

氏 名 あめ ざわ こう じ
雨 澤 浩 史
学位(専攻分野) 博 士 (工 学)
学位記番号 論 工 博 第 3365 号
学位授与の日付 平成 10 年 7 月 23 日
学位授与の要件 学位規則第 4 条第 2 項該当
学位論文題目 Irreversible Thermodynamic Studies on Electrochemical Systems.
(電気化学システムに関する非平衡熱力学的研究)

(主査)

論文調査委員 教授 伊藤靖彦 教授 小野勝敏 教授 栗倉泰弘

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、非平衡電気化学システムを用いた、電極および電解質の電気化学特性の評価、特に熱起電力測定による合金電極の単極ペルチェ熱および高温型プロトン導電体の電解質特性の評価を中心に行った研究について論述しており、序論、第 1 編、第 2 編および総括から成っている。

序論では、本研究の背景について述べ、また非平衡電気化学システムを用いた電気化学特性評価の工学的意義について例を挙げて説明している。

第 1 編では、塩化物溶融塩 (LiCl-KCl 共晶塩) におけるリチウム-アルミニウム (Li-Al) 合金およびリチウム-シリコン (Li-Si) 合金電極の単極ペルチェ熱を電極の熱起電力値より評価し、合金電極の相変化が単極ペルチェ熱に及ぼす影響について、5 章にわたって検討している。

第 1 章では、合金電極の単極ペルチェ熱に関する研究の意義と背景について述べている。

第 2 章では、2 相共存領域にある Li-Al 合金電極の単極ペルチェ熱を評価し、金属間化合物 LiAl 相、 Li_3Al_2 相の生成反応が発熱反応であるのに対し、LiAl 相および Li_3Al_2 相からの液相生成反応が吸熱反応に転じることを見出している。また、合金電極の熱起電力を非平衡熱力学を用いて定量的に記述することにより、Li 合金電極の熱起電力が合金における Li の相対部分モルエントロピーと Li 電極の熱起電力より算出できることを明らかにしている。さらにこの考察の妥当性について、2 相共存領域にある Li-Al 合金の熱力学特性を合金電極の起電力測定法を用いて評価することにより、実験的に確認している。

第 3 章では、金属間化合物 LiAl 単相領域にある Li-Al 合金の熱力学特性を起電力測定法を用いて評価し、第 2 章で求めた熱起電力と熱力学特性の関係式をもとに、Li-Al 合金電極の単極ペルチェ熱を合金組成の関数として評価している。これにより合金電極の単極ペルチェ熱が、単相-2 相共存領域の相境界濃度において不連続となること、単相領域においては合金組成に大きく依存することを明らかにしている。また、相境界濃度における単極ペルチェ熱の変化について熱力学的考察を加え、これを定量的に説明することに成功している。さらに、単相領域における合金電極の単極ペルチェ熱の合金組成依存性について、合金の結晶構造と欠陥構造を考慮に入れた考察を加えている。

第 4 章では、2 相共存領域にある Li-Si 合金電極の単極ペルチェ熱および熱力学特性を評価し、金属間化合物 Li_7Si_7 相、 Li_7Si_3 相、 $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ 相、 $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ 相の生成反応が発熱反応、液相の生成反応が吸熱反応であることを明らかにすると共に、第 2 章において得られた熱起電力と熱力学特性との関係式の妥当性について確認している。また、Li-Si 合金および Li-Al 合金電極の単極ペルチェ熱の温度依存性について熱力学的考察を加え、これを合金相における Li 濃度の温度依存性と関連づけ定量的に説明している。

第 5 章では、合金電極の単極ペルチェ熱に関する研究について本論文で得られた成果をまとめている。

第 2 編では、固体電解質ストロンチウム添加リン酸ランタン (Sr 添加 LaPO_4) の電解質特性について検討している。プロトン、酸化物イオン、電子 (電子正孔) 導電体およびこれらの導電種による混合導電体の熱起電力を非平衡熱力学を用いて

記述し、これらの導電種の全導電率への寄与に応じて熱起電力が特有の水蒸気・酸素分圧依存性を示すことを明らかにしている。この知見をもとに、Sr添加LaPO₄の電解質特性について熱起電力測定を用いて検討し、600～900℃の水蒸気を含む雰囲気下でのSr添加LaPO₄における導電種が主としてプロトンと電子正孔であることを明らかにし、さらにこの電解質が純粋なプロトン導電体とみなせる温度、水蒸気分圧、酸素分圧条件を決定することに成功している。さらに、この電解質が混合導電性を示す条件下における熱起電力の水蒸気分圧・酸素分圧依存性より、Sr添加LaPO₄における欠陥構造について考察を加えている。

総括では、本論文で得られた成果をまとめ結びとしている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、非平衡電気化学システムを用いた、電極および電解質の電気化学特性の評価についての研究成果をまとめたものであり、得られた主な成果は以下の通りである。

1. 2相共存領域にあるLi-AlおよびLi-Si合金電極の熔融LiCl-KCl共晶塩中における単極ペルチェ熱を熱起電力測定により評価し、合金電極の単極ペルチェ熱が合金の相状態によって大きく変化することを見出している。また、合金電極の熱起電力と合金の熱力学特性との関係について非平衡熱力学を用いて考察を加え、Li合金電極の熱起電力が合金におけるLiの相対部分モルエントロピーとLi電極の熱起電力より算出できることを明らかにしている。

2. 金属間化合物LiAl単相領域にあるLi-Al合金電極の熔融LiCl-KCl共晶塩中における単極ペルチェ熱を、合金の熱力学特性より合金組成の関数として評価し、合金電極の単極ペルチェ熱が単相-2相共存領域の相境界濃度において不連続となることを見出している。また、この相境界濃度における単極ペルチェ熱の変化について熱力学的考察を加え、これを定量的に説明することに成功している。

3. プロトン、酸化物イオン、電子（電子正孔）導電体およびこれらの導電種による混合導電体の熱起電力を非平衡熱力学を用いて記述し、これらの導電種の全導電率への寄与に応じて熱起電力が特有な水蒸気・酸素分圧依存性を示すことを明らかにしている。また、この知見をもとに、固体電解質Sr添加LaPO₄の電解質特性を熱起電力測定により検討し、Sr添加LaPO₄における導電種がプロトンおよび電子正孔であること、またこの電解質が低温・高水蒸気分圧下では純粋なプロトン導電体とみなせることを明らかにしている。さらに、混合導電性を示す条件下での熱起電力の水蒸気・酸素分圧依存性より、Sr添加LaPO₄における欠陥構造について考察を加えている。

以上要するに本論文は、電極および電解質の電気化学特性を非平衡電気化学システムを用いて評価する手法を確立し、さらにその手法に基づいて合金電極の関わる単極ペルチェ熱および高温型プロトン導電体の電解質特性を評価したもので、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また平成10年6月17日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。