クヌーゼンセル質量分析法と電量滴定法の組合わせによる 溶融 In 中の O 溶解度の決定

C.B.Alcock* 一 瀬 英 爾** J.Butler*

Determination of the Solubility of Oxygen in Liquid Indium by the Combined
Method of Knudsen Cell Mass Spectrometry and Coulometric Titration

C.B.Alcock*, Eiji Ichise** and John Butler*

The equilibrium constant K for the reaction

was determined over the temperature range of 1023 to 1223 K by a combined method of Knudsen cell mass spectrometry with coulometric titration. The evolution of oxygen through this reaction following a coulometric titration to a steady state was utilized to obtain values of the constant K . This evolution was indicated by the decrease in the ion intensity of In_2O^+ , and it was found to follow an exponential time decay. This procedure of calculation is affected neither by the quantity of electricity applied during the titration nor by the sensitivity of the mass spectrometer. The results obtained can be expressed as function of temperature by the equations.

$$\log K = -4640/T + 8.23$$

$$\text{or } \Delta G^\circ = 88800 - 157.6 \text{ (J/mol)}$$

The combination of the value for K with the reported value for the partial pressure of $\text{In}_2\text{O(g)}$ in equilibrium with In(l) and $\text{In}_2\text{O}_3\text{(s)}$ yields the saturation solubility of oxygen in liquid In which is given by

$$\log [X_{\text{O}}]_{\text{sat}} = -8510/T + 4.35$$

where X_{O} is the concentration of O in atom fraction.

The technique used in the present investigation also gives the possibility of determining the ionic transport number of the solid electrolyte which was used. The apparent ionic transport number of calcium stabilized zirconia was found to vary from 0.2 to 0.5 with increasing temperature under the present experimental conditions.

The fragmentation ionization coefficient of In_2O to In^+ at ionization potential of 16 V was also obtained.

(Received April 14, 1980) J. Japan Inst. Metals, Vol. 44, No. 11 (1980), pp. 1239~1243

I. 緒 言

溶融 In 中の酸素溶解度については、いくつかの報告が発表されている^{(1)~(4)}が、報告値のばらつきは大きい。

一方、数年来、クヌーゼンセル質量分析計による高温における蒸気圧や活量の測定に従事してきた筆者らは、この技術を高温物理化学のより広い分野に応用したいという強い希望を持つに至った。

本研究では、クヌーゼンセル質量分析計と固体電解質による電量滴定法とを組合わせた方法により、1023~1273 K の温度範囲で、溶融 In 中の酸素飽和溶解度を測定したの

で、その結果を報告する。

溶融 In 中に溶解している O の分圧は非常に低く、固体 In_2O_3 と平衡したときでさえも、実験温度範囲で 10^{-15} ~ 10^{-10} Pa である。In 中の O (X_{O} で表わす) は、In と反応して気体酸化物 In_2O を生成する。

ここで、 K は反応(1)に対する平衡定数である。 $\text{In}_2\text{O(g)}$ と O の標準状態は、それぞれ 1 Pa の気体および原子分率による仮想的ヘンリー溶体である。 $\text{In}_2\text{O(g)}$ の分圧は十分高く、クヌーゼンセル質量分析法で定量することが可能で

* トロント大学冶金材料科学教室 (Department of Metallurgy and Materials Science, University of Toronto, Toronto, M5S 1A4 Canada)

** トロント大学、現在：京都大学工学部冶金学教室 (Department of Metallurgy and Materials Science, University of Toronto, Toronto, Canada. Present address: Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Kyoto University, Kyoto 606 Japan)

あり, $\text{In}_2\text{O}(\text{g})$ は In に溶解した O のマーカーとして利用できる。

II. 実験方法

Fig.1 に実験装置の概要を示した。カルシウム安定化ジルコニヤ(CSZ)で作った, 側面にオリフィスを持ったつぼと, つぼ内の溶融 In と接触するための W 針をつけた Mo 製ふたとからなるクローゼンセルを用いた。セルの寸法は下記のとおりである。

セル No.	内径 (m)	高さ (m)	オリフィス径 (m)	オリフィス長 (m)	クラウジングファクター ⁽⁵⁾
1	0.0074	0.0134	0.00067	0.0008	0.5
2	0.0074	0.0134	0.00036	0.0004	0.5

セルに In を入れ Cu/Cu₂O 電極の上におき, 電極とふたとの間を酸素の電量滴定のための定電流電源につなぐ。

使用した金属 In と粉末 In_2O_3 は Ventron 社より入手したもので, それぞれ純度 99.9995% および 99.95% である。

セルアセンブリを質量分析計(Varian 社製 CH 5)のイオン源(イオン化電圧 16 V)に接続された抵抗加熱炉の中に挿入し実験温度まで加熱する。オリフィスからの分子流中の $\text{In}_2\text{O}(\text{g})$ のイオン強度を監視しつつ酸素を In 中に導入する。 In_2O のイオン強度 I の変化の様子を Fig.2 に示した。電流を通じると直ちにイオン強度の増加が始まるのは, In 中の O の表面濃度の増加とともに In_2O の分圧

が増加するためである。通電の後期にイオン強度が一定になるのは, オリフィスを通じてセルから In_2O として出て来る酸素流束が一定電流による電量滴定によってセルに入る酸素流束に等しくなり, 定常状態に到るからである。定常状態到達後, 電解電流を切ると比較的急激なイオン強度の低下が起こる。In 中の O は In_2O としてのみセルから放出されていると考えられるので, この放出段階を酸素溶解度の決定に用いた。

酸素溶解度の算出は次のように行なった。

In 中の O の濃度が常に均一に保たれると仮定し, また Henry の法則を仮定すると, In の活量を 1 と考えて

$$P = K[X_O] \quad (2)$$

ここで, P は $\text{In}_2\text{O}(\text{g})$ の分圧(Pa), $[X_O]$ は In 中の O の原子分率である。クローゼンセルから流出する In_2O の流束は次式で与えられる。

$$\dot{n}_O = (A/4)(P/RT)\sqrt{8RT/\pi M} \quad (\text{mol/s}) \quad (3)$$

ここで, $\dot{n}_O$ は有効断面積 $A(\text{m}^2)$ のオリフィスから単位時間当りに In_2O として流出する酸素流束(mol/s), T は絶対温度(K), M は In_2O の分子量, R は気体定数($=8.3144 \text{ Pa}\cdot\text{m}^3/\text{K}\cdot\text{mol}$)である。また, 後の便宜のため

$$\alpha = A/\sqrt{2\pi RM} = 0.2792 \text{ A}$$

により α を定義する。

また In_2O のイオン強度 I は次式で与えられる。

$$I = (\gamma/\sqrt{T})\dot{n}_O \quad (4)$$

ここで γ はセルとイオン源との間の幾何学的関係および装置の感度に依存する定数である。式(3)と式(4)とから次式を得る。

$$P = (1/\alpha\gamma)IT \quad (5)$$

酸素濃度の変化 $d[X_O]$ に伴う P の変化 dP は式(2)から

$$dP = Kd[X_O] \quad (6)$$

式(6)の左辺は式(5)から

$$dP = (1/\alpha\gamma)T \cdot dI \quad (7)$$

式(6)の右辺は, 物質収支から

$$d[X_O] = dn_O/n_{\text{In}} = -(1/n_{\text{In}})\dot{n}_O d\theta \quad (8)$$

ここで n_{In} と n_O はそれぞれ In および O のモル数, ただし $n_O \ll n_{\text{In}}$, 負符号は酸素の放出によって濃度が減少することを示す。 θ は時間(s)。式(8)の $\dot{n}_O$ に式(4)を代入すると,

$$d[X_O] = -(1/n_{\text{In}})(\sqrt{T}/\gamma)Id\theta \quad (9)$$

Fig.2 Schematic diagram of the change in the ion intensity of In_2O during and after the coulometric titration.

Fig.1 Schematic diagram of the cell assembly.

式(7)と式(9)とを式(6)に代入すると次式を得る.

$$dI = -(\alpha K/n_{\text{In}}\sqrt{T})Id\theta \quad (10)$$

式(10)はイオン強度 I が時間 θ の指数関数であることを示しており, 半減期 $\tau_{1/2}$ を使って $dI = -(\ln 2/\tau_{1/2})Id\theta$ と書くことができる. したがって反応(1)の平衡定数 K は次式で与えられる.

$$K = (\ln 2/\tau_{1/2}) (n_{\text{In}}\sqrt{T}/\alpha) \quad (11)$$

酸素飽和まで Henry の法則が成立すると仮定すると, 飽和溶解度 $[X_O]_{\text{sat}}$ は熔融 In と固体 In_2O_3 と平衡したときの In_2O 分圧 P_{sat} から次式によって算出される.

$$[X_O]_{\text{sat}} = (1/K)P_{\text{sat}} \quad (12)$$

P_{sat} についてはすでに報告されている値を用いることによって式(12)により In 中の酸素飽和溶解度を求めることができる.

In_2O のフラグメンテーションによる In イオン強度への寄与を検討するため次のような実験を行なった. まず, 熔融 In と固体(粉末) In_2O_3 の混合物からの, すなわち酸素飽和における In からの, I_{In^+} と $I_{\text{In}_2\text{O}^+}$ とを測定した. また滴定電流を逆に流したときの, すなわち電解脱酸により In 中の O が非常に低く, したがって $P_{\text{In}_2\text{O}}$ も非常に低い場合の同様な測定も行なった.

III. 実験結果

実験温度範囲で測定した質量スペクトルによるとセルからの主なイオン種は In^+ および In_2O^+ であった. In_2O_3^+ のイオン強度は実験条件下で In_2O^+ の 1/1000 以下であった. In と In_2O_3 の混合物からのときのみ弱い InO^+ が検出された. In_2^+ も非常に弱いピークが検出されたのみである. WO_x^+ のピークは検出されなかった.

式(11)にしたがって計算した $1/K$ の値の対数を $1/T$ に対してプロットしたのが Fig.3 である. 1273 K での測定結果は他の温度のそれにくらべて大きくばらついたので採用しなかった. 最小自乗法により, 平衡定数の温度依存性

Fig.3 Relationship between $\log(1/K)$ and $1/T$.

を示す次式を得た.

$$\log(1/K) = 4640/T - 8.23 \quad (13)$$

反応式(1)に対する標準自由エネルギー変化は次式で与えられる.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (14)$$

$$\Delta H^\circ = 88800 \pm 7100 \text{ J/mol} (\pm 1\sigma)$$

$$\Delta S^\circ = 157.6 \pm 6.4 \text{ J/K} \cdot \text{mol} (\pm 1\sigma)$$

$\text{In}_2\text{O}_3(\text{s}), \text{In}(\text{l})$ と平衡する, すなわち酸素飽和時の In_2O の分圧 P_{sat} の値として Valderrama-N and Jacob⁽⁶⁾ により次式が報告されている.

$$\log P_{\text{sat}} = -13150/T + 12.58 (\pm 0.02) \text{ (Pa)} \quad (15)$$

この値を用いて, 式(12)にしたがって得られた熔融 In 中の O の飽和溶解度の測定点および式(13)と式(15)の組合わせによる直線を他の研究者の結果とともに Fig.4 に示した. 直線は次式で表わされる.

$$\log [X_O]_{\text{sat}} = -8510/T + 4.35 \quad (16)$$

また式(16)より反応

の標準自由エネルギー変化は次式で与えられる.

$$\Delta G^\circ = -162900 + 83.28T \text{ J/mol} \quad (18)$$

本実験においては In 中の O 濃度を均一と見做したが, この仮定を検討するために, In の量を変えて, すなわちセル内の金属相の厚さを変えて測定を行なった. この測定から得られた $1/K$ の値を Table 1 に示した.

また同様の目的でオリフィス面積が約 $\frac{1}{4}$ のセル(セル No.2)を用いた実験を行ないその結果を Fig.3 に黒丸で示した.

$\text{In}(\text{l})$ と $\text{In}_2\text{O}_3(\text{s})$ とが平衡する試料からの In_2O^+ および In^+ のイオン強度ならびに酸素供給電流を逆に流すことに

Fig.4 Solubility of oxygen in liquid indium.

Table 1 Values of $1/K$ for different mass(thickness) of metal layer.

n_{In}/mol	2.5×10^{-3}	6.9×10^{-3}	14×10^{-3}
T/K			
1073	13.0	14.5	13.8
1173	6.00	6.15	5.31

Fig.5 Ion intensities from the mixture of In (l)/In₂O₃ (s) and from low oxygen In (l).

よって得られる低 O レベルの In(l)からの、したがって In₂O 分圧が非常に低いときの、In⁺ のイオン強度の測定結果を Fig.5 に示した。

IV. 検 討

式(10)や式(11)では装置定数 γ が消去されてしまっている。このことはこれらの式を用いて計算される K の値は装置や、セル-イオン源間の配置に関する感度が、その測定時間中一定に保たれるなら、実験毎に起こる変動には左右されないことを示している。また酸素添加に要した滴定電流値はこの計算過程には関与していないので、固体電解質のイオン輸率に起因する問題も起こらない。

セルからの流出物のうちで、酸素を伴う主要な分子種は In₂O のみであることが質量スペクトルから確認された。

本研究で得られた飽和溶解度の値は Fitzner and Jacob⁽¹⁾ の値と Hahn and Stevenson⁽³⁾ の値の間にある。なかでも、Otsuka, Sano and Kozuka⁽⁴⁾ による酸素の溶融 In への溶解反応、

の標準自由エネルギー変化

$$\Delta G^\circ = -177600 + 52.1T \quad \text{J/mol}$$

と Jacob⁽⁷⁾ による反応

の標準自由エネルギー変化

$$\Delta G^\circ = -305680 + 105.2T \quad \text{J/mol}$$

との組合せによって得られる飽和溶解度の値は

$$\log[X_O] = -6690/T + 2.773$$

となり、Fig.4 に示したように本実験結果と非常によく一致している。

本研究で得られた飽和溶解度の値は、報告された飽和 P_{In_2O} の値に依存しているので、この値が訂正されるようなことがあれば溶解度の値も訂正されなければならない。

金属相内の酸素濃度を常に均一であるとする仮定について、金属相の厚さを変えた測定を行なった。その結果を Table 1 に示す。金属量を 2.5×10^{-3} mol から 14×10^{-3} mol まで変えた。すなわち金属相の厚さは約 6 倍変化している。得られた結果に一定の傾向は認められず $1/K$ の値は金属相の厚さに依存しないことを示している。また $1/3$ 減期 $\tau_{1/3}$ による $1/K$ の計算も試みた(この時はもちろん $-Id/dI = \tau_{1/3}/\ln 3$ となる)。その結果は $\tau_{1/2}$ から計算される値とよく一致し、放出期のイオン強度曲線は濃度均一の仮定に基く指数曲線で十分よく近似されることを示した。

さらに、オリフィス面積の異なるセルによる測定結果が Fig.3 に示したように相互によく一致したことは、セル内の状態が In₂O あるいは酸素の流動の変化に影響されないことを示している。以上の事実はセル内が実験条件下で十分平衡状態に近く、したがって濃度均一の仮定はよい近似で成立することを示している。

No.2 のつばによる結果が Fig.3 においてわずかに下方に平行移動した直線上に乗るように見えるが、これはむしろオリフィス寸法の測定精度によるものと考えられる。すなわちオリフィス径は顕微鏡を用いて、オリフィス長はノギスを用いて測ったが、オリフィス形状は必ずしも真円といえず、また壁面に完全に垂直であるとも言えない。±5% 程度の誤差はまぬかれず、面積にして約 ±10% となる。また In₂O(g) の蒸発係数が 1 より小である場合、オリフィスが大きくなるとセル内蒸気圧が平衡値より低くなり、見掛け K の値が小さくなる可能性がある。大小両オリフィスによる 2 群のデータ間の差について検定を行なったが、その間に有意差は認められず、本実験で採用したオリフィス径の範囲内では K の値に殆ど影響を及ぼさないと考えられる。この点についてはさらに検討したい。式(13)は大、小両オリフィスによる全データから最小自乗法により求めたものである。

本実験で用いた技術は、実験条件下における固体電解質のイオン輸率の決定を可能にするものである。csz のイオン輸率は実験温度範囲で酸素分圧が $10^{-20} \sim 10^{-25}$ Pa までは 1 と考えられている。一方溶融 In 中の酸素分圧は In₂O₃ との平衡状態においてさへも 10^{-15} Pa 程度である。このことは酸素の電量滴定が csz のイオン輸率が 1 であるための条件の限界付近で行なわれていることを意味する。実験後のつばの底部の色が黒変しているのがしばしば観察された。この黒変はつばを空气中で焼くことによって容易

に旧に戻すことができた。黒変は csz 中の酸素の欠乏によるものと考えられ、このような組成の変化は当然輸率の変化をもたらすものと考えられる。

電量滴定期の定常状態において、出入酸素流束を等置すると次式が得られる。

$$tJ/2F = n_0 = (\sqrt{T}/r) I_{\text{stdy}} \quad (19)$$

ここで t は csz の見掛けの輸率、 J は滴定電流 (A)、 F は Faraday 定数、 I_{stdy} は定常状態における In_2O のイオン強度。式(19)から

$$(1/r) = tJ/2F\sqrt{T} I_{\text{stdy}} \quad (20)$$

式(20)を式(9)に代入して

$$d[X_O] = -(1/n_{\text{In}}) (tJ/2FI_{\text{stdy}}) Id\theta$$

$-Id\theta/dI = \tau_{1/2}/\ln 2$ であるから

$$d[X_O] = (1/n_{\text{In}}) (tJ/2FI_{\text{stdy}}) (\tau_{1/2}/\ln 2) dI$$

$X_O=0$ で $I=0$ であるから

$$[X_O] = (1/n_{\text{In}}) (tJ/2FI_{\text{stdy}}) (\tau_{1/2}/\ln 2) I$$

したがって定常状態における O 濃度 $[X_O]_{\text{stdy}}$ は次式で与えられる。

$$[X_O]_{\text{stdy}} = (1/n_{\text{In}}) (tJ/2F) (\tau_{1/2}/\ln 2) \quad (21)$$

一方、式(2)と式(5)とから次式を得る。

$$[X_O] = (1/K) (IT/\alpha r)$$

この $[X_O]$ と I との比例関係が飽和濃度まで成立するとすると、

$$[X_O]_{\text{sat}}/[X_O]_{\text{stdy}} = (\alpha r'/\alpha' r') (I_{\text{sat}}/I_{\text{stdy}}) \quad (22)$$

ここで、 α, r' につけた "r'" は測定が別に行なわれたことを示す。式(21)と式(22)を組合わせると

$$\begin{aligned} (\alpha r'/\alpha r) (1/t) [X_O]_{\text{sat}} \\ = (J/2Fn_{\text{In}}) (\tau_{1/2}/\ln 2) (I_{\text{sat}}/I_{\text{stdy}}) \end{aligned} \quad (23)$$

$\alpha r'$ の値があまり大きく変化しないと仮定すると式(23)の右辺は $[X_O]_{\text{sat}}/t$ を与えることになる。その結果を Fig.6 に示した。ただし計算に用いた I_{sat} の値は Fig.5 から求めた。この $[X_O]_{\text{sat}}/t$ の値と本実験で求めた $[X_O]_{\text{sat}}$ の値とを比較すると t の値が得られる。こうして

Fig.6 Relationship between $\log([X_O]_{\text{sat}}/t)$ and $1/T$.

得られた csz の本実験条件における見掛けのイオン輸率は温度の上昇とともに約 0.2 から約 0.5 に変化している。本実験は輸率の測定を目的としていなかったため実験条件が必ずしも整っておらず、ここではこの方法による輸率の測定の可能性を示すにとどめる。

最後に、熔融 In と粉末 In_2O_3 との混合物からのイオン強度の比 $I_{\text{In}^+}/I_{\text{In}_2\text{O}^+}$ は実験温度範囲で約 0.28 であり、一方、この混合物からの $I_{\text{In}_2\text{O}^+}$ と低酸素 In からの I_{In^+} との比が約 0.06 であったことから、混合物を測定したときに得られた I_{In^+} はほとんど $\text{In}_2\text{O}(\text{g})$ のフラグメンテーションによるものと考えられる。 $I_{\text{In}^+}(\text{fragment})$ は $I_{\text{In}_2\text{O}}$ の 0.22 倍、すなわち混合物からの I_{In^+} の約 79% がフラグメンテーションによるものである。ただしこれらの測定はイオン化電圧 16 V で行なわれた。

V. ま と め

クローゼンセル質量分析法と電量滴定法との組合わせにより 1023 K から 1223 K の温度範囲で、反応

の平衡定数 K を求めた。その結果次式を得た。

$$\log K = -4640/T + 8.23$$

あるいは

$$\Delta G^\circ = 88800 - 157.6T \quad (\text{J/mol})$$

既知の飽和 In_2O 分圧と上式とを組合わせて酸素飽和溶解度を求め次式を得た。

$$\log[X_O]_{\text{sat}} = -8510/T + 4.35$$

また、かくして得られた酸素濃度と滴定電気量との比較から使用した固体電解質のイオン輸率の推定が可能であることを示した。

イオン化電圧 16 V の時の In_2O のフラグメント係数を求めた。

著者の 1 人(一瀬)のトロント大学滞在に対してカナダ国外務省から文化交流計画による援助を与えられたことを感謝します。

文 献

- (1) K. Fitzner and K. T. Jacob: J. Less-Common Metals, **52**(1977), 279.
- (2) T. J. Anderson and L. F. Donaghey: LBL-4577, 92.
- (3) S. K. Hahn and D. A. Stevenson: High Temperature Science, **9**(1977), 165.
- (4) S. Otsuka, T. Sano and Z. Kozuka: Metall. Trans., **11B**(1980), 313.
- (5) A. R. Miller: J. Chem. Phys., **42**(1965), 3734.
- (6) J. Valderrama-N and K. T. Jacob: Thermochimica Acta, **21**(1977), 215.
- (7) K. T. Jacob: Trans. Inst. Mining and Metall., **87**(1978), C 165.