論文および1962年の Rapp と Maak⁽²⁾による Cu-Ni 固体合金の活量測定以来、安定化ジルコニアをはじめとする固体電池起電力法を用いて行なわれた研究は数多く、得られた成果には目を見張るものがある。その最も重要な原因は固体電解質の高温における安定性にあると思われるが、もちろん固体電解質の特性が明確にされ、それをもとに種々の利用方法が考案されたからに他ならない。現在では安定化ジルコニア等については原理的には出尽された感があり、 β -アルミナおよびその置換体や CaF_2 固体電解質が多用されるようになってきている。

本稿は固体電池起電力法を用いた研究の集録を目的とするが、すでに数多くの成書⁽³⁾ならびに解説論文⁽⁴⁾があるので、重複を避けるため主として1980年の Subbarao の集録⁽⁵⁾以降を扱うことにする。対象は固体および液体合金、酸化物、酸化物固溶体および酸化物融体とする。

合金の熱力学的研究に関する膨大な論文の集録は Komarek⁽⁶⁾が行なっている。筆者ら⁽⁷⁾は固体合金についてのみ集録した。また固体電解質の種々の利用方法については後藤ら^{(4(f)(g))}および筆者ら⁽⁸⁾が解説している。筆者ら⁽⁸⁾の解説と集録⁽⁷⁾と本稿とは一部を除いてできるだけ重複を避けるよう心がけたので併読されたい。安定化ジルコニアを用いる場合の注意点は齋藤^{(4(h))}が、 CaF_2 の場合は Kleykamp⁽⁴⁽ⁱ⁾⁾が述べている。その他 β -アルミナ⁽⁹⁾については Kummer, 二宮, Stevens らの、イ

オン置換の特性などについては Yao ら, Farrington らのレビューを参照されたい。

2. 固体合金の熱力学的研究

酸素イオン伝導体の固体電解質を用いて固体合金の活量を測定したのは Rapp と Maak⁽²⁾が初めてであり酸化物を合金に混ぜて一定組成、一定温度で酸素分圧 (P_{O_2}) が一定になることを利用した。安定化ジルコニア、トリア基、 CaF_2 などの固体電解質が用いられ多くの系について測定されている⁽²⁾⁻⁽⁸⁾。

表1に示すような系が実測されている。ここでは用いられた固体電解質によって分類した。

Notin ら⁽¹⁰⁾は Cu-Ni 合金について Point Electrode 法を用いて測定し、従来のペレットを用いた方法による筆者らの結果⁽¹¹⁾と非常によく一致した結果を得ている。Albert ら⁽¹⁹⁾は Ta, Ta_2O_5 , Nb, Nb_2O_5 などを参照極に用いて Nb-および Ta-合金中の酸素の活量を測定している。Schaller ら⁽²⁵⁾および Egan⁽²⁷⁾は測定極の蒸気圧がかなり高くなるのでグラファイトルツボや Mo キャップで閉じ込めるセルを考案し、Co-Al 合金や Na-Sb 合金の活量を測定している。Notin ら⁽²⁶⁾は Kleitz が1968年に考案した Pin Point Electrode Method を用い

表1 固体合金の熱力学的研究。

安定化ジルコニア固体電解質 Cu-Ni ⁽²⁾⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾ , Cu-Su ⁽¹²⁾ , CoGa-X (X=Cu, Ni, Fe) ⁽¹³⁾
ThO ₂ 基固体電解質 Ni-Mn ⁽¹⁴⁾ , Fe-Mn ⁽¹⁵⁾ , Ni-Zr ⁽¹⁶⁾ , Ni-Ta ⁽¹⁷⁾ , Rh-Nb ⁽¹⁸⁾ , Nb-V-O ⁽¹⁹⁾ , Nb-Mo-O ⁽¹⁹⁾ , Ta-W-O ⁽¹⁹⁾ , Ta-Re-O ⁽¹⁹⁾ , Ta-N-O ⁽¹⁹⁾
CaF ₂ 固体電解質 Ni-Mn ⁽¹⁴⁾ , Pd-Gd ⁽²⁰⁾ , Pd-Y ⁽²⁰⁾ , Pd-Ce ⁽²⁰⁾ , Ni-La ⁽²¹⁾ , Co-La ⁽²¹⁾ , Y-Fe ⁽²²⁾ , Y-Co ⁽²³⁾ , Y-Ni ⁽²⁴⁾ , Co-Al ⁽²⁵⁾ , Ca-Al ⁽²⁶⁾ , Ca-Ag ⁽²⁶⁾ , Ca-Cu ⁽²⁶⁾ , Ca-Au ⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾ , Na-Sb ⁽²⁷⁾ , Na-Bi ⁽²⁷⁾
β -アルミナ固体電解質 Au-Na ⁽²⁸⁾

* 大阪大学講師；工学部冶金工学科

** 大阪大学教授；工学部冶金工学科

Thermodynamic Study of Alloys and Oxides by Solid Electrolyte Cells ; Iwao Katayama, Zensaku Kozuka (Faculty of Eng. Osaka Univ. Suita)

Keywords : thermodynamic property, solid electrolyte, activity, free energy of formation, alloy, oxide, electromotive force, galvanic cell, slag

1985年11月27日受理

て、CaO を飽和した CaF_2 固体電解質を利用して Ca-合金中の Ca の活量を測定した。この方法によると電量滴定により組成を連続的に変化できるので比較的短時間で広い組成にわたっての測定ができるという利点があるが状態図が正確にわかっている必要がある。Egan⁽²⁷⁾は Ca-Sn ($X_{\text{Ca}}=0.1$) を参照極にして

なるセルを用いて Ca {あるいは Na} の活量を測定している。少量の試料と多量の参照極が容器内に閉じ込められて CaF_2 と接触し、電量滴定によって試料の組成を変化させている。従来の化合物は CaAu_5 , CaAu_3 , CaAu_2 などとされているがこの方法により CaAu_5 , Ca_2Au_9 , Ca_2Au_7 , CaAu_2 などが見出しされている。伊藤ら⁽²⁸⁾は硫黄センサー用の β -アルミナ固体電解質に適する参照極として $\text{Au}+\text{Au}_2\text{Na}$ が優れていることを見出したが、この 2 相共存域における a_{Na} を β -アルミナを用いて決定している。

3. 液体合金の熱力学的研究

表 2 に示すような合金系について実測されている。実験原理は固体合金の場合と同様であり、合金と共存する酸化物の溶解度が小さくなければならない。溶解度が大きければ補正する必要が生ずる⁽²⁹⁾。Pb-Sb の場合は両成分の酸化物の標準生成自由エネルギー (ΔG_f°) が接近しているために合金中に入れた酸化物が置換反応により $\text{PbO-Sb}_2\text{O}_3$ 系になり、合金の組成も変化し、メタル・スラグ両相で各成分が分配平衡する。杉本ら⁽³¹⁾は合金中の P_{O_2} を測定するとともにこれら両相について化学分析を行ない、Mehrotra ら⁽⁶¹⁾の Pb-Bi-PbO-Bi₂O₃ 系における解析方法を適用して活量を求めた。Larson と Elliott⁽⁶²⁾は SO_2 または S_2 1 気圧 (101325 Pa) のもとで $\text{MO}+\text{MS}$ (M は金属) の示す P_{O_2} を測定し硫化物の ΔG_f°

表 2 液体合金の熱力学的研究。

安定化ジルコニア固体電解質	
Ag-Zn ⁽³⁰⁾ , Ag-Ga ⁽³⁰⁾ , Ag-In ⁽³⁰⁾ , Pb-In ⁽³⁰⁾ , Pb-Bi ⁽³¹⁾ , Pb-Ag ⁽³¹⁾ , Pb-Sn ⁽³¹⁾ , Pb-Sb ⁽³¹⁾ , Bi-Sb ⁽³²⁾ , Bi-Sn ⁽³³⁾ , Bi-Ni ⁽³⁴⁾ , Cu-Co ⁽³⁵⁾ , Au-Co ⁽³⁶⁾ , Ga-Sb ⁽³⁷⁾ , Ga-Sb-X (X=In, Sn, Ge, Bi) ⁽³⁸⁾ , Ga-Te ⁽³⁸⁾ , Bi-S ⁽³⁹⁾ , Ag-S ⁽³⁹⁾ , Pb-S ⁽³⁹⁾ , Bi-S-O ⁽³⁹⁾ , Ni-Cr ⁽⁴⁰⁾ , Fe-Cr ⁽⁴⁰⁾	
ThO ₂ 基固体電解質	
Ni-Mn ⁽⁴¹⁾ , Co-Mn ⁽⁴¹⁾ , Fe-Mn ⁽⁴¹⁾	
β -アルミナ固体電解質	
Na-Ga ⁽⁴²⁾ , Na-Cd ⁽⁴³⁾ , Na-In ⁽⁴³⁾ , Na-Sn ⁽⁴³⁾ , Na-Tl ⁽⁴⁴⁾ , Na-Pb ⁽⁴⁴⁾⁻⁽⁴⁶⁾ , Na-Bi ⁽⁴⁴⁾ , Na-Al ⁽⁴⁷⁾ , Cu-Sn ⁽⁴⁸⁾	
CaF ₂ 固体電解質	
Na-Sb ⁽²⁷⁾ , Na-Bi ⁽²⁷⁾ , K-Bi ⁽²⁷⁾ , Na-Sn ⁽⁴⁹⁾	
Na ⁺ ガラス固体電解質	
Na-Tl-Hg ⁽⁵⁰⁾	

を求めたが、武津ら⁽³⁹⁾はこの方法を金属-硫黄系融体に発展させ、間接的に硫黄の活量を求めた。Ni-Cr 液体合金中の Cr の活量は安定化ジルコニアを用いて Fruehan⁽⁴⁰⁾が測定している。筆者ら⁽⁶³⁾は Cr_2O_3 と共存する Ni-Cr 液体合金中の酸素の溶解度をサンプリング法で調べあまり大きくないことを確かめ、Cr, Cr_2O_3 参照極を含む ZrO_2+MgO から成るセンサーを融体中に挿入し、短時間だけ起電力を測定するいわゆる消耗型センサーの利用方法によって活量を測定した。この場合イオン輸率 (t_{ion}) が 1 より小さいことが考えられるので P_{O_2} ⁽⁶⁴⁾を用いて測定起電力に補正を行なって活量を算出する必要がある。市販の各種ジルコニアの P_{O_2} は Iwase ら⁽⁶⁵⁾が実測している。液体合金では平衡に到達するのが速いため合金組成を変化させるのに電量滴定法が用いられることも多く、 β -アルミナ, CaF_2 , Na^+ -ガラスなどを用いた場合、系を閉じて実験が行なわれる場合が多い⁽²⁷⁾。

4. 酸化物の熱力学的研究

(1) 2 元系酸化物

固体、液体を問わず、多くの酸化物について測定されてきているが、測定方法に工夫がこらされ、温度範囲も広がっている。最近、表 3 に示すような酸化物について実測されている。低い温度で空気・白金極を参照極に用いると白金の酸化物を生じ起電力に影響を及ぼすことが示されている⁽⁴¹⁾が、Bannister⁽⁶⁶⁾は白金ペーストの代りに $\text{U}_{0.38}\text{Sc}_{0.62}\text{O}_{2 \pm x}$ が優れているとして PbO の ΔG_f° の測定に用いている。Khan ら⁽⁷²⁾は $\text{ZrO}_2+\text{Y}_2\text{O}_3$, $\text{ThO}_2+\text{Y}_2\text{O}_3$ を用いて空気・白金極を参照極にして ZnO の ΔG_f° を Zn の沸点を越えた温度まで測定しているが、従来のデータと非常によい一致を示している筆者ら⁽⁷³⁾の結果とは低い温度においても大きく異なっている。同様な例が Sb_2O_3 にも見られ Hahn ら⁽⁶⁹⁾が従来と大きく異なった値を出している。筆者ら⁽⁷³⁾は Fe, Fe_xO を参照極にして $\text{Sb}_2\text{O}_3(\text{l})$ について報告した⁽⁷⁴⁾がさらに空気・白金極を用いて $\text{Sb}_2\text{O}_3(\text{s}, \text{l})$ について再測定を行なった⁽⁷⁵⁾が両者はよく一致している。起電力法では再現性の良いデータが得られるが、固体電解質の品質、リードの安定性、セルの構造などについては常に注意を払う必要がある。

表 3 酸化物の熱力学的研究。

Bi_2O_3 ⁽³²⁾⁽⁵⁶⁾ , CoO ^{(57)~(59)} , Cu_2O ^{(57)(60)~(62)} , Fe_xO ⁽⁶⁰⁾ , Fe_3O_4 ⁽⁶⁰⁾ , IrO_2 ⁽⁶²⁾ , MoO_2 ⁽⁶³⁾⁽⁶⁴⁾ , Mo_4O_{11} ⁽⁶³⁾ , NiO ⁽⁵⁷⁾⁽⁶⁵⁾⁽⁹¹⁾ , PbO ⁽⁶⁰⁾⁽⁶⁶⁾ , PdO ⁽⁶⁷⁾⁽⁶⁸⁾ , Rh_2O_3 ⁽⁶²⁾ , Sb_2O_3 ⁽³²⁾⁽⁶⁰⁾⁽⁶⁹⁾⁽⁷⁴⁾⁽⁷⁵⁾ , SnO_2 ⁽⁵⁶⁾⁽⁷⁰⁾ , Ti_2O_3 ⁽⁷¹⁾ , ZnO ⁽⁷²⁾⁽⁷³⁾
--

(2) 複合酸化物

複合酸化物のうち系統的に研究が進んでいるのはスピネル構造をもつもので、Schmalzried ら⁽⁷⁶⁾を中心に数

多く測定されている、陽イオン分布などとの関連について論じられている。その他の複合酸化物についてもデータが蓄積されてきている。各種の固体電解質を用いて表 4 に示すような系について測定されている。

表 4 複合酸化物の熱力学的研究。

系	複合酸化物(固体電解質)
Ba-Cr-O	BaCrO ₄ (BaF ₂) ⁽⁷⁷⁾
Ba-Fe-O	2BaO·Fe ₂ O ₃ , BaO·Fe ₂ O ₃ (BaF ₂) ⁽⁷⁸⁾
Ba-Hf-O	BaHfO ₃ (BaF ₂) ⁽⁷⁹⁾
Ca-Al-O	CaO·6Al ₂ O ₃ , CaO·2Al ₂ O ₃ , CaO·Al ₂ O ₃ , 3CaO·Al ₂ O ₃ (Ca-β'-アルミナ) ⁽⁸⁰⁾
Ca-Ga-O	Ca ₃ Ga ₂ O ₆ , Ca ₃ Ga ₄ O ₉ , CaGa ₂ O ₄ , CaGa ₄ O ₇ (CaF ₂) ⁽⁸¹⁾
Ca-Ge-O	CaGeO ₃ , CaGe ₂ O ₅ , CaGe ₄ O ₉ (CaF ₂) ⁽⁸²⁾
Ca-Hf-O	CaHfO ₃ (CaF ₂) ⁽⁷⁹⁾⁽⁸³⁾
Ca-Zr-O	CaZrO ₃ (CaF ₂) ⁽⁸³⁾
Co-Ga-O	CoGa ₂ O ₄ (CSZ) ⁽⁸⁴⁾
Co-Ti-O	Co ₂ TiO ₄ , CoTiO _{3-x} (CDT, CSZ) ⁽⁸⁵⁾
Cr-W-O	CrWO ₄ , Cr ₂ WO ₆ (YSZ) ⁽⁸⁶⁾
Cu-Ti-O	Cu ₃ TiO ₄ (CSZ) ⁽⁸⁷⁾
Fe-Al-O	FeAl ₂ O ₄ (CSZ) ⁽⁸⁸⁾
Fe-Mo-O	Fe ₂ MoO ₄ , Fe ₂ Mo ₃ O ₈ (YDT) ⁽⁸⁹⁾
Fe-Na-O	Na ₂ FeO ₂ , Na ₂ Fe ₂ O ₄ (CaF ₂ , CSZ) ⁽⁹⁰⁾
Fe-W-O	FeWO ₄ (YDT) ⁽⁹¹⁾
Mg-Ge-O	MgGeO ₃ (CaF ₂) ⁽⁸²⁾
Mg-Sb-O	MgSb ₂ O ₄ (CSZ) ⁽⁷⁵⁾
Mn-Al-O	MnAl _{2+2x} O _{4+3x} (YDT) ⁽⁹²⁾
Na-Cr-O	NaCrO ₂ , Na ₂ CrO ₄ (YSZ) ⁽⁹³⁾
Ni-Al-O	NiAl ₂ O ₄ , NiAl _{2.54} O _{4.81} (CSZ, β+αアルミナ) ⁽⁹⁴⁾
Ni-Cr-O	NiCr ₂ O ₄ (CSZ) ⁽⁹⁵⁾
Ni-Ga-O	NiGa ₂ O ₄ (CSZ) ⁽⁸⁴⁾
Ni-Mo-O	NiMoO ₄ (CSZ) ⁽⁶⁴⁾
Ni-Ti-O	NiTiO ₃ (CSZ) ⁽⁹⁶⁾⁽⁹⁷⁾ , YDT) ⁽⁹⁶⁾
Pb-Zr-O	Pb _{1-x} ZrO _{3-x} (CSZ) ⁽⁹⁸⁾
RE-TR-O	(RE: 希土類, TR: 遷移金属) SmCoO ₃ , EuCoO ₃ , GdCoO ₃ , DyCoO ₃ , HoCoO ₃ (YSZ) ⁽⁹⁹⁾ LaCoO ₃ (CSZ) ⁽¹⁰⁰⁾ , La ₂ NiO ₄ (YDT) ⁽¹⁰¹⁾ , LaMnO ₃ (YSZ) ⁽¹⁰²⁾ LaVO ₃ -LaVO ₄ (YSZ) ⁽¹⁰³⁾ LaFeO ₃ , PrFeO ₃ , EuFeO ₃ , YFeO ₃ (YSZ) ⁽¹⁰⁴⁾ Y ₃ Fe ₅ O ₁₂ , YFeO ₃ (CSZ) ⁽¹⁰⁵⁾ ,
Sr-Al-O	SrAl ₂ O ₄ (LDT) ⁽¹⁰⁶⁾
Sr-Hf-O	SrHfO ₃ (SrF ₂) ⁽⁷⁹⁾
Sr-W-O	Sr ₂ WO ₅ , SrWO ₄ , Sr ₃ WO ₆ (CDT, CaF ₂) ⁽¹⁰⁶⁾
U-Mo-O	UMoO ₅ (CSZ) ⁽¹⁰⁷⁾
Zn-Ga-O	ZnGa ₂ O ₄ (YSZ) ⁽⁷³⁾
Zn-Sb-O	ZnSb ₂ O ₄ (YSZ) ⁽⁷⁵⁾
β-アルミナ等	β-アルミナ(β-, β'-アルミナ) ⁽¹⁰⁸⁾ , (NASICON) ⁽¹⁰⁹⁾ , (β-, α-アルミナ) ⁽¹¹⁰⁾ , (βアルミナ, α+βアルミナ) ⁽¹¹¹⁾ , CaO·6Al ₂ O ₃ (Ca-βアルミナ) ⁽¹¹²⁾ , Na ₂ O·11Al ₂ O ₃ (Na-βアルミナ) ⁽¹¹²⁾ , K ₂ O·11Al ₂ O ₃ (K-βアルミナ) ⁽¹¹²⁾ , La ₂ O·11Al ₂ O ₃ (La-βアルミナ) ⁽¹¹²⁾ , Bi ₂ O ₃ ·Dy ₂ O ₃ , [Bi ₂ O ₃] _{0.545} [Er ₂ O ₃] _{0.455} (CSZ) ⁽¹¹³⁾

* CSZ=ZrO₂+CaO, YSZ=ZrO₂+Y₂O₃, YDT=ThO₂+Y₂O₃,
LDT=ThO₂+La₂O₃

Levitskii ら⁽⁸¹⁾は CaF₂ を用いた起電力法で、測定される電極に補助物質を添加し、たとえば (-)O₂, Pt/CaO, CaF₂/CaF₂/CaHfO₃, HfO₂, CaF₂/Pt, O₂(+) なるセルから CaO+HfO₂=CaHfO₃ の反応の ΔG_i° を求めている。Elrefaie ら⁽⁸⁴⁾は CSZ を用いて NiAl₂O₄ の ΔG_i° を測定し、さらに W, WS₂, Na₂S/α+β アルミナ/Ni, NiO と W, WS₂, Na₂S/α+β アルミナ/Ni, NiAl_{2.54}O_{4.81}, Al₂O₃ との起電力から計算した値が前者のそれとよい一致を示すことを確認した。Tret'yakov ら⁽¹⁰⁴⁾は REFeO₃, Fe, RE₂O₃/YSZ/Fe₂O₃, Fe₃O₄/YSZ/air, Pt なるセルを構成し(I), (II)の間の P_{O_2} 差を小さくする目的で外側のジルコニア底面に Fe₂O₃, Fe₃O₄ 混合物を入れて酸素の透過による誤差を小さくして REFeO₃(RE=La, Pr, Eu)の ΔG_i° を測定している。

β-アルミナ中の aNa₂O が β-アルミナ, NASICON などを用いて, Au+Au₂Na⁽¹⁰⁸⁾, Na₂O+NASICON⁽¹⁰⁹⁾, W+WS₂+Na₂S⁽¹¹⁰⁾⁽¹¹¹⁾, NaF+NiF₂+Ni⁽¹¹⁰⁾などを参照極にして測定されている。活量値としてはほぼ一致しているような印象を与えるが、生のデータである起電力値に換算すると個々の実験の誤差をはるかに越えたバラツキが存在するようである。

5. 酸化物固溶体の熱力学的研究

合金の場合と同様に M, MO/O²⁻/(MO-M'O), M なるセルの起電力測定より $-ZEF=RT \ln a_{MO}$ の関係から固溶体中の MO の活量が求められる(M, M' は金属を, O²⁻ は酸素イオン伝導体の固体電解質を表わす)。ただし $\Delta G_i^\circ(MO)/\ll \Delta G_i^\circ(M'O)/$ の関係が必要である。この手法を用いて酸化物の全率固溶体を示す系の活量が測定されている。比較的最近の測定例を表 5 に示す。

表 5 酸化物固溶体の熱力学的研究。

CoO-MnO ⁽¹¹⁴⁾⁽¹¹⁵⁾ , NiO-CoO ⁽¹¹⁶⁾ , NiO-MgO ⁽¹¹⁷⁾⁽¹¹⁸⁾ , NiO-MnO ⁽¹¹⁵⁾⁽¹¹⁹⁾ , MgO-MnO ⁽¹²⁰⁾ , Fe ₃ O ₄ -MFe ₂ O ₄ (M=Zn, Ni, Cu, Co, Mg) ⁽¹²¹⁾ , PbTiO ₃ -PbZrO ₃ ⁽¹²²⁾ , Fe _{1-x} Zn _x O _y ⁽¹²³⁾ , Mg _y U _{1-y} O _{2+x} ⁽¹²⁴⁾ (U _x Zr _y M _z)O ₇ (M=La, Nd, Ce) ⁽¹²⁵⁾ , TiO ₂ ⁽¹²⁶⁾ , VO ₂ ⁽¹²⁷⁾ , Nb ₂ O _{5-x} ⁽¹²⁸⁾ , MgO-NiO-SiO ₂ ⁽¹¹⁸⁾ , Li ₂ O-NiO ⁽¹²⁹⁾ , Zr _{1-y} Ca _y O _{2-y-x} ⁽¹³⁰⁾
--

Torkar ら⁽¹¹⁶⁾は ΔG_i° が非常に近い値をもつ NiO-CoO 系の測定を行なっているが酸化物の置換反応を考慮に入れた解析方法によって活量を算出している。筆者ら⁽¹²¹⁾のスピンル固溶体の研究ではスピンル固溶体と酸化物(Fe₂O₃)を共存させて P_{O_2} を一定に保つ方法を採用している。酸化物あるいは複合酸化物のうちの不定化性を示すものについて酸素の熱力学的数値⁽¹²⁴⁾⁻⁽¹²⁷⁾は CSZ, YDT などを用いて測定されているが、組成の調節に電量滴定法が用いられている⁽¹²⁴⁾⁽¹²⁵⁾。Schleifer ら⁽¹²⁵⁾は UO₂-ZrO₂-LnO_{2-x} について実験終了後 O/M 比を質量変化と酸素分析とによって確認したところ、電量滴定によ

て算出された値とほとんど差がなかったと述べている。
表中の $\text{MgO-MnO}^{(117)}$ は MgF_2 を, $\text{PbTiO}_3\text{-PbZrO}_3^{(122)}$
は PbF_2 を, $\text{Li}_2\text{O-NiO}^{(129)}$ は $\alpha\text{-Li}_2\text{SO}_4$ を固体電解質と
して採用している。

6. 酸化物融体，スラグ等の熱力学的研究

酸化物融体中の P_{O_2} も安定化ジルコニア等を用いたセンサーで測定できるが、安定化剤としては MgO の場合が最も侵食されにくいことがわかっている。表 6 に示されるような系が測定されている。表中 * 印はスラグと溶融銀を平衡させ、銀中の P_{O_2} を測定してスラグの P_{O_2} とする方法を採用しているものである。

近年になって β -アルミナが酸化物融体中の活量測定に用いられている。たとえば Neudorf ら⁽¹⁴⁴⁾は

なるセルについての全反応 $1/2 \text{O}_2(\text{g})_{\text{I}} + \text{Na}_2\text{O}(\text{I})$

表6 酸化物融体等の熱力学的研究

図1 1. セル $(\text{Pt})\text{O}_2|0.05\text{Na}_2\text{O}\cdot 0.95\text{B}_2\text{O}_3|\beta\text{-アルミナ}|(1-x)\text{Na}_2\text{O}\cdot x\text{B}_2\text{O}_3|\text{O}_2(\text{Pt})$ の概略図⁽¹⁴⁸⁾

を汚染するとしてもその影響が小さくてすむ。また平衡に到達する時間も短いとのことである。Mittal ら⁽¹⁵⁾は $V_2O_5-Na_2O(l)$ の α_{Na_2O} を測定するのに fused silica を用いている。β-アルミナを用いるとこの融体は這い上り現象を起こすことと固体電解質を侵食するためである。

7. お わ り に

固体電池起電力法に限ったことではないが、高温において測定対象がかわればそれぞれに応じて実験上の問題点が生じる。それらを解決すべく固体電解質の利用方法が工夫され、電解質の品質の向上もあり広い領域で固体電解質センサが使われるようになってきた。主としてここ5年余りの論文について、冶金学的物質の熱力学的研究に用いられた例を列挙したが、この他に液体金属および合金中の酸素に関する研究⁽²⁹⁾⁽¹⁵²⁾、硫黄を含む系⁽¹⁵³⁾、固体シリケート⁽¹⁵⁴⁾等に関する論文も非常に多く、紙面の都合で入れられなかった。溶銅中の微量元素に関する熱力学的研究については本紙で大石と小野⁽¹⁵⁵⁾が膨大なデータを集録しているので参照されたい。筆者らの不注意で集録漏れの論文もかなりあると思われるがお許し願いたい。本稿が熱力学的の性質に関心のある方々にとって何らかのお役にたてば幸いである、文献コピーに協力いただいた村村彰治技官に感謝いたします。

文 献

安定化ジルコニア固体電解質の利用

$$\begin{aligned} & \text{FeO-CaO-SiO}_2^{*(131)}, \text{FeO-MnO-SiO}_2^{*(131)}, \\ & \text{PbO-SiO}_2 + (\text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3, \text{MgO}, \text{ZnO})^{(132)}, \text{PbO-GeO}_2^{(133)} \\ & \text{CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO}^{(134)}, \text{PbO-MgO-SiO}_2^{(135)}, \\ & \text{FeO-SiO}_2^{(136)}, \text{SiO}_2\text{-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Cu}_2\text{O-Cu}^{(137)}, \\ & \text{Na}_2\text{O-CaO-SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-FeO}^{(138)}, \text{CaO-CaCl}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3^{(138)}, \\ & \text{SrO-Fe}_2\text{O}_3^{*(139)}, \text{BaO-Fe}_2\text{O}_3^{*(139)}, \\ & (\text{CaO-MgO-MnO-CaF}_2) + \text{Fe}_x\text{O} + (\text{SiO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5)^{*(140)}, \\ & \text{Fe} + (\text{CaO-CaF}_2\text{-Fe}_x\text{O})^{*(141)}, \text{CaO-Fe}_x\text{O}^{(142)}, \\ & \text{Fe} + (\text{CaO-CaCl}_2\text{-Fe}_x\text{O})^{*(143)} \end{aligned}$$

β -アルミナ固体電解質の利用

$$\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-CaO}^{(144)}, \text{Na}_2\text{O-SiO}_2^{(145)},$$

$$\text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3^{(146)}, \text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5^{(147)},$$

$$\text{Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3^{(148)}, \text{Na}_2\text{O-SiO}_2\text{-MO}(\text{MO}=\text{Li}_2\text{O}_3, \text{Al}_2\text{O}_3,$$

$$\text{CaO}, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{B}_2\text{O}_3)^{(149)}, \text{Na}_2\text{O-WO}_3^{(150)}$$

fused-silica の利用

$$\text{Na}_2\text{O}-\text{V}_2\text{O}_5^{(151)}$$

$= 1/2 (g)_{\text{I}} + \text{Na}_2\text{O}(\text{II})$ に対して $\Delta G^\circ = -2EF = RT \ln [a_{\text{Na}_2\text{O}(\text{I})}/a_{\text{Na}_2\text{O}(\text{II})}]$ を求めている。Na₂O の標準状態は 1 気圧 (101325 Pa) における純粋な Na₂O (l) である。参照極としては W + WS₂ + Na₂S₂⁽¹⁵⁰⁾, Na₂O + SiO₂ + Fe₂O₃⁽¹⁴⁷⁾ などが用いられている。

Itoh ら⁽¹⁴⁸⁾は $\text{Pt}, \text{O}_2/0.05\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.95\text{B}_2\text{O}_3/\beta\text{-アルミナ}/(1-x)\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{B}_2\text{O}_3/\text{O}_2$, Pt なるセルを図 1 のように構成した。

$$\begin{aligned} -E &= (RT/2F) \ln (a_{\text{O}_2^-}/a_{\text{O}_2^-}^\circ) + \text{junction potential} \\ &= (RT/2F) \ln (a_{\text{O}_2^-}/a_{\text{O}_2^-}^\circ) + (RT/F) \ln (a_{\text{Na}^+}/a_{\text{Na}^+}^\circ) \\ &= (RT/2F) \ln (a_{\text{Na}_2\text{O}}/a_{\text{Na}_2\text{O}}^\circ) \end{aligned}$$

の関係より $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3$ 融体の熱力学的性質を求めている。このセル構造により β -アルミナが溶解してスラグ

- (1) K.Kiukkola and C. Wagner : J. Electrochem. Soc., **108**(1957), 379.
- (2) R.A.Rapp and F.Maak : Acta Met., **10**(1962), 63.
- (3) たとえば, J.Hladik : *Physics of Electrolytes*, Vol. I, II, Academic Press, London, (1972); W.A.Fischer und D.Janke : *Metallurgische Elektrochemie*, Springer Verlag, Düsseldorf, (1975) など.

- (4) たとえば, (a) T.H.Etsell and S.N.Flengas : Chem. Rev., **70** (1970), 339 ; (b) 松下幸雄, 後藤和弘 : 日本金属学会会報, **5** (1986), 133 ; (c) 幸塚善作, 森山徐一郎 : 日本金属学会会報, **10** (1971), 28 ; (d) 森山徐一郎 : 日本金属学会会報, **16** (1977), 581 ; (e) 有田 稔, 後藤和弘 : 日本金属学会会報, **18** (1979), 755 ; (f) 永田和宏, 後藤和弘 : 鉄と鋼, **67** (1981), 1899 ; (g) 後藤和弘 : 日本金属学会会報, **23** (1984), 978 ; (h) 齋藤安俊 : 表面, **21** (1983), 629 ; (i) H.Kleykamp : Ber. Buns. Phys. Chem., **87** (1983), 777.
- (5) E.C.Subbarao : *Solid Electrolytes and Their Applications*, Plenum Press, New York, (1980).
- (6) K.L.Komarek : Z. Metallk., **64** (1973), 325, 406 ; Ber. Buns. Phys. Chem., **8** (1977), 936.
- (7) 片山 巖, 幸塚善作 : 日本金属学会会報, **21** (1982), 242.
- (8) 片山 巖, 幸塚善作 : 日本金属学会会報, **24** (1984), 630.
- (9) J.T.Kummer : *Prog. Solid State Chem.*, 7. Ed. by H.Reiss and J.O.McCaldin, Pergamon, Oxford, (1972) ; 二宮 清 : 電気化学, **48** (1980), 354 ; R.Stevens and J.G.P.Binner : J. Mat. Sci., **19** (1984), 695 ; Y.-F.Yu Yao and J.T.Kummer : J. Inorg. Nucl. Chem., **29** (1967), 2453 ; G.C.Farrington and B.Dunn : Solid State Ionics, **7** (1982), 267 など.
- (10) M. Notin, G. Lefebvre et J. Hertz : J. Solid State Chem., **28** (1979), 109.
- (11) 片山 巖, 島谷博之, 幸塚善作 : 日本金属学会誌, **37** (1973), 509.
- (12) B. Predel : Calphad, **6** (1982), 199.
- (13) 片山 巖, 吉村一哉, 幸塚善作 : 日本金属学会講演概要, (1985・10月), 281 など.
- (14) M. Venkataraman and J.P. Hajra : Met. Trans., **14A** (1983), 2125.
- (15) K.T. Jacob, J.P. Hajra and M. Iwase : Arch. Eisenhüttw., **55** (1984), 421.
- (16) Г. А. Лебедин, Г. Б. Пемроф и В. И. Алексеев : Док. Акад. Наук СССР, **269** (1983), 870.
- (17) С. Н. Несмеренко и Л. Л. Мешков : Жур. Физ. Хим., **58** (1984), 979.
- (18) H. Kleykamp : J. Less Common Met., **83** (1982), 105.
- (19) E. Albert, E. Fromm and R. Kirchheim : Met. Trans., **14A** (1983), 2117.
- (20) S. Paasch and H.-J. Schaller : Ber. Buns. Phys. Chem., **87** (1983), 812.
- (21) Т. Н. Резухина и С. Б. Куцев : Жур. Физ. Хим., **56** (1982), 1, 278.
- (22) P.R. Subramanian and J.F. Smith : Calphad, **8** (1984), 295.
- (23) P.R. Subramanian and J.F. Smith : Met. Trans., **16A** (1985), 1195.
- (24) P.R. Subramanian and J.F. Smith : Met. Trans., **16B** (1985), 577.
- (25) H.-J. Schaller and T. Bretschneider : Z. Metallk., **76** (1985), 143.
- (26) M. Notin and J. Hertz : Calphad, **6** (1982), 49.
- (27) J.J. Egan : High Temp. Sci., **19** (1985), 111.
- (28) M. Itoh, E. Sugimoto and Z. Kozuka : Trans. JIM, **25** (1984), 504.
- (29) たとえば, N. Kemori, I. Katayama and Z. Kozuka : J. Chem. Thermodyn., **14** (1982), 167.
- (30) 亀田和夫, 吉田芳男, 坂入専司 : 岩手大学工学部研究報告, **32** (1979), 161 ; **36** (1983), 91 ; 日本金属学会誌, **45** (1981), 614 ; Trans. JIM, **23** (1982), 433.
- (31) 杉本栄佑, 栗田茂樹, 幸塚善作 : 日本鉱業会誌, **97** (1981), 1199 ; **98** (1982), 429.
- (32) 伊藤 聰, 阿座上竹四 : 日本金属学会誌, **48** (1984), 293.
- (33) R. Kammel, J. Osterwald und T. Oishi : Metall, **37** (1983), 141.
- (34) M. Iwase and A. McLean : Met. Trans., **14B** (1983), 765.
- (35) P. Taskinen : Z. Metallk., **73** (1982), 445.
- (36) E. J. Grimsey and J. M. Toguri : Can. Met. Quart., **23** (1984), 303.
- (37) T. J. Anderson and T. L. Aselage : J. Chem. Thermodyn., **15** (1983), 927.
- (38) たとえば, 片山 巖, 中山純一郎, 大杉 仁, 中井哲弥, 幸塚善作 : 日本金属学会講演概要, (1985・10月), 280.
- (39) 武津典彦, 幸塚善作 : 日本金属学会誌, **44** (1980), 412 ; **45** (1981), 1263 ; Met. Rev. M.M.I.J., **1** (1984), 27 ; 日本鉱業会誌, **99** (1983), 49.
- (40) R. J. Fruehan : Trans. Met. Soc. AIME, **242** (1968), 2007 ; **245** (1969), 1215.
- (41) K. T. Jacob : Met. Trans., **13B** (1982), 283 ; K. T. Jacob and M. Iwase : Z. Metallk., **73** (1982), 316 ; K. T. Jacob, J. P. Hajra and M. Iwase : Arch. Eisenhüttw., **55** (1984), 421.
- (42) L. Zabdyr and K. Fitzner : Arch. Hutn., **23** (1983), 221.
- (43) M. Iwase, S. Sugino and E. Ichise : J. Chem. Thermodyn., **17** (1985), 601.
- (44) M. Iwase, S. Sugino, E. Ichise and Y. Waseda : High Temp. Mater. Proc., **6** (1984), 143.
- (45) M.-L. Saboungi, S. J. Herron and R. Kumar : Ber. Buns. Phys. Chem., **89** (1985), 375.
- (46) D. J. Fray and B. Savory : J. Chem. Thermodyn., **7** (1975), 485.
- (47) R. J. Brisley and D. J. Fray : Met. Trans., **14B** (1983), 435.
- (48) J. A. Little and D. J. Fray : Trans. Inst. Min. Met., **88** (1979), C229.
- (49) R. Alqasmi and J. J. Egan : Ber. Buns. Phys. Chem., **87** (1983), 815.
- (50) М. В. Деррачева, Н. Л. Панофа, Г. Р. Ховдаберренофа и Л. Ю. Козин : Жур. Физ. Хим., **58** (1984), 305.
- (51) G. M. Mehrotra, M. G. Froberg and M. L. Kappor : Can. Met. Quart., **15** (1976), 215 ; Z. Metallk., **67** (1976), 186.
- (52) H. R. Larson and J. F. Elliott : Trans. Met. Soc. AIME, **239** (1967), 1713.
- (53) 片山 巖, 中西哲也, 家守伸正, 幸塚善作 : 日本金属学会講演概要, (1983・10月), 466.
- (54) H. Schmalzried : Z. Phys. Chem. N.F., **38** (1963), 87.
- (55) M. Iwase, E. Ichise, M. Takeuchi and T. Yamasaki : Trans. JIM, **25** (1984), 43.
- (56) S. C. Schaefer : Bureau of Mines Rept. Invest., (1984), No. 8906.
- (57) N. Kemori, I. Katayama and Z. Kozuka : J. Chem. Thermodyn., **11** (1979), 215.
- (58) B. Sossa, P. Ochín and G. P. Ervas : High Temp. High Press., **14** (1982), 593.
- (59) P. Taskinen : Scand. J. Metall., **12** (1983), 255.

- (60) 杉本栄佐, 栗田茂樹, 幸塚善作: 日本金属学会誌, **44**(1980), 644.
- (61) P. Taskinen: Scand. J. Metall., **10**(1981), 189.
- (62) C. Mallika, O.M.Sreedharan and M.S.Chandrasekharaiah: J.Less. Common Met., **107**(1985), 203.
- (63) H.Kleykamp and A.Supawan: J.Less-Common Met., **63**(1979), 237.
- (64) L.Pejryd: High Temp. High Press., **16**(1984), 403.
- (65) H.Comert and J.N.Pratt: J.Chem. Thermodyn., **16**(1984), 1145.
- (66) M.J.Bannister: J.Chem. Thermodyn., **16**(1984), 787.
- (67) В.А.Левицкий, П.Б.Нарцук, М.Л.Кошба и Ю.Я.Сколис: Жур. Физ. Хим., **56**(1982), 2405.
- (68) C. Mallika, O.M.Sreedharan and J.B.Gnanamoorthy: J.Less. Common Met., **95**(1983), 213.
- (69) S.K.Hahn and D.A.Stevenson: J.Chem. Thermodyn., **11**(1979), 627.
- (70) R.Kammel, J.Osterwald und T.Oishi: Metall., **37**(1983), 141.
- (71) S. Otsuka, T. Sano and Z. Kozuka: J.Chem Thermodyn., **12**(1980), 1115.
- (72) G.M.Khan and M.S.Subhani: Z.Phys.Chem. Leipzig, **263**(1982), 1034.
- (73) I.Katayama, A.Iseda, N.Kemori and Z.Kozuka: Trans. JIM, **23**(1982), 556.
- (74) 片山 巖, 柴田 純, 幸塚善作: 日本金属学会誌, **39**(1975), 990.
- (75) I.Katayama, S.Sugimura and Z.Kozuka: Trans. JIM 投稿予定.
- (76) H.Schmalzried: Z.Phys.Chem.N.F., **25**(1960), 178; J.D.Tretyahov und H.Schmalzried: Ber. Buns. Phys.Chem., **69**(1965), 396; **70**(1966), 180 など.
- (77) B.Deo and V.B.Tare: Mat. Res. Bull., **11**(1976), 469.
- (78) B.Deo, J.S.Kachhawaha and V.B.Tare: Met. Trans., **7B**(1976), 405.
- (79) V.A.Levitskii, P.B.Narchuk, M.I.Kovba Jr. and Ya.I.Gerassimov: High Temp. Sci., **14**(1981), 241.
- (80) R.V.Kumar and D.A.R.Kay: Met. Trans., **16B**(1985), 107.
- (81) Ya.Y.Scolis, V.A.Levitskii, L.N.Lykova and T.A.Kallinina: J. Solid State Chem., **38**(1981), 10.
- (82) Su-IL.Pyun: J. Amer. Ceram. Soc., **67**(1984), 594.
- (83) В.А.Левицкий, П.Б.Нарцук и С.Л.Кашкорова: Жур. Физ. Хим., **56**(1982), 803.
- (84) I.Katayama, N.Kemori and Z. Kozuka: J. Chem. Thermodyn., **11**(1979), 757.
- (85) S.G.Popov and V.A.Levitskii: J. Solid State Chem., **38**(1981), 1.
- (86) K.T.Jacob: J. Mater. Sci., **15**(1980), 2167.
- (87) L.Pejryd and E.Rosén: High Temp. High Press., **14**(1982), 599.
- (88) F.A.Elrefaie and W.W.Smeltzer: Met. Trans., **14B**(1983), 85.
- (89) H.Kleykamp and V.Schauer: J.Less-Common Met., **81**(1981), 229.
- (90) W.Dai, S.Seetharaman and L.-I.Staffansson: Met. Trans., **15B**(1984), 319.
- (91) H.Kleykamp: J.Less.Common Met., **71**(1980), 127.
- (92) K.T.Jacob: Can. Met. Quart., **20**(1981), 89.
- (93) O.M.Sreedharan, B.S.Madan and J.B.Gnanamoorthy: J.Nucl.Mater., **119**(1983), 296.
- (94) F.A.Elrefaie and W.W.Smeltzer: J.Electrochem. Soc., **128**(1981), 2237.
- (95) H.Davies and W.W.Smeltzer: J.Electrochem. Soc., **121**(1974), 543.
- (96) G.Chattopadhyay and H.Kleykamp: Z. Metallk., **74**(1983), 182.
- (97) L.Pejryd: Acta Chem. Scand., **A38**(1984), 241.
- (98) K.T.Jacob and W.W.Shim: J. Amer. Ceram. Soc., **64**(1981), 573.
- (99) А.Н.Петров, А.Ю.Кроланев, В.М.Жуковский: Жур. Физ. Хим., **58**(1984), No.1, 50.
- (100) O.M.Sreedharan and M.S.Chandrasekharaiah: Mat. Res. Bull., **7**(1972), 1135.
- (101) O.M.Sreedharan, M.S.Chandrasekharaiah and M.D.Karkhanavala: High Temp. Sci., **8**(1976), 179.
- (102) O.M.Sreedharan, R.Paukajavalli and J.B.Granamoorthy: High Temp. Sci., **16**(1983), 251.
- (103) R.Pankajavalli, O.M.Sreedharan and J.B.Granamoorthy: Trans. Ind. Inst. Metals, **36**(1983), 250.
- (104) Yu.D.Tretyakov, A.R.Kaul and V.K.Portnoy: High Temp. Sci., **9**(1977), 61.
- (105) W.Piekarczyk, W.Weppner and A.Rabenau: Mat. Res. Bull., **13**(1978), 1077.
- (106) V.A.Levitskii and Y.Y.Scolis: J. Chem. Thermodyn., **6**(1974), 1181.
- (107) G.Chattopadhyay, S.N.Tripathi and A.S.Kerkar: J. Amer. Ceram. Soc., **67**(1984), 610.
- (108) M.Itoh, K.Kimura and Z.Kozuka: Trans. JIM, **26**(1985), 353.
- (109) G.Róg, S.Koziński and A.K.Róg: Electrochim. Acta, **28**(1983), 43.
- (110) F.A.Elrefaie and W.W.Smeltzer: J.Electrochem. Soc., **128**(1981), 1443.
- (111) A.Dubreuil, M.Malenfant and A.D.Pelton: J.Electrochem. Soc., **128**(1981), 2006.
- (112) R.V.Kumar and D.A.R.Kay: Met. Trans., **16B**(1985), 295.
- (113) M.J.Verkerk and A.J.Burggraaf: J. Appl. Electrochem., **10**(1980), 677.
- (114) H.Paulsson: Scand. J. Metall., **11**(1982), 276.
- (115) C.R.A.Catlow, B.E.F.Fender and P.J.Hampson: J.Chem.Soc. Faraday Trans., **73**(1977), 911.
- (116) K.Torkar und R.Schneider: J.Solid State Chem., **18**(1976), 89.
- (117) H.Paulsson: Chem. Scripta, **19**(1982), 116.
- (118) 白根義則: 熊本大学工学部研究報告, **28**(1979), 133.
- (119) H.Paulsson and E.Rosén: Chem. Scripta, **11**(1977), 204.
- (120) S.Raghavan, G.N.K.Iyengar and K.P.Abraham: J.Chem. Thermodyn., **17**(1985), 585.
- (121) 片山 巖, 柴田 純, 青木松秀, 幸塚善作: 日本金属学会誌, **40**(1976), 932; I.Katayama, Y.Watanabe and Z.Kozuka: Trans. JIM, **20**(1979), 593; I.Katayama, T.Matsuda and Z.Kozuka: Technol. Rept. Osaka Univ., **30**(1980), 385; 片山 巖, 伊勢田敦朗, 幸塚善作: 日本金属学会誌, **47**(1983), 852; 日本金属学会講演概要, (1982.10月), 385.

- (122) N.G.Smahl, G.Schwitzgebel, H.Kling and E. Speck: *Mat. Res. Bull.*, **14** (1979), 1213.
- (123) Г.И.Сергеев, А.А.Лыкасов и В.В.Цыцук: *Tsvetn. Met.*, (1985), No.1, 20; Г.И.Сергеев, А.А.Лыкасов и Г.Г.Михайлов и И.Ф.Худяков: *Акад. Наук СССР Электрохимия*, **21** (1985), 455.
- (124) T.Fujino, J.Tateno and H.Tagawa: *J.Solid State Chem.*, **24** (1978), 11; J.Tateno, T.Fujino and H.Tagawa: *J.Solid State Chem.*, **30** (1979), 265.
- (125) F.Schleifer, A.Naoumidis and H.Nickel: *J. Nucl. Mater.*, **115** (1983), 143.
- (126) R.Tetot, C.Picard and P.Gerdanian: *J.Phys. Chem. Solids*, **44** (1983), 1059.
- (127) И.А.Васильева и А.Н.Серегин: *Жур. Физ. Хим.*, **56** (1982), 1374.
- (128) T.Matsui and K.Naito: *J.Solid State Chem.*, **59** (1985), 228.
- (129) S.Pizzini, R.Morlotti and V.Wagner: *J.Electrochem. Soc.*, **116** (1969), 915.
- (130) Ж.В.Грановская и И.А.Васильева: *Жур. Физ. Хим.*, **59** (1985), 329.
- (131) Y.Wanibe, Y.Yamauchi, K.Kawai und H. Sakao: *Arch. Eisenhüttw.*, **44** (1973), 711.
- (132) E.Sugimoto and Z.Kozuka: *Trans. JIM*, **19** (1978), 275.
- (133) M.Iwase, S.Miki and T.Mori: *J. Chem. Thermodyn.*, **11** (1979), 101.
- (134) M.Kawakami, K.S.Goto and M.Matsuoka: *Met. Trans.*, **11B** (1980), 463.
- (135) P.Taskinen, A.Taskinen and L.E.Holappa: *Scand. J.Metall.*, **11** (1982), 17.
- (136) T.Oishi, T.Goto, Y.Kayahara, K.Ono and J.Moriyama: *Met. Trans.*, **13B** (1982), 423.
- (137) T.Oishi, K.Kamuo, K.Ono and J.Moriyama: *Met. Trans.*, **14B** (1983), 101.
- (138) T.Arato, M.Tokuda and M.Ohtani: *Trans. JIM*, **25** (1984), 649.
- (139) M.Iwase, N.Yamada, E.Ichise and H. Akizuki: *Arch. Eisenhüttw.*, **55** (1984), 415.
- (140) M.Iwase, N.Yamada, H.Akizuki and E. Ichise: *Arch. Eisenhüttw.*, **55** (1984), 471.
- (141) M.Iwase, E.Ichise, N.Yamada and K.Nishida: *ISS Trans.*, **4** (1984), 47.
- (142) M.Iwase, N.Yamada, K.Nishida and E.Ichise, *ISS Trans.*, **4** (1984), 69.
- (143) M.Iwase, N.Yamada, E.Ichise and H.Akizuki: *ISS Trans.*, **5** (1984), 53.
- (144) D.A.Neudorf and J.F.Elliott: *Met. Trans.*, **11B** (1980), 607.
- (145) 山口 周, 今井淳夫, 後藤和弘: *日本金属学会誌*, **47** (1983), 736.
- (146) H.Itoh and T.Yokokawa: *Trans. JIM*, **25** (1984), 879.
- (147) 山口 周, 後藤和弘: *日本金属学会誌*, **48** (1984), 43.
- (148) H.Itoh, A.Sasahira, T.Maekawa and T. Yokokawa: *J.Chem. Soc. Faraday Trans.*, **80** (1984), 473.
- (149) 大場秋彦, 後藤和弘: *日本金属学会誌*, **49** (1985), 517.
- (150) R.Y.Lin and J.F.Elliott: *Met. Trans.*, **14A** (1983), 1713.
- (151) S.K.Mittal and J.F.Elliott: *J.Electrochem. Soc.*, **131** (1984), 1194.
- (152) たとえば, 大塚伸也: *溶融塩*, **26** (1983), 129; P. Taskinen: *Scand J. Metall.*, **13** (1984), 75 など.
- (153) たとえば, N.Fukatsu, N.Shidawara and Z. Kozuka: *J.Electrochem. Soc.*, **132** (1985), 2258; R.V.Kumar, D.A.R.Kay: *Met. Trans.*, **16B** (1985), 287 など.
- (154) たとえば, G.Róg and A.K.-Róg: *Electrochimica Acta*, **30** (1985), 335 など.
- (155) 大石敏雄, 小野勝敏: *日本金属学会会報*, **25** (1986), 291.

<新 刊 案 内>

Platinum Metals Review(日本語版・B5判)

Johnson Matthey 社 編 田中貴金属工業株式会社 訳

非常に有意義である本が、市販されていないためにごく一部の人には知られているものの、なかなか話題になりにくいことがある。ここで紹介する“Platinum Metals Review”もその一つである。

この雑誌は、希土類、白金族元素等の高純度金属、化合物を製造販売している、英国 Johnson Matthey 社が 1957 年より毎年 1, 4, 7, 10 月の 4 回発行しているもので、白金族元素の金属と化学等に関する最先端技術の概要紹介を毎号掲載している。この雑誌の面白いところは、タイトルにあるように対象が白金族金属であれば分野を限定せず、例えば白金族金属や化合物の物理、化学という基礎的な面から、触媒、電子材料、磁性材料、医用材料としての性質、製造法等応用面に関しても、写真入りでわかりやすく紹介していることである。また、白金族金属の発展に貢献した研究者の伝記も随時掲載し、白金族金属の歴史に関しても大いなる知見を与えてくれる。

さらに、雑誌の後半には、心憎い編集とも言うべきか、毎号かなりのページをさいて、白金族金属とそれ

らの合金に関する最近の文献の抄録や、白金族金属に関する新しい特許を紹介しており、非常に役に立つようにできている。

最近ではレアメタルブームで、チタン、ニオブ等の遷移金属や、希土類金属、半導体等が脚光を浴びているが、白金族金属もまた、多くの可能性を秘め、より多くの人々に研究されるべきレアメタルであり、この分野への入門あるいは研究動向の把握に Platinum Metals Review は必要不可欠であろう。

幸いなことに、Johnson Matthey 社と提携している田中貴金属工業株式会社から、Platinum Metals Review の日本語版が出版され、無料配布(ただし、学生は除く)されるようになったので、白金族金属に興味のある向きには、是非お薦めしたい。(M.N.)

〔申込先: 〒103 東京都中央区日本橋茅場町 2-6-6

田中貴金属工業(株)技術企画室

(電話 03-668-0111(代))

(英語版も希望者に配布する)