固体電解質センサーを用いた 非鉄金属製錬に関する基礎 ならびに応用研究

幸 塚 善 作*

1965年8月から1年間カナダ国 National Research Council の研究員として British Columbia 大学に留学する機会を得てから1993年3月大阪大学を定年退官するまでの27年余の間、ひたすら固体電解質を用いた起電力法あるいは電量滴定法を利用して非鉄金属製錬に関する基礎ならびに応用研究を継続してきた業績に対して、このたび日本金属学会谷川・ハリス賞を受賞した。この機会に研究内容を会報に掲載するよう依頼を受けたので、ここに項目別に集約した。

1. 安定化ジルコニアを用いた基礎研究

安定化ジルコニア固体電解質を用いた非鉄冶金学関係の基礎研究としては、つぎのように(1)~(8)に大別することができる。CaO, MgO あるいは Y_2O_3 などで安定化したジルコニアの酸素イオン輸率が1と仮定できる条件下では、つぎに示す酸素濃度電池の平衡起電力 E は下記の式で示すことができる。

$$O_2(\mu'_O)/ZrO_2(+CaO, MgO \text{ or } Y_2O_3)/O_2(\mu''_O) \\ E = (\mu''_O - \mu'_O)/4F = (RT/4F) \ln (p''_{O_2}/p'_{O_2})$$

ただし μ'_O , μ''_O , p'_{O_2} , p''_{O_2} は左, 右極の酸素の化学ポテンシャルおよび酸素分圧を表し, F はファラデー定数, R はガス定数, T は温度を表す。平衡起電力は両極の平衡酸素分圧比で定まることを示している。

実験に用いられたセルの型式としては大別すれば、つぎのように I ~ VII となる。

$O_2(\text{ref.})/O^{2-}/O_2(\text{in gas})$	.....cell-I
$O_2(\text{ref.})/O^{2-}/M+MO$	.....cell-II
$O_2(\text{ref.})/O^{2-}/MO, (M-M')$	.....cell-III
$O_2(\text{ref.})/O^{2-}/O(\text{in M})$	.....cell-IV

$O_2(\text{ref.})/O^{2-}/M, (MO-M'O)$ .....cell-V

$O_2(\text{ref.})/O^{2-}/(M-S), SO_2(101325 \text{ Pa})$ .....cell-VI

$O_2(\text{ref.})/O^{2-}/(MS+MO), SO_2(101325 \text{ Pa})$ .....cell-VII

左極 $O_2(\text{ref.})$ すなわち参照極としては一定温度で一定酸素分圧を示すようなものを選び、一般には酸素ガス、空気などのガス極あるいは $Ni+NiO$, $Fe+FeO$ あるいは $Cr+Cr_2O_3$ などの金属とそれらの酸化物からなる2相共存体が用いられることが多い。M, M' はそれぞれ金属を表し, MO, M'O, MS はそれぞれの金属の酸化物, 硫化物を表す。

cell-I については平衡起電力値 E から右側の測定極の酸素分圧が決定される。

cell-II については M なる金属の原子価を2とすれば

なる反応において M と MO が測定温度で殆んど溶け合わないことが多い。この場合は平衡定数 K はつぎの式で示され、平衡酸素分圧 p_{O_2} によって示される。

$$K = \frac{a_{MO}^2}{a_M^2 \cdot p_{O_2}} \div \frac{1}{p_{O_2}}$$

ただし a_M , a_{MO} はそれぞれ金属 M とその酸化物 MO の活量であり、いまの場合とはともに近似的に1と仮定できる。また MO の標準生成 Gibbs エネルギー ΔG° はつぎの式で示されるので適当な温度範囲で cell-II の平衡起電力を測定することによって酸化物の ΔG° が決定される。

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

複合酸化物の ΔG° についても同様である。

cell-III については M'O なる酸化物よりも MO なる酸化物が極めて安定であるという条件のもとで実験されるもので右側の測定極において

* 大阪大学名誉教授；福井工業大学教授 (1993年度日本金属学会谷川・ハリス賞受賞者)
Fundamental and Applied Researchs on Non-ferrous Metallurgy Employing Solid Electrolyte Sensors; Zensaku Kozuka (Emeritus Professor of Osaka University, Fukui Institute of Technology, Fukui)
Keywords: *solide electrolyte, stabilized zirconia, beta-alumina, thermodynamics, non-ferrous metallurgy, chemical sensor*
1993年8月25日受理

なる反応が平衡にあるとすれば、平衡定数 K はつぎの式で示される。

$$K = \frac{a_{\text{MO}}^2}{a_{\text{M}}^2 \cdot p_{\text{O}_2}}$$

さらに $a_{\text{MO}} \equiv 1$ と仮定できるならば平衡起電力 E の値から平衡酸素分圧 p_{O_2} が決定され、 $\text{M}-\text{M}'$ 合金中の M の活量が決定される。適当な温度範囲で平衡起電力を測定すれば、いろんな温度での M の活量が決定されるので $\text{M}-\text{M}'$ 合金の熱力学的数値はすべて決定されることになる。

cell-IV については液体金属中の酸素の活量を a_{O} とすれば、つぎの式から a_{O} が求められる。

$$E = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{O}}}{p_{\text{O}_2}^{1/2}(\text{ref.})}$$

cell-V については MO' が MO より極めて安定な場合で、この場合はつぎの反応の平衡関係が右側の測定極で成立っている。

また金属 M 中に M' は殆んど含まれないので、 $a_{\text{M}} \equiv 1$ と仮定できるので平衡定数 K はつぎの式で示される。

$$K = \frac{a_{\text{MO}}^2}{a_{\text{M}}^2 \cdot p_{\text{O}_2}} = \frac{a_{\text{MO}}^2}{p_{\text{O}_2}}$$

ゆえに平衡起電力 E から平衡酸素分圧 p_{O_2} が求まり、 a_{MO} の値が各温度で決定され、さらに $\text{MO}-\text{M}'\text{O}$ 系の他の熱力学的数値も決定されることになる。

cell-VI については右側の測定極内での平衡関係はつぎのようになっている。

$$K = \frac{p_{\text{SO}_2}}{a_{\text{S}} \cdot p_{\text{O}_2}}$$

$p_{\text{SO}_2} = 101325 \text{ Pa}$ のもとで実験しているから平衡起電力の測定から p_{O_2} が求まり、 a_{S} がいろんな温度で決定される。

cell-VII については右側の測定極の平衡関係はつぎの通りになる

$$K = \frac{p_{\text{SO}_2}^2 \cdot a_{\text{MO}}^2}{a_{\text{MS}}^2 \cdot p_{\text{O}_2}^3} = \frac{p_{\text{SO}_2}^2}{p_{\text{O}_2}^3}$$

MO と MS の活量を 1 と仮定できるので上式のようになり、 $p_{\text{SO}_2} = 101325 \text{ Pa}$ のもとで実験されているので平衡起電力 E から平衡酸素分圧 p_{O_2} が求まり上式の反応の標準 Gibbs エネルギーが決定される。

上記 7 種類のセルを用いて行った多くの研究をつぎの 8 種類に大別することができる。

(1) 合金溶液の熱力学 (cell-III)

$\text{Sn}-\text{Fe}^{(1)}$, $\text{Cu}-\text{Ni}^{(2)}$, $\text{Ni}-\text{Mo}^{(2)}$, $\text{Ni}-\text{Ga}^{(3)}$, $\text{Co}-\text{Ga}^{(4)}$, $\text{Co}-\text{Mo}^{(5)}$, $\text{Pb}-\text{Bi}^{(6)}$, $\text{Pb}-\text{Ag}^{(6)}$, $\text{Pb}-\text{Sn}^{(7)}$, $\text{Pb}-\text{Sb}^{(7)}$, $\text{In}-\text{Pb}^{(8)}$, $\text{In}-\text{Ti}^{(8)}$, $\text{In}-\text{Sb}^{(9)}$, $\text{Ni}-\text{Cr} (+\text{Cr}_2\text{O}_3)^{(10)}$, $\text{Ga}-\text{Te}^{(11)}$, $\text{Ga}-\text{Sb}^{(11)}$, $\text{Zn}-\text{Te}^{(13)}$, $\text{In}-\text{Bi}-\text{Pb}^{(12)}$, $\text{In}-\text{Pb}-\text{Sb}^{(9)}$, $\text{In}-\text{Bi}-\text{Ti}^{(14)}$, $\text{ZnTe}-\text{CdTe}^{(15)}$, $\text{GaAs}-$

$\text{InAs}^{(16)}$

(2) 酸化物系融体ならびに固溶体の熱力学 (cell-V)

$\text{PbO}-\text{SiO}_2^{(17)(23)}$, $\text{PbO}-\text{SiO}_2-\text{CaO}^{(18)(20)}$, $\text{PbO}-\text{SiO}_2-\text{MgO}^{(19)(20)}$, $\text{PbO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3^{(18)(20)}$, $\text{PbO}-\text{SiO}_2-\text{ZnO}^{(19)(20)}$, $\text{SnO}-\text{SiO}_2^{(21)(23)}$, $\text{SnO}-\text{SiO}_2-\text{CaO}^{(22)}$, $\text{SnO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3^{(22)}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{ZnFe}_2\text{O}_4^{(24)}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{CuFe}_2\text{O}_4^{(25)}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{CoFe}_2\text{O}_4^{(26)}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{NiFe}_2\text{O}_4^{(27)}$

(3) 液体金属、合金中の酸素の活量、溶解度 (cell-IV)

$\text{Cu}^{(28)(30)}$, $\text{Ni}^{(29)}$, $\text{Ag}^{(30)}$, $\text{Pb}^{(31)}$, $\text{In}^{(32)(34)}$, $\text{Sb}^{(31)}$, $\text{Bi}^{(33)}$, $\text{Sn}^{(33)}$, $\text{Ge}^{(33)}$, $\text{Te}^{(35)}$, $\text{Ti}^{(32)}$, $\text{Ni} (+\text{NiO}, \text{NiAl}_2\text{O}_4, \text{NiGa}_2\text{O}_4)^{(36)}$, $\text{Cu}-\text{Sn}^{(37)(43)}$, $\text{Cu}-\text{Ni}^{(37)(38)}$, $\text{Cu}-\text{Ti}^{(39)}$, $\text{Cu}-\text{Sb}^{(40)}$, $\text{Cu}-\text{Ge}^{(40)}$, $\text{Cu}-\text{Bi}^{(41)}$, $\text{Cu}-\text{Se}^{(42)}$, $\text{Cu}-\text{Te}^{(42)(43)}$, $\text{Cu}-\text{In}^{(44)}$, $\text{Ag}-\text{In}^{(45)}$, $\text{Ag}-\text{Sn}^{(45)}$, $\text{Ag}-\text{Sb}^{(45)}$, $\text{Ag}-\text{Ge}^{(45)}$, $\text{Ag}-\text{Bi}^{(46)}$, $\text{Ag}-\text{Pb}^{(47)}$, $\text{Ag}-\text{Ti}^{(46)}$, $\text{Pb}-\text{Ti}^{(48)}$, $\text{In}-\text{Pb}^{(49)}$, $\text{In}-\text{Ti}^{(49)}$, $\text{In}-\text{Sn}^{(50)}$, $\text{In}-\text{Ge}^{(51)}$, $\text{In}-\text{Sb}^{(52)}$, $\text{Bi}-\text{Pb}^{(53)}$, $\text{Bi}-\text{Sb}^{(53)}$, $\text{Bi}-\text{Ti}^{(54)}$, $\text{Bi}-\text{Sn}^{(55)}$, $\text{Bi}-\text{Ge}^{(51)}$, $\text{Sb}-\text{Sn}^{(56)}$, $\text{Sb}-\text{Pb}^{(57)}$, $\text{Sb}-\text{Ge}^{(58)}$, $\text{Ge}-\text{Sn}^{(58)}$, $\text{Ge}-\text{Pb}^{(51)}$, $\text{Sn}-\text{Te}^{(59)}$, $\text{Ni}-\text{S}^{(60)}$, $\text{Co}-\text{S}^{(60)}$, $\text{Ti}-\text{Te}^{(61)}$, $\text{Bi}-\text{Cu}-\text{Sb}^{(62)}$, $\text{Ag}-\text{Bi}-\text{Cu}^{(63)}$

(4) 液体金属、合金中の酸素の拡散係数 (cell-IV)

$\text{Ag}^{(64)}$, $\text{Cu}^{(65)}$, $\text{Ni}^{(66)}$, $\text{Sn}^{(67)}$, $\text{Pb}^{(68)}$, $\text{In}^{(34)}$, $\text{Fe}^{(66)}$, $\text{Cu}-\text{Pb}^{(69)}$

(5) 酸化物、複合酸化物の標準生成 Gibbs エネルギー (cell-II)

$\text{Cu}_2\text{O}^{(70)(75)(76)(80)}$, $\text{NiO}^{(70)(75)(80)}$, $\text{ZnO}^{(71)}$, $\text{CoO}^{(75)(80)}$, $\text{Sb}_2\text{O}_3^{(73)(74)(76)(77)}$, $\text{In}_2\text{O}_3^{(72)(73)(76)}$, $\text{MoO}_2^{(72)}$, $\text{PbO}^{(70)(77)}$, $\text{Fe}_x\text{O}^{(69)(77)}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4^{(70)(77)}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3^{(70)}$, $\text{WO}_2^{(72)}$, $\text{Ga}_2\text{O}_3^{(72)}$, $\text{GeO}_2^{(73)(76)}$, $\text{Ti}_2\text{O}^{(78)}$, $\text{Ti}_2\text{O}_3^{(78)}$, $\text{ZnGa}_2\text{O}_4^{(71)}$, $\text{ZnSb}_2\text{O}_4^{(74)}$, $\text{CoGa}_2\text{O}_4^{(79)}$, $\text{NiGa}_2\text{O}_4^{(79)}$, $\text{MgSb}_2\text{O}_4^{(74)}$

(6) 液体金属と熔融珪酸塩の間の分配平衡 (cell-V)

$\text{Pb} + (\text{PbO}-\text{SO}_2)$ 間の $\text{Sb}^{(81)}$ および $\text{Bi}^{(82)}$ の分配

(7) ガス中の酸素分圧 (cell-I)

酸素分圧と硫黄分圧の同時制御⁽⁸³⁾, 酸素ポンプによる酸素分圧制御⁽⁸⁴⁾

(8) 金属-硫黄-酸素系の平衡関係 (cell-VI, VII)

$\text{Bi}-\text{S}^{(85)}$, $\text{Ag}-\text{S}^{(86)}$, $\text{Pb}-\text{S}-\text{O}^{(87)}$, $\text{Bi}-\text{S}-\text{O}^{(88)}$, Rare-earth の Oxysulfides, Oxysulfates の標準生成 Gibbs エネルギー⁽⁸⁹⁾

これらの実験に用いられた装置の代表的なものを図 1~8 に示す。図 1, 2 は筆者が初めて実験に使用した装置で、図 1⁽¹⁷⁾ は cell-V, 図 2⁽²⁸⁾ は cell-IV に属するものである。図 3⁽⁸⁰⁾ は cell-II, 図 4⁽¹⁾ は cell-III, 図 5⁽⁸⁵⁾ は cell-VI, 図 6⁽⁸⁴⁾ は cell-I に属するものである。図 6 の右側に示される酸素センサーでは平衡起電力から酸素分圧を測定し、左側に示す酸素ポンプはジルコニア管の内側と外側の極に印加電圧を加えて電量滴定を行うためのものである。図 7⁽⁶⁵⁾ は cell-IV に属するもので液体金属中の酸素の拡散係数を求めるための装置である。上部のジルコニア管は $(\text{Ni}+\text{NiO})$ 参照極を内蔵したもので平衡酸素分圧を測定するための酸素センサーで、下部のジルコニアは印加電圧を与えて液体金属中の酸素を上部から下部へ電量滴定するための酸素ポンプとして使用するものである。また図 8⁽⁴⁰⁾ は cell-IV に属するもので起

図1 溶融珪酸塩の熱力学的研究用セルの概略図。

図3 金属酸化物の標準生成 Gibbs エネルギーの決定のためのセル概略図。

図2 液体金属中の酸素の活量測定用セルの概略図。

電力測定と電量滴定を併用できるように工夫されたもので酸素の活量と濃度が一度に測定できるように設計されたものである。

上記はすべて筆者らの行った研究だけを示すものである。

このように多くの熱力学的数値をはじめとした製錬、精製反応の物理化学的考察に必要な多くの基礎的データを提供し、それらの数値の間に見いだされる規則性などについても

考察してきた⁽⁹⁰⁾。安定化ジルコニア固体電解質を用いた起電力法によってはじめて精度のよい測定値が得られた場合も多く、さらに定電位電量滴定法を用いることによって、はじめて正確に酸素が定量できるようになり、とくに液体金属中の酸素の拡散係数についてはこの2つの実験方法の併用によってはじめて精度よく測定できた系も多い。

2. 安定化ジルコニアを用いた応用、開発研究

安定化ジルコニア固体電解質を用いた酸素センサーが気軽に使用できるようになって、酸素分圧、酸素ポテンシャルの値が直接実測できるようになった意義はまことに大きいものがある。高温における酸化、還元反応の進行については酸素ポテンシャル値が重要な指針となり得るものであるから、工業的にも大いに活用されるものである。また SO_2 分圧一定の条件下で酸素分圧を測定したり、副電極を用いて酸素以外の元素の化学ポテンシャルを間接的に測定することなど基礎研究で利用された原理がそのまま工業的に利用できる場合も多い。酸素ポンプを用いた定電位電量滴定法により金属中の酸素を定量する方法を利用して精密酸素分析装置を開発した⁽⁹¹⁾ことも開発研究の一例である。この方法は従来法と比較して、標準試料から求める検量線を必要としない全く新しい優れた基本原理に基づくものである。

つぎに筆者が直接関与した起電力法の工業的な応用例について紹介する。従来ブラック・ボックス的な見方で考えられ

図4 合金溶液の熱力学的研究用セルの概略図.

ていた高温反応炉内において温度とともに酸素分圧も実測できるということはまさに大きな意義をもつものである。非鉄金属製錬関係のプロセス制御にこれら実測技術が直ちに使用されることを期待していたが、酸素プローブのコストと寿命の点などから、特定の場合以外は定常的に利用されるまでに至っていない。ただ必要に応じて実炉で酸素分圧が測定され、その測定値が参考にされてプロセスの解析、プロセスの改善、新しいプロセスの開発にも利用されるようになったことは喜ばしい限りである。鉄鋼関係では高品質の鋼が要求される時代の要請とともにセンサーを使ったプロセス制御技術が進歩して、それとともに消耗型酸素プローブがわが国において約5万本/月の使用実績が定着したことを考えると非鉄と鉄との規模の大きさによる違いを改めて知らされる思いである。

筆者がはじめて行った応用研究は1972年 Hoboken の実炉で溶銅中の酸素を酸素プローブを用いて連続測定したという論文が発表されたのに刺激されて、もっと使い易い酸素プローブの開発をめざしたことはじまる。その研究の目的とするところは Hoboken 社では空気・白金極を参照極とした約0.5 m の長さの安定化ジルコニア管を使用しているが、当方では金属とその酸化物からなる固体極を参照極とすることにより、できるだけ短い小型の安定化ジルコニア管を使うことを考えた。コストは勿論のこと耐熱衝撃性にも優れるという考え方である。試行錯誤的に1423 K 位の温度で固体で共存できる金属とその酸化物の混合粉末を参照極として利用することの可能性について検討した⁽⁹²⁾。その結果、はじめは予想しなかった興味深い現象を発見した。(Fe+FeO)だけがガラスなどシール剤を全く使用しなくても、かなり長時間、

図5 金属-硫黄-酸素系に関する熱力学的研究のための実験装置.

図6 酸素ポンプを用いた循環式酸素分圧調整装置.

参照極としての特性を維持し得ることが明らかにされた。ワイヤロッドの酸素プローブはいうに及ばず、その後非鉄製錬関係で使用する酸素プローブには殆んどこの(Fe+FeO)固体参照極が使用されるようになった。

各社の協力のもと筆者らが実際に酸素ポテンシャルの測定実験を行った現場は表1の通りである。

使用された酸素プローブの主要部分は図9～11に示される。図9, 10は連続測定用、図11は瞬間測定用消耗型に属するものですべて山里産業(株)、または山里エレクトロナイト(株)によって製造されているものである。また図9および11は

図7 液体金属中の酸素の拡散係数測定用セルの概略図.

図8 液体合金中の酸素の活量係数測定用セルの概略図.

液体金属など電子伝導性融体用，図10はイオン性融体あるいはガス用として使用されているものである。

電線素材ワイヤロッドの連続鋳造における酸素濃度の制御については，筆者が先鞭をつけたといえるが，現在ではプロセス制御上なくてはならないセンサーとして定着した。

銅製錬関係については表1に示すわが国の代表的な製錬所で各種の反応炉で酸素分圧を実測した⁽⁹³⁾。これらの測定値はすべて世界的にみても全くはじめてのことで比較する前例は存在しなかった。ただ再現性からみても，また既に報告されている熱力学的計算値と比較してみても妥当な正しい測

表1 酸素ポテンシャルを実測した現場。

ワイヤロッド関係：
三菱金属，大阪製錬所(SCR)
住友電工，大阪工場(SCR)
藤倉電線，沼津溶銅(SCR)
銅製錬関係：
三井金属鉱業，日比製錬所(溶鉱炉前床)
日比共同製錬，玉野製錬所(自溶炉セッラー)
三菱金属，直島製錬所
(S, SH, C 炉，反射炉，転炉，精製炉)
住友金属鉱山，東予工場(自溶炉セッラー)
亜鉛，鉛製錬関係：
住友金属鉱山，播磨事業所(ISP 炉前床)
フェロニッケル関係：
日向製錬，日向製錬所(電気炉タップホール)
フェロシリコン関係：
日本重化学工業，和賀川工場(電気炉煙道)

図9 酸素プローブ(1)。

図10 酸素プローブ(2)。

図11 酸素プローブ(3)。

定結果と考えることができる。

また亜鉛-鉛同時製錬の ISP 炉についても多くの実験を行った⁽⁹⁴⁾。この炉では溶錬帯での酸素ポテンシャルを制御することが重要で現在は炉から排出されるスラグ中の亜鉛濃度をモニターとして、装入する精鉱中の亜鉛量とコークス中の炭素量の比を調整している。これに対して溶錬帯の酸素ポテンシャルを酸素プローブで実測できれば、その値をモニターとして精鉱とコークス比を制御する連続自動技術が確立されるだろうとの考えに基づくものである。十分信頼される実験結果は得られたものの、酸素プローブのコストと寿命の点などでプロセス制御に定常的に使用されるには至らず、必要に応じて試験的に使用されているにすぎない。

3. ベータアルミナ固体電解質を用いた研究

筆者らが実験に使用した安定化ジルコニア以外の固体電解質としてトリア、螢石などもあげられるが、代表的なものとしてはベータアルミナである。これは Na-S 電池用のナトリウムイオン伝導体として脚光を浴びたものである。この電池はわが国においてムーンライト計画の名のものと国家的なプロジェクトの一環として精力的に多くの研究が行われた。このような背景のもとで、わが国のベータアルミナ管の製造技術が大いに進歩した。筆者らはその優位性を利用して日本特殊陶業(株)製のベータアルミナ管を使用した。

のような電池を構成し起電力測定法と定電位電量滴定法を並用してナトリウム合金の熱力学的研究を極めて効率的に行った⁽⁹⁵⁾⁽⁹⁶⁾。装置図を図12に示す。Na(ref.)として用いる(Au+Au₂Na)極を内蔵した小径のベータアルミナ管を固体電解質とした電池の起電力測定を行い、(Na-M)合金からなる測定極の組成は大径のベータアルミナ管を通して電量滴定法により変化させることができる。また SO_x ガスセンサ用固体電解質としてベータアルミナが利用できることを明らかにした⁽⁹⁷⁾。高温でベータアルミナ固体電解質表面に少量の SO_x を含む空気をおくり込むと白金存在下で Na₂SO₄ 薄膜を生じ、つぎの電池が構成され SO_x ガスセンサーとなる。

この時、平衡起電力 E はつぎの式で表される。

$$E = (RT/2F) \ln p_{\text{SO}_2} + C$$

ただし、 p_{SO_2} は SO₂ ガスの分圧を表し、 C は一定温度で一定酸素分圧下では一定値を示す。それゆえ適当な参照極のもとで一定温度で平衡起電力を測定することにより空気中に含まれる SO₂ ガスを検出することができる。この実験に用いられた装置を図13に示す。この時の参照極は空気中での $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ と $\beta'\text{-Al}_2\text{O}_3$ の2相共存極である。

この測定原理を解明するためにベータアルミナ中の Na₂O の活量測定を行い⁽⁹⁸⁾、その値を利用して、ベータアルミナ中の Na₂O がガス中の SO_x と反応して、どのような条件下

図12 ベータアルミナを用いたナトリウム合金の熱力学的研究用セル概略図。

図13 ベータアルミナを用いた SO₂ センサーの概略図。

で Na_2SO_4 を生成するかについて検討した。さらにこのセンサーについては基礎研究とともに現場実験も行った⁽⁹⁹⁾。それは住友金属鉱山(株)別子事業所東予工場の転炉部門の環境整備ダクト中の SO_x を連続測定したものである。

さらに Na^+ イオン電導体としての Na 型ベータアルミナを他のイオンを含む熔融塩と反応させることにより Ag^+ , K^+ , Pb^{++} などのイオン電導物質に変化させることが可能なことを実験的に証明した⁽¹⁰⁰⁾。これらを用いて Ag 型ベータアルミナを用いた SO_x ガスセンサー⁽¹⁰¹⁾, K 型ベータアルミナ中の K_2O 活量の測定⁽¹⁰²⁾, Pb 型ベータアルミナを用いた硫黄センサー⁽¹⁰⁰⁾など, さらに AgI とベータアルミナとの交換反応⁽¹⁰³⁾, NaI-AgI 系の熱力学的研究に Na 型ベータアルミナを使用した⁽¹⁰⁴⁾。上述の如くベータアルミナは Na^+ 以外のイオン電導体としても利用できることを考えると, 安定化ジルコニア以上の広範囲な基礎研究および応用研究への利用が期待される。ただ特に工業の利用を考えると, Ag^+ その他イオンと交換したベータアルミナを使用することにより多少改善はされるものの安定化ジルコニアの熱的, 化学的, 機械的安定性には遠く及ばないという大きな欠点を有する。

4. お わ り に

以上カナダの British Columbia 大学で, はじめて安定化ジルコニアなる代物におめにかかってから27年間余, それに取りつかれたように研究手段として一貫して使用し続けた。勿論その間研究テーマに大きな変遷があったことは当然であり, 利用方法に種々と工夫をこらして研究分野を拡大してきた。ただ安定化ジルコニアをはじめとした固体電解質に関与した研究テーマであったことは, それだけ固体電解質が筆者に魅力的なものだったといえる。

固体電解質を用いた起電力法をはじめとした実験方法は現在ではどのような教科書, 参考書にも記載されるようになったが, 当初はなかなか信頼されない状況にあった。筆者よりも次の世代の研究者によって起電力法, 電量滴定法の誤差についても十分検討され, より精度のよい実験結果が得られるようになった。また本報では筆者の関与した研究項目の記述のみにとどめているが, わが国のこの分野の先駆的役割を果たした後藤和弘先生はじめ国の内外の多くの研究者による関連文献をあげれば過去30年位までに莫大なものである。この分野の多くの研究者の努力によってはじめて本実験方法のすばらしさが認められるようになったものと考えられる。

筆者が上記のような分野で満足できる研究成果をあげ, 今回谷川・ハリス賞受賞の光栄に浴することができたのは阪大片山 巖, 八尾(旧姓, 大塚)伸也, 名工大 武津典彦, 東工大伊藤 満各先生はじめ研究室教職員, 卒業生各位の絶大なる協力の賜であり, ここにあらためて深謝する次第である。

- (1) 幸塚善作, 志田原康博, 杉本栄佑, 渡部長徳, 森山徐一郎: 日本鉱業会誌, **84**(1968), 1657; J. Moriyama and Z. Kozuka: *Memoris of Fac. Eng., Kyoto Univ.*, **31**(1969), 588.
- (2) 片山 巖, 島谷博之, 幸塚善作: 日本金属学会誌, **37**(1973), 509.
- (3) 片山 巖, 伊木茂男, 幸塚善作: 日本金属学会誌, **38**(1974), 332; I. Katayama, S. Igi and Z. Kozuka: *Trans. JIM*, **15**(1974), 447.
- (4) 片山 巖, 家守伸正, 幸塚善作: 日本金属学会誌, **39**(1975), 188; I. Katayama, N. Kemori and Z. Kozuka: *Trans. JIM*, **16**(1975), 423.
- (5) 片山 巖, 青木松秀, 幸塚善作: 日本金属学会誌, **39**(1975), 1210.
- (6) 杉本栄佑, 桑田茂樹, 幸塚善作: 日本鉱業会誌, **97**(1981), 10.
- (7) 杉本栄佑, 桑田茂樹, 幸塚善作: 日本鉱業会誌, **98**(1982), 429.
- (8) 鄭 敏輝, 幸塚善作: 日本金属学会誌, **50**(1986), 804.
- (9) 鄭 敏輝, 幸塚善作: 日本金属学会誌, **51**(1987), 666.
- (10) I. Katayama, T. Nakanishi, N. Kemori and Z. Kozuka: *Trans. JIM*, **28**(1987), 558.
- (11) I. Katayama, J. Nakayama, T. Nakai and Z. Kozuka: *Trans. JIM*, **28**(1987), 129.
- (12) 鄭 敏輝, 幸塚善作: 日本金属学会誌, **51**(1987), 44. M. Zheng and Z. Kozuka: *Trans. JIM*, **28**(1987), 925.
- (13) 片山 巖, 井本健夫, 桑木康之, 幸塚善作, 飯田孝道: 熱測定, **18**(1991), 53.
- (14) M. Zheng and Z. Kozuka: *Act. Metall. Scinica*, **4**(1991), 22.
- (15) I. Katayama, T. Inomoto, Z. Kozuka and T. Iida: *Trans. JIM*, **32**(1990), 169.
- (16) I. Katayama, T. Nakai, T. Inomoto and Z. Kozuka: *Trans. JIM*, **30**(1989), 354.
- (17) Z. Kozuka and C. S. Samis: *Met. Trans.*, **1**(1970), 871.
- (18) 杉本栄佑, 渡部長徳, 幸塚善作: 日本鉱業会誌, **90**(1974), 57.
- (19) 杉本栄佑, 幸塚善作: 日本鉱業会誌, **93**(1977), 27.
- (20) E. Sugimoto and Z. Kozuka: *Trans. JIM*, **19**(1978), 275.
- (21) 幸塚善作, オロアン・シアハン, 森山徐一郎: 日本金属学会誌, **31**(1967), 1272; Z. Kozuka and O. P. Siahaan and J. Moriyama: *Trans. JIM*, **9**(1968), 200.
- (22) 渡部長徳, 杉本栄佑, 森山徐一郎, 幸塚善作: 新居浜工専紀要, **7**(1971), 85.
- (23) Z. Kozuka: *Tech. Reports on Osaka Univ.*, **21**(1971), 79.
- (24) 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, J. Shibata, M. Aoki and Z. Kozuka: *Trans. JIM*, **18**(1977), 743.
- (25) I. Katayama, T. Matsuda and Z. Kozuka: *Techn. Reports. Osaka Univ.*, **30**(1980), 385.
- (26) 片山 巖, 松田敏照, 幸塚善作: 日本金属学会誌, **47**(1983), 858.
- (27) I. Katayama, Y. Watanabe and Z. Kozuka: *Trans. JIM*, **20**(1979), 593.
- (28) 幸塚善作, 鈴木康治, 大石敏雄, 森山徐一郎: 日本金属学会誌, **32**(1968), 1132; N. Kemori, I. Katayama and Z. Kozuka: *Trans. JIM*, **21**(1980), 275.
- (29) 家守伸正, 片山 巖, 幸塚善作: 日本金属学会誌, **40**(1976), 751; N. Kemori, I. Katayama and Z. Kozuka: *J. Chem. Thermodyn.*, **13**(1981), 313.
- (30) S. Otsuka and Z. Kozuka: *Met. Trans.*, **12B**(1981), 501.
- (31) S. Otsuka and Z. Kozuka: *Met. Trans.*, **10B**(1979), 565; S. Otsuka and Z. Kozuka: *Met. Trans.*, **12B**(1981), 616.
- (32) S. Otsuka, T. Sano and Z. Kozuka: *Met. Trans.*, **11B**(1980), 313.
- (33) S. Otsuka, T. Sano and Z. Kozuka: *Met. Trans.*, **12B**(1981), 501.
- (34) S. Otsuka, Z. Kozuka and Y. A. Chang: *Met. Trans.*, **15B**(1984), 329.

- (35) S. Otsuka and Z. Kozuka: *Met. Trans.*, **11B**(1980), 119.
- (36) N. Kemori, I. Katayama and Z. Kozuka: *Trans. JIM*, **21**(1980), 285.
- (37) T. Oishi, Z. Kozuka and J. Moriyama: *Trans. JIM*, **12**(1971), 410.
- (38) 家守伸正, 片山 巖, 幸塚善作: 日本金属学会誌, **44**(1980), 197; N. Kemori, I. Katayama and Z. Kozuka: *J. Chem. Thermodyn.*, **14**(1982), 167.
- (39) S. Otsuka, H. Hanaoka and Z. Kozuka: *Trans. JIM*, **23**(1982), 70.
- (40) S. Otsuka, Y. Matsumura and Z. Kozuka: *Met. Trans.*, **13B**(1982), 77.
- (41) S. Otsuka, H. Hanaoka and Z. Kozuka: *Trans. JIM*, **23**(1982), 563.
- (42) S. Otsuka, H. Hanaoka and Z. Kozuka: *Trans. JIM*, **24**(1983), 132.
- (43) S. Yao, Y. Kaku and Z. Kozuka: *Met. Trans.*, **17B**(1986), 171.
- (44) S. Otsuka, Y. Matsumura and Z. Kozuka: *Trans. JIM*, **24**(1983), 829.
- (45) S. Yao, Y. Kaku and Z. Kozuka: *Trans. JIM*, **27**(1986), 616.
- (46) S. Otsuka and Z. Kozuka: *Trans. JIM*, **25**(1984), 113.
- (47) S. Otsuka, Y. Kaku and Z. Kozuka: *Trans. JIM*, **25**(1984), 497.
- (48) S. Otsuka, N. Hama and Z. Kozuka: *J. Chem. Thermodyn.*, **16**(1984), 615.
- (49) S. Yao, M. Zheng and Z. Kozuka: *J. Less-Common Metals*, **128**(1987), 213.
- (50) S. Otsuka, N. Hama and Z. Kozuka: *J. Less-Common Metals*, **102**(1984), 187.
- (51) S. Yao and Z. Kozuka: *J. Chem. Thermodyn.*, **20**(1988), 473.
- (52) S. Otsuka and Z. Kozuka: *Met. Trans.*, **12B**(1981), 455.
- (53) S. Otsuka, Y. Kurose and Z. Kozuka: *Met. Trans.*, **15B**(1984), 141.
- (54) S. Otsuka, T. Sano and Z. Kozuka: *Trans. JIM*, **22**(1981), 501.
- (55) S. Otsuka and Z. Kozuka: *Z. Metallkde.*, **76**(1985), 806.
- (56) 大塚伸也, 堀内 均, 幸塚善作: 日本金属学会誌, **49**(1985), 457.
- (57) S. Otsuka, Y. Kurose and Z. Kozuka: *Z. Metallkde.*, **75**(1984), 46.
- (58) S. Otsuka and Z. Kozuka: *J. Chem. Thermodyn.*, **18**(1986), 277.
- (59) 八尾伸也, 田中宏和, 幸塚善作: 日本金属学会誌, **53**(1989), 914.
- (60) S. Yao, A. Akata and Z. Kozuka: *Met. Trans.*, **20B**(1990), 529.
- (61) S. Otsuka, Y. Kurose and Z. Kozuka: *Trans. JIM*, **24**(1983), 817.
- (62) S. Yao, N. Hama, A. Akata and Z. Kozuka: *Z. Metallkde.*, **79**(1988), 440.
- (63) 八尾伸也, 濱 信郎, 赤田明彦, 幸塚善作: 日本金属学会誌, **52**(1988), 211.
- (64) 大塚伸也, 片山 巖: 日本金属学会誌, **35**(1971), 584; S. Otsuka, I. Katayama and Z. Kozuka: *Trans. JIM*, **12**(1971), 442; S. Otsuka and Z. Kozuka: *Trans. JIM*, **15**(1974), 32.
- (65) S. Otsuka and Z. Kozuka: *Met. Trans.*, **7B**(1976), 147.
- (66) S. Otsuka and Z. Kozuka: *Trans. JIM*, **18**(1977), 690.
- (67) 大塚伸也, 幸塚善作: 日本金属学会誌, **38**(1974), 958.
- (68) S. Otsuka and Z. Kozuka: *Met. Trans.*, **6B**(1975), 389.
- (69) S. Otsuka, M. Matsuyama and Z. Kozuka: *Met. Trans.*, **9B**(1978), 21.
- (70) J. Moriyama, N. Sato, N. Asao and Z. Kozuka: *Mem. Fac. Eng. Kyoto Univ.*, **31**(1969), 253.
- (71) I. Katayama, A. Iseda, N. Kemori and Z. Kozuka: *Trans. JIM*, **23**(1982), 556.
- (72) I. Katayama and Z. Kozuka: *Techn. Rept. Osaka Univ.*, **23**(1973), 411.
- (73) 片山 巖, 柴田 純, 幸塚善作: 日本金属学会誌, **39**(1975), 990.
- (74) I. Katayama, S. Sugimura and Z. Kozuka: *Trans. JIM*, **28**(1987), 406.
- (75) 家守伸正, 片山 巖, 幸塚善作: 日本金属学会誌, **41**(1977), 803.
- (76) I. Katayama, J. Shibata and Z. Kozuka: *Techn. Rept. Osaka Univ.*, **29**(1979), 51.
- (77) 杉本栄佑, 桑田茂樹, 幸塚善作: 日本金属学会誌, **44**(1980), 644.
- (78) S. Otsuka, T. Sano and Z. Kozuka: *J. Chem. Thermodyn.*, **12**(1980), 1115.
- (79) I. Katayama, N. Kemori and Z. Kozuka: *J. Chem. Thermodyn.*, **11**(1979), 757.
- (80) N. Kemori, I. Katayama and Z. Kozuka: *J. Chem. Thermodyn.*, **11**(1979), 215.
- (81) 幸塚善作, 平戸義人, 黒田健三: 日本金属学会誌, **37**(1973), 1038.
- (82) 武津典彦, 下田良雄, 幸塚善作: 日本鉱業会誌, **92**(1976), 357.
- (83) 武津典彦, 徳元清二, 幸塚善作: 日本鉱業会誌, **91**(1975), 785.
- (84) 武津典彦, 臼杵 哲, 幸塚善作: 日本金属学会誌, **12**(1976), 1264; N. Fukatsu, I. Osawa and Z. Kozuka: *Trans. JIM*, **19**(1978), 25.
- (85) 武津典彦, 向井 久, 幸塚善作: 日本金属学会誌, **44**(1980), 412.
- (86) 武津典彦, 幸塚善作: 日本金属学会誌, **45**(1981), 1263.
- (87) 武津典彦, 幸塚善作: 日本鉱業会誌, **98**(1982), 441; N. Fukatsu and Z. Kozuka: *Met. Rev. of MMIJ*, **1**(1984), 27.
- (88) 武津典彦, 幸塚善作: 日本鉱業会誌, **99**(1983), 49.
- (89) N. Fukatsu, N. Shidahara and Z. Kozuka: *J. Electrochem. Soc.*, **132**(1985), 2258.
- (90) S. Otsuka and Z. Kozuka: *Trans. JIM*, **22**(1981), 558.
- (91) S. Otsuka and Z. Kozuka: *Trans. JIM*, **25**(1984), 639; S. Otsuka and Z. Kozuka: *Met. Trans.*, **16B**(1985), 113.
- (92) 片山 巖, 小山栄喜雄, 幸塚善作: 日本鉱業会誌, **92**(1976), 555; 片山 巖, 小坂博昭, 幸塚善作: 日本鉱業会誌, **96**(1980), 477.
- (93) Z. Kozuka: *Proc. Intern. Conf. on Adv. in Chem. Met.*, Jan. 3-6, Bombay, (1979); Z. Kozuka: *Proc. Australia Japan Extract. Met. Symp. Sydney*, (1980); 幸塚善作: 日本鉱業会誌, **99**(1983), 337; 家守伸正, 黒川晴正, 幸塚善作: 日本鉱業会誌, **102**(1986), 41; N. Kemori, H. Kurokawa and Z. Kozuka: *Met. Rev. of MMIJ*, **4**(1987), 40.
- (94) Z. Kozuka: *Proc. of MMIJ/Austr. IMM. Joint Symp.*, Sendai, (1983).
- (95) M. Itoh, K. Kimura, S. Iijima and Z. Kozuka: *J. Electrochem. Soc.*, **133**(1986), 5.
- (96) M. Itoh and Z. Kozuka: *J. Mater. Sci.*, **26**(1991), 5221.
- (97) 杉本栄佑, 幸塚善作: 日本鉱業会誌, **100**(1984), 603; M. Itoh, E. Sugimoto and Z. Kozuka: *Trans. JIM*, **25**(1984), 504; M. Itoh and Z. Kozuka: *Trans. JIM*, **26**(1985), 17; M. Itoh, K. Kimura, S. Iijima and Z. Kozuka: *Met. Rev. of MMIJ*, **3**(1986), 5.
- (98) M. Itoh, K. Kimura and Z. Kozuka: *Trans. JIM*, **26**(1985), 353.
- (99) 杉本栄佑, 青野宏通, 福島孝一, 木村隆義, 飯島 繁, 幸塚善作: 資源・素材学会誌, **107**(1991), 899.
- (100) M. Itoh, K. Kimura and Z. Kozuka: *Trans. JIM*, **27**(1986), 134; 伊藤 満, 幸塚善作: 日本金属学会会報, **27**(1988), 558; M. Itoh, T. Yamamoto and Z. Kozuka: *J. Mater. Science*, **23**(1988), 1395.
- (101) M. Itoh and Z. Kozuka: *J. Electrochem. Soc.*, **133**(1986), 1512.
- (102) M. Itoh and Z. Kozuka: *J. Amer. Ceram. Soc.*, **71**(1988), 36.
- (103) M. Itoh, T. Yamamoto and Z. Kozuka: *Solid State Ionics*, **22**(1987), 219.
- (104) M. Itoh, T. Yamamoto and Z. Kozuka: *J. Electrochem. Soc.*, **133**(1986), 1508; M. Itoh, T. Yamamoto and Z. Kozuka: *J. Electrochem. Soc.*, **134**(1987), 2365.