日本金属学会誌 第 48 巻 第 3 号 (1984) 293-301

固体電解質電池法による溶融 Bi-Sb 系合金の活量測定*

伊 藤 聰** 阿座上 竹 四**

J. Japan Inst. Metals, Vol. 48, No. 3 (1984), pp. 293-301

Activity Measurements of Liquid Bi-Sb Alloys by the E.M.F.
Method Using Solid Electrolytes

Satoshi Itoh** and Takeshi Azakami**

The E.M.F. measurements of the following solid oxide galvanic cells have been carried out to determine the oxygen partial pressure of air, the standard free energy of formation of Fe_xO , Bi_2O_3 and Sb_2O_3 and the thermodynamic quantities of liquid Bi-Sb alloys.

- ⊖ Pt, $\text{O}_2(\text{air}) | \text{ZrO}_2(+\text{CaO}) | \text{O}_2(\text{pure})$, Pt ⊕.
- ⊖ Pt, Fe, $\text{Fe}_x\text{O} | \text{ZrO}_2(+\text{CaO}) | \text{O}_2(\text{air})$, Pt ⊕.
- ⊖ Pt, Ir, Bi, $\text{Bi}_2\text{O}_3 | \text{ZrO}_2(+\text{CaO}) | \text{O}_2(\text{air})$, Pt ⊕.
- ⊖ Pt, Re, Sb, $\text{Sb}_2\text{O}_3 | \text{ZrO}_2(+\text{CaO}) | \text{O}_2(\text{air})$, Pt ⊕.
- ⊖ Pt, Re, Bi-Sb, $\text{Sb}_2\text{O}_3 | \text{ZrO}_2(+\text{CaO}) | \text{O}_2(\text{air})$, Pt ⊕.

The oxygen partial pressure of air was ascertained to be $P_{\text{O}_2}/\text{kPa} = 21.18 \pm 0.10$. The standard free energy of formation of Fe_xO , Bi_2O_3 and Sb_2O_3 were determined as follows:

- $\Delta G^\circ_{\text{Fe}_x\text{O}}/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = -261350 + 62.88 T/\text{K} \pm 300 (1075 \sim 1466 \text{ K})$.
- $\Delta G^\circ_{\text{Bi}_2\text{O}_3}(\text{s})/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = -540020 + 253.72 T/\text{K} \pm 240 (975 \sim 1075 \text{ K})$.
- $\Delta G^\circ_{\text{Bi}_2\text{O}_3}(\text{l})/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = -520840 + 235.91 T/\text{K} \pm 220 (1100 \sim 1374 \text{ K})$.
- $\Delta G^\circ_{\text{Sb}_2\text{O}_3}/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = -678930 + 234.68 T/\text{K} \pm 350 (946 \sim 1280 \text{ K})$.

The activities of antimony and bismuth in Bi-Sb alloys were calculated at 973, 1073 and 1173 K. The activity of antimony showed slightly positive and negative deviations from the Raoult's law, depending on the concentration of antimony. The activity of bismuth showed a slight positive deviation from the Raoult's law over the whole concentration range. The activity coefficients of bismuth and antimony at infinite dilution were also calculated.

(Received October 25, 1983)

Keywords: activity measurements, electro-motive force method, solid electrolytes, standard free energy of formation of Fe_xO , Bi_2O_3 and Sb_2O_3 , liquid bismuth-antimony alloys, equilibrium study, calcia stabilized zirconia

I. 緒 言

周期表で Va 族に属する元素は、非鉄金属製錬における不純物として関心のもたれる元素であるが、蒸気種として会合分子をもつものが大部分である。このような元素が関与する溶融合金系の活量測定には Knudsen-質量分析計法以外の蒸気圧測定による方法では一般に困難を伴う。本研究ではこのような蒸気種には関与しない起電力法による測定を試みた。従来よく行なわれているのは溶融塩化物電解質を用いた起電力法であるが、溶融 Bi-Sb 系ではポテンシャル差が極めて小さいので適用が期待できない。そこで最近よく行なわれているジルコニア固体電解質を用いた起電力法により溶融 Bi-Sb 系合金の活量測定を行なった。

Bi-Sb 系合金の熱力学的性質に関する研究では、Kawakami⁽¹⁾, Wittig と Gehring⁽²⁾, 矢沢ら⁽³⁾による混合

熱の直接測定があるが、活量については著者らが以前に行なった流動法⁽⁴⁾, 原子吸光光度法⁽⁵⁾の結果を除くと、Lomov と Krestovnikov⁽⁶⁾による塩化物電解質を用いた起電力法の結果が存在するだけである。

また、本研究では比較的高温での測定が少ない Bi_2O_3 および Sb_2O_3 の標準生成自由エネルギーを求めることを合わせて目的とした。

II. 実験原理

11 mol%CaO で安定化したジルコニア固体電解質を用いて次のような酸素濃度電池を構成した。

式(1)の電池の起電力 E は Wagner⁽⁷⁾により式(2)で与えられている。

** 東北大学工学部金属工学科 (Department of Metallurgy, Faculty of Engineering, Tohoku University, Sendai)

* 1982 年 9 月日本金属学会札幌大会に発表

$$E = \frac{1}{4F} \int_{\mu_{O_2(I)}}^{\mu_{O_2(II)}} t_{ion} d\mu_{O_2} \quad (2)$$

ここで、 F はファラデー定数、 μ_{O_2} は酸素の化学ポテンシャル、 t_{ion} はイオンの輸率である。本実験の酸素分圧および温度範囲においてはジルコニア固体電解質の酸素イオンの輸率 t_{ion} はほぼ 1 であると考えられる⁽⁸⁾ ので式 (2) は式 (3) となる。

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{p_{O_2(II)}^\dagger}{p_{O_2(I)}} \quad (3)$$

これより $p_{O_2(I)}$ 、 $p_{O_2(II)}$ のいずれかが既知である場合、一定温度で電池の起電力を測定することによって未知の p_{O_2} を求めることができる。

本研究では次に示す (I) ~ (V) の電池を構成した。

- (I) $\ominus Pt, O_2(air) | ZrO_2(+CaO) | O_2(pure), Pt \oplus$
 (II) $\ominus Pt, Fe, Fe_xO | ZrO_2(+CaO) | O_2(air), Pt \oplus$
 (III) $\ominus Pt, Ir, Bi, Bi_2O_3 | ZrO_2(+CaO) | O_2(air), Pt \oplus$
 (IV) $\ominus Pt, Re, Sb, Sb_2O_3 | ZrO_2(+CaO) | O_2(air), Pt \oplus$
 (V) $\ominus Pt, Re, Bi-Sb, Sb_2O_3 | ZrO_2(+CaO) | O_2(air), Pt \oplus$

電池 (I) は空気酸素分圧の確認、(II), (III), (IV) はそれぞれ鉄、ビスマスおよびアンチモンの酸化物の標準生成自由エネルギーを求めるため構成したものである。また電池 (V) は Bi-Sb 系のアンチモンの活量を求めるため構成したものである。電池 (I) の起電力 $E_{(I)}$ は式 (3) の $p_{O_2(I)}$ 、 $p_{O_2(II)}$ としてそれぞれ 0.209, 1 を代入すると式 (4) のように書くことができる。

$$E_{(I)}/mV = 3.371 \times 10^{-2} T/K \quad (4)$$

電池 (II) ~ (V) では左極における反応を一般的に示すと式 (5) になる。

ただし、 x は鉄と共存するウスタイトの組成を示すもので測定温度範囲では 0.95 程度である。 M_2O_3 の標準生成自由エネルギーを $\Delta G^0_{M_2O_3}$ 、 M と M_2O_3 の平衡酸素分圧を $p_{O_2}(M, M_2O_3)$ 、 M および M_2O_3 の活量をそれぞれ a_M 、 $a_{M_2O_3}$ とすると式 (6) が成立する。

$$\Delta G^0_{M_2O_3} = -RT \ln \frac{a_{M_2O_3}}{a_M^2 p_{O_2}^{3/2}(M, M_2O_3)} \quad (6)$$

式 (6) において M と M_2O_3 の相互溶解度が無視できれば $a_M = 1$ および $a_{M_2O_3} = 1$ とおくことができ、式 (3) の関係を代入すると式 (7) が得られる†。

$$\Delta G^0_{M_2O_3} = 3/2 RT \ln p_{O_2}(air) - 6EF \quad (7)$$

したがって、電池 (II) ~ (IV) ではそれぞれ式 (8) ~ (10) で示される。

$$\Delta G^0_{Fe_xO} = 1/2 RT \ln p_{O_2}(air) - 2E_{(II)}F \quad (8)$$

$$\Delta G^0_{Bi_2O_3} = 3/2 RT \ln p_{O_2}(air) - 6E_{(III)}F \quad (9)$$

† $p_{O_2} = P_{O_2}(kPa) / 101.325 kPa$

‡ 電池 (II) ~ (V) では大気圧 $P(kPa)$ の変動により大気中の空気モル分率は変化しないが、分圧値は変化し起電力値も変動するので $p_{O_2}(air)$ としては 0.209 に $P(kPa) / 101.325 kPa$ を乗じた値を代入する。

$$\Delta G^0_{Sb_2O_3} = 3/2 RT \ln p_{O_2}(air) - 6E_{(V)}F \quad (10)$$

電池 (IV) の純 Sb の代わりに Bi-Sb 合金を置いた電池 (V) では同様に式 (11) が成立する。

$$\Delta G^0_{Sb_2O_3} = 3/2 RT \ln p_{O_2}(air) - 6E_{(V)}F + 2RT \ln a_{Sb}(\text{alloy}) \quad (11)$$

式 (11) から式 (10) を差し引いて整理すると式 (12) が得られる。

$$E_{(V)} - E_{(V)} = - \frac{RT}{3F} \ln a_{Sb}(\text{alloy}) \quad (12)$$

なお、Fe, Fe_xO の相互溶解度は状態図⁽⁹⁾により固体では無視できる。また、Hahn と Stevenson⁽¹⁰⁾によれば Bi (l) 中に酸素は 1273 K において 0.05 at% 以下、Sb (l) 中には 1173 K において 0.02 at% 以下しか溶解しない。Jacob と Mathew⁽¹¹⁾の報告でも 1173 K において Sb (l) 中に 0.12 at% 以下であり、Bi-Sb 合金中の酸素が Bi および Sb の活量に与える影響は無視できる。

III. 実験方法

Fig. 1 に Bi-Sb 系合金の起電力測定に用いた電池 (V) の構造を示す。使用したジルコニア固体電解質は外径 10 mm、内径 7 mm、高さ 50 mm の丸底一端閉管で、内底に Bi-Sb 合金および Sb_2O_3 を入れた。合金の量は約 2 g、 Sb_2O_3 は約 1 g で、Bi, Sb は 99.999 mass% の高純度金属、 Sb_2O_3 は試薬特級を用いた。なお、合金は所定組成になるようにあらかじめ透明石英製のカプセルに真空封入して溶製した。標準極は空気極でジルコニア管の外側に Pt 線を 3~4

Fig. 1 Galvanic cell assembly.

回巻きつけ、これを温度測定用 Pt-Pt13%Rh 熱電対の先端に溶接した。空気を約 $2\text{ cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$ N.T.P. 流し、熱電対とリード線は併用とした。Bi-Sb, Sb_2O_3 極のリード線についてはレニウム線 ($\phi 0.5\times 40\text{ mm}$) を Pt 線の先端に溶接して用い、ムライト保護管に入れてアルミナセメントで固定し、さらにアルミナ粉末を充填して上端をシリコンラバーでシールした。Bi, Sb および Sb_2O_3 の蒸気圧が高く、高温において試料の揮発が考えられるため短いジルコニア管を用いて空隙をアルミナセメントで充填して封入した。

このようにして構成した電池を保護用アルミナ管の中に入れ石英製反応管内にセットする。この反応管の外側には電池周囲からの誘導起電力の影響を避けるためにニクロム線を巻きつけてアースした。電池の加熱は $\pm 1\text{ K}$ 以内の均熱部 50 mm をもつカンタル線巻抵抗炉によって行ない、温度調節には電流出力型 PID 自動温度調節計を用いて $\pm 0.5\text{ K}$ 以内に制御した。なお Re 線と Pt 線の溶接点は、炉の均熱部に入るようにしてある。測定方法の詳細は前報⁽¹²⁾に述べてあるが、起電力の測定には精密級直流電位差計を用い、起電力が十分安定したことを確かめた後、 0.3 ks ごとに 10 回以上測定し、その平均値を測定値とした。この 10 回以上測定した値のパラツキを標準偏差で求めたところ、 0.7 mV 以下で測定起電力値の $\pm 0.1\%$ 以内であった。その後昇温、降温を交互に繰り返して起電力の再現性を確認しながら測定した。また電池の可逆性については平衡電位に達したのち、両極に数 100 mV の電位をごく短時間与え、それを切った時から $60\sim 300\text{ s}$ たつと元の平衡値にもどり、逆方向の電位を与えても同様の回復の過程を示したことによって確認した。構成したすべての電池で所定の温度に達するとはほぼ同時に平衡起電力が得られ、各温度について測定に要した約 3.6 ks の間安定であった。また電池の寿命は 86.4 ks 以上であった。

重複を避けるため図は示さなかったが、電池(I), (II)では外径 10 mm 、内径 6 mm 、長さ 500 mm の CaO で安定化したジルコニア丸底一端閉管あるいは外径 10 mm 、内径 7 mm 、長さ 50 mm のジルコニア固体電解質にこれと等しい径のムライト管をアルミナセメントで接続し、純酸素、空気あるいはアルゴンガスを両極独立に流せるようにした。この場合、Fe は 99.9% の純度のものを水素還元処理したもの、 Fe_xO はシュウ酸第 1 鉄試薬から作成したもので、Fe と Fe_xO を体積比で $1:1$ に混合して試料とした。電池(III), (IV)は Fig.1 とほぼ同じ構造であるが、電池(III)で用いた Bi_2O_3 は試薬特級で Bi と Bi_2O_3 を質量比で $1:1$ に混合したものである。リード線としては予備実験でレニウム線が使用できないことがわかったのでレニウム線の代わりにイリジウム線 ($\phi 0.5\times 45\text{ mm}$) を Pt 線に溶接して用いた。なお、電池(IV)では Sb と Sb_2O_3 をモル比で $4:1, 1:1, 1:4$ に混合比を変えて測定を行なった。これは片山ら⁽¹³⁾が行なったと同じように Levin らの状態図⁽¹⁴⁾には SbO の存在が示されており、その存在の有無を

確かめるためにモル比を変えたものである。

すべての試料は実験終了後、X線回折を行なって測定前の相と変化していないことを確認した。また、Bi-Sb 合金については原子吸光分析を行なって調合組成から変動していないことを確認した。

IV. 実験結果および考察

1. 空気中の酸素分圧

電池(I)の起電力と温度の関係を Fig.2 に示す。図中の印の違いは別々の実験であることを示しており、直線は式(4)より計算したものを示した。また、黒く塗りつぶして示したものは長いジルコニア管を用いた場合の測定値である。測定温度範囲は $1070\sim 1476\text{ K}$ でいずれもこの直線によく一致している。実際に式(3)の $p_{\text{O}_2}(\text{II})$ に 1 を代入し、各測定点における $p_{\text{O}_2}(\text{air})$ の平均値を求めてみると $p_{\text{O}_2}(\text{air}) = 0.209 \pm 0.001$ となる。ここで誤差は測定の標準偏差である。したがって、大気圧が 101.325 kPa (1 atm) のとき $P_{\text{O}_2}(\text{air}) = 21.18 \pm 0.10\text{ kPa}$ ($0.209 \pm 0.001\text{ atm}$) と求められる。これより空気中の酸素分圧としてこの値を以下の実験結果の整理に用いた。なお、この電池(I)では両極に熱電対を置き、リード線と併用したが、ガスを流した場合でもジルコニア固体電解質の内側と外側との温度差は $\pm 1\text{ K}$ 以下であり、測定精度内に入ると思われる。

Fig.2 Temperature dependence of the e.m.f. for cell (I) : Pt, $\text{O}_2(\text{air}) | \text{ZrO}_2(+\text{CaO}) | \text{O}_2(\text{pure}), \text{Pt}$.

2. $\text{Fe}_x\text{O}(\text{s})$ の標準生成自由エネルギー

電池(II)の起電力と温度の関係を Fig.3 に示す。この図にみられるように測定した $1075\sim 1466\text{ K}$ の温度範囲において起電力と温度とは直線関係にあり、最小自乗法により整理すると次式のようになる。

$$E/\text{mV} = 1354.1 - 0.3595 T/\text{K} \pm 1.5 \quad (13)$$

ここで誤差は直線からの測定値の偏倚を標準偏差で示したものであり、以下の誤差も同様である。式(8)より求めた $\text{Fe}_x\text{O}(\text{s})$ の標準生成自由エネルギーは次式で表わされ、他の文献値⁽¹⁵⁾⁻⁽²⁰⁾とともに Fig.4 に示した。

$$\Delta G^\circ_{\text{Fe}_x\text{O}}/\text{J}\cdot\text{mol}^{-1} = -261350 + 62.88 T/\text{K} \pm 300 \quad (14)$$

さらにこの Fe_xO の標準生成自由エネルギーをジルコニア

† Darken と Gurry⁽¹⁶⁾ のデータは $\text{CO}-\text{CO}_2$ 混合ガスでの平衡実験によるものであるが、ここでは式(5)となるように再計算して示してある。

Fig. 3 Temperature dependence of the e.m.f. for cell (II) : Pt, Fe, $\text{Fe}_x\text{O}|\text{ZrO}_2(+\text{CaO})|\text{O}_2(\text{air})$, Pt.

Fig. 4 Temperature dependence of the standard free energy of formation of Fe_xO .

固体電解質電池法により求めている報告も多数あるが、ここでは図が煩雑になるのを避けるため一部を省略した。図にみられるように本研究結果は他の文献値とよく一致しており、本実験装置および方法の妥当性を確認することができた。

3. Bi_2O_3 の標準生成自由エネルギー

電池 (III) の起電力と温度の関係を Fig. 5 に示す。図から Bi_2O_3 の融点 1097 K 付近を境に 2 つの直線関係が存在すると認められたので 2 つの部分に分けて最小自乗法により整理したのが次式である。

$$E/\text{mV} = 932.6 - 0.4719 T/\text{K} \pm 0.4 \quad (975 \sim 1075 \text{ K}) \quad (15)$$

$$E/\text{mV} = 899.5 - 0.4411 T/\text{K} \pm 0.4 \quad (1100 \sim 1374 \text{ K}) \quad (16)$$

式 (15), (16) の交点の温度は 1077 K であった。Bi-O 系状態図が報告されていないので推測の域は出ないが、本研究の測定方法から考えて Pb-PbO 系のような偏晶反応⁽⁹⁾が存在すると思われる。式 (9) より求めた Bi_2O_3 の標準生成自由エネルギーは次式で表わされ、他の文献値⁽¹⁰⁾⁽²⁰⁾⁻⁽²²⁾とともに Fig. 6 に示した。

$$\Delta G^\circ_{\text{Bi}_2\text{O}_3(\text{s})} / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = -540020 + 253.72 T/\text{K} \pm 240 \quad (975 \sim 1075 \text{ K}) \quad (17)$$

$$\Delta G^\circ_{\text{Bi}_2\text{O}_3(\text{l})} / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = -520840 + 235.91 T/\text{K} \pm 220 \quad (1100 \sim 1374 \text{ K}) \quad (18)$$

Fig. 5 Temperature dependence of the e.m.f. for cell (III) : Pt, Ir, Bi, $\text{Bi}_2\text{O}_3|\text{ZrO}_2(+\text{CaO})|\text{O}_2(\text{air})$, Pt.

Fig. 6 Temperature dependence of the standard free energy of formation of Bi_2O_3 .

図にみられるように本研究結果は他の文献値よりやや大きい値になっているが、高温における実測値の報告が乏しいので詳しい比較はできない。そこで実験結果の信頼性を確かめるために第 2 法則処理と第 3 法則処理により標準生成熱 $\Delta H^\circ_{f, 298.15}$ を求めた。第 2 法則処理では van't Hoff の式で知られる式 (19) の関係を用い、平衡定数の対数 $\ln K$ と $1/T$ の関係の勾配から $\Delta H^\circ_{f, T}$ を求め、さらに $\Delta H^\circ_{f, 298.15}$ の値は式 (20) の関係から各成分の熱容量の差 $\Delta(H^\circ_T - H^\circ_{298.15})$ の値を用いて求められる。

$$\Delta H^\circ_{f, T} = -R \frac{d \ln K}{d(1/T)} \quad (19)$$

$$\Delta H^\circ_{f, T} = \Delta H^\circ_{f, 298.15} + \Delta(H^\circ_T - H^\circ_{298.15}) \quad (20)$$

ここで、 $\Delta H^\circ_{f, T}$ は測定温度の逆数 $1/T$ の平均値から求めた温度 T における生成熱である。また、第 3 法則処理から $\Delta H^\circ_{f, 298.15}$ を求めるには式 (21) の関係式を用いた。

$$\begin{aligned} \Delta H^\circ_{f, 298.15} &= -RT \ln K - T\Delta[(G^\circ_T - H^\circ_{298.15})/T] \\ &= \Delta G^\circ_f - T\Delta[(G^\circ_T - H^\circ_{298.15})/T] \end{aligned} \quad (21)$$

ここで $\Delta[(G^\circ_T - H^\circ_{298.15})/T]$ は自由エネルギー関数変化である。求めた $\Delta H^\circ_{f, 298.15}$ の値を他の文献値⁽²³⁾⁽²⁴⁾とともに Table 1 に示す。第 3 法則処理により求めた $\Delta H^\circ_{f, 298.15}$ の値は 1075 K 以下の各測定温度について求めたものの平均値であり、誤差は標準偏差で示してある。また、第 2 法

Table 1 Enthalpy of formation.

Authors		$\Delta H_f^0(\text{Bi}_2\text{O}_3, \text{s}, 298.15 \text{ K})$ /kJ·mol ⁻¹
Coughlin ⁽²³⁾		-577.4 ± 41.8
Kubaschewski <i>et al.</i> ⁽²⁴⁾		-570.7 ± 3.4
Present work	2nd law	-590.2 ± 4.9
	3rd law	-563.4 ± 0.9

則処理により求めた ΔH_f^0 , 298.15 の値の誤差は式 (22) の標準偏差に基づくものである。

$$\log K \left(= -\frac{\Delta G_{\text{Bi}_2\text{O}_3}^0}{2.30258RT} \right) = 2.8215 T^{-1} / 10^{-4} \text{ K}^{-1} - 13.2603 \pm 0.0120 \quad (975 \sim 1075 \text{ K}) \quad (22)$$

つまり, 1100 K 以上の測定値からはいずれの処理によっても求めなかった。これは 1100 K 以上の測定値から計算した第3法則処理の結果がわずかながら測定温度に対して依存性を示したことによるものである。各成分の $(G_T^0 - H_{298.15}^0)/T$, $H_T^0 - H_{298.15}^0$ 値は Bi については Hultgren ら⁽²⁵⁾ の集録値, O_2 については JANAF の Table⁽²⁶⁾, また, Bi_2O_3 については Barin ら⁽²⁷⁾ の集録値[†] を内挿して計算に用いた。表からわかるように第2法則処理で求めた数値の誤差は比較的大きいが, 第3法則処理による数値は文献値とはほぼ一致しており, 信頼性が大きいと思われる。

4. Sb_2O_3 の標準生成自由エネルギー

電池 (IV) の起電力と温度の関係を Fig. 7 に示す。図中の印の違いは別々の実験であること, すなわち前述したように Sb と Sb_2O_3 の混合比が異なることを示している。しかし Fig. 7 に示されるように測定した 946~1280 K の温度範囲において混合比が異なることによる起電力値の差は全く認められなかった。また X 線回折においても Sb, Sb_2O_3 以外の相は認められなかった。以上のことから Levin ら⁽¹⁴⁾ の状態図に示されている SbO は存在しないものと思われる。温度と起電力の関係を最小自乗法により一括して直線整理すると次式のようなになる。

Fig. 7 Temperature dependence of the e.m.f. for cell (IV): Pt, Re, Sb, Sb_2O_3 | ZrO_2 (+CaO) | O_2 (air), Pt.

Fig. 8 Temperature dependence of the standard free energy of formation of Sb_2O_3 .

Table 2 Enthalpy of formation.

Authors		$\Delta H_f^0(\text{Sb}_2\text{O}_3, \text{s}, 298.15 \text{ K})$ /kJ·mol ⁻¹
Coughlin ⁽²³⁾		-710.9 ± 6.7
Kubaschewski <i>et al.</i> ⁽²⁴⁾		-708.6 ± 3.4
Barin <i>et al.</i> ⁽²⁷⁾		-715.5
Present work	2nd law	-725.2 ± 5.0
	3rd law	-694.3 ± 2.6

$$E/\text{mV} = 1172.5 - 0.4390 T/\text{K} \pm 0.6 \quad (23)$$

式 (10) より求めた Sb_2O_3 (l) の標準生成自由エネルギーは次式で表われ, 他の文献値^{(11) (13) (20) (21) (28) (29)} とともに Fig. 8 に示した。

$$\Delta G_{\text{Sb}_2\text{O}_3}^0/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = -678930 + 234.68 T/\text{K} \pm 350 \quad (24)$$

図からわかるように研究者間の差はひじょうに小さく, 従来の値と良く一致する結果が得られた。実験結果の信頼性を確かめるために Bi_2O_3 の場合と同様に第2法則処理と第3法則処理により標準生成熱 ΔH_f^0 , 298.15 を求めた。その結果を他の文献値^{(23) (24) (27)} とともに Table 2 に示す。各成分の $(G_T^0 - H_{298.15}^0)/T$, $H_T^0 - H_{298.15}^0$ 値は, Sb については Hultgren ら⁽²⁵⁾ の集録値, O_2 については JANAF の Table⁽²⁶⁾, また Sb_2O_3 については Barin ら⁽²⁷⁾ の集録値[†] を内挿して計算に用いた。表からわかるように第2法則処理の計算結果と第3法則処理の結果との間にはかなりの差が認められたが, 第3法則処理による数値は他の文献値と誤差内で一致しており, 十分信頼性があると思われる。

5. Bi-Sb 系合金の活量

電池 (V) の起電力と温度の関係を Fig. 9 に示す。各組成とも良好な直線性を示している。温度と起電力の関係を最小自乗法により直線整理したものを Table 3 に示す。なお, Fig. 9 で黒く塗りつぶしたプロットは再現性を確認する目的でほぼ等しい組成となるように合金を別に調製し

[†] Barin らの Table には自由エネルギー関数としては載っていないので次式から求めた。

$$\frac{G_T^0 - H_{298.15}^0}{T} = -S_T^0 + \frac{H_T^0 - H_{298.15}^0}{T}$$

Fig.9 Temperature dependence of the e.m.f. for cell (V) : Pt, Re, Bi-Sb, Sb_2O_3 | ZrO_2 (+ CaO) | O_2 (air), Pt.

Table 3 Temperature dependence of the e.m.f. for cell (V) : Pt, Re, Bi-Sb, Sb_2O_3 | ZrO_2 (+ CaO) | O_2 (air), Pt.

No.	N_{Sb}	$E/\text{mV} = a + bT/K \pm \sigma$
1	0.101	$E = 1159.6 - 0.4890 T \pm 0.7$
2	0.202	$E = 1140.9 - 0.4520 T \pm 0.7$
3	0.300	$E = 1160.2 - 0.4586 T \pm 1.1$
4	0.399	$E = 1161.3 - 0.4544 T \pm 0.6$
5	0.500	$E = 1166.2 - 0.4527 T \pm 0.6$
6	0.600	$E = 1167.7 - 0.4492 T \pm 0.7$
7	0.700	$E = 1173.0 - 0.4496 T \pm 0.4$
8	0.800	$E = 1171.9 - 0.4453 T \pm 0.3$
9	0.899	$E = 1173.4 - 0.4434 T \pm 0.4$
10	1.000	$E = 1172.5 - 0.4390 T \pm 0.6$

て測定した値である。式 (12) を用いて求めたアンチモンの活量と Gibbs-Duhem の式により計算したビスマスの活量曲線を 973, 1073 および 1173 K について Fig.10 に示す。この図にみられるようにアンチモンの活量は N_{Sb} が 0.6 以下の組成範囲では Raoult 則よりやや正に偏倚し、 N_{Sb} が 0.7 以上ではわずかに負に偏倚しているが、全体的には Raoult 則に極めて近い挙動をするものと考えられる。活量の温度依存性は N_{Sb} が 0.7 以上ではほとんど認められないが、それ以下の組成範囲で小さいながら低温ほど Raoult 則に近づいており、温度上昇とともに Raoult 則に近づくという活量の一般的傾向に従わない傾向がみられる。ビスマスの活量は全組成範囲で Raoult 則よりやや正に偏倚しているが、アンチモンの活量と同様活量の温度依存性は小さいながら活量の一般的傾向とは逆の傾向を示している。このような現象は他の金属 - アンチモン系合金などにもしばしば認められる特異な挙動で例えば Au-Sb⁽³⁰⁾,

Fig.10 Activities of Bi-Sb alloys.

Fig.11 Activities of Bi-Sb alloys.

—○— Present work (1173 K)
 --- Hino *et al.*⁽⁴⁾ (1273 K)
 -.- Sunada *et al.*⁽⁵⁾ (910 K)
 — Lomov *et al.*⁽⁶⁾ (1215 K)
 Calculated from liquidus line (1173 K)

Ag-Sb⁽³⁰⁾, Cu-Sb⁽³¹⁾, Zn-Sb⁽³²⁾, Cd-Sb⁽³³⁾, As-Sb⁽¹²⁾ 系などが挙げられる。しかし、これらの合金系でも活量の温度依存性が、ある組成範囲では一般的傾向に従っているものがほとんどであり、本研究結果のようにわずかではあるが全組成範囲において逆の傾向を示している系はまれで極めて興味深い。

また、Fig.11 には 1173 K における本研究の結果とともに流動法による日野ら⁽⁴⁾の測定値と原子吸光度法による砂田ら⁽⁵⁾の測定値を示す。測定方法がすべて異なるにもかかわらず結果はほぼ近く、特に Raoult 則からやや正に偏倚する傾向では一致がみられる。なお、砂田らの原子吸光度法では狭い温度範囲において活量を求めているため活

量の温度依存性についての知見は得られていない。また、日野らの流動法による測定は 1273~1473 K の温度範囲で行なったが、活量の温度依存性は認められなかったと報告されている。したがって、Fig.10 に示した活量の温度依存性については本研究結果の温度依存性が比較的小さいことを考えれば測定による誤差として考えることもできるが、ビスマス、アンチモンは蒸気種として Bi, Bi₂ および Sb, Sb₂, Sb₄ などの会合分子をもっており、2 元合金ではさらにこれらの分子が結合した複合分子種の存在も推測される。このように考えると気相では極めて複雑な挙動をすることも考えられ、Fig.10 に示した本研究結果もその結果として理解することができる。また、正則溶液を仮定し、状態図の液相線から 1173 K におけるアンチモンの活量を計算⁽³⁴⁾したところ Fig.11 に点線で示すように Raoult 則に極めてよく従う傾向が得られた。

なお、Lomov ら⁽⁶⁾による塩化物電解質を用いた起電力法の結果を Hultgren ら⁽³⁵⁾は引用しているが、構成した可逆濃淡電池は式 (25) で示され、原理的にポテンシャル差を考えると式 (26) で示されるような電池とならざるを得ないと思われる。

しかし、熱力学データ⁽³⁶⁾を用いて計算してもビスマス塩化物とアンチモン塩化物との間には可逆濃淡電池に必要とされるような相当なポテンシャル差が前にも述べたように存在しない。これらのことから Fig.11 には参考として Lomov らの結果も示したが、彼らによる結果のみが他の測定結果と比較して大きく異なっており妥当な値とは考えられない。

6. Bi-Sb 系合金の熱力学的諸量

測定した起電力値から熱力学的諸量を求めた。Fig.12 に示すように合金成分の活量係数の対数 $\log \gamma$ の値をもう一方の成分のモル分率の自乗 $(1-N)^2$ に対してプロットすると、希薄な部分では一般に直線性を示すことから外挿により無限希薄溶液における活量係数 γ^0 の値を求めることができる。図の縦軸との交点から求めた各成分の γ^0 の値を Table 4 に示す。 γ_{Bi}^0 の値はいずれの温度においても 1 より小さく Fig.10 では明白には示されていないが、ビスマスの活量はビスマスのひじょうに希薄な組成範囲で Raoult 則より負に偏倚することがわかる。なお、Fig.12 の曲線の勾配に関しては次式が成り立つ⁽³⁷⁾。

$$\frac{d \ln \gamma_{\text{Bi}}}{d(1-N_{\text{Bi}})^2} = \frac{d \ln \gamma_{\text{Sb}}}{d(1-N_{\text{Sb}})^2} \quad (27)$$

したがって、 $\log \gamma_{\text{Sb}}$ の曲線が曲っている $(1-N_{\text{Sb}})^2=0.03$ 付近は N_{Sb} としては 0.84 に相当し、ちょうど $\log \gamma_{\text{Bi}}$ の曲線が曲っている $(1-N_{\text{Bi}})^2=0.7$ すなわち $N_{\text{Sb}}=0.84$ 付近に対応し、式 (27) の関係が満足されていることがわかる。

Fig.13 には理想溶液からの偏倚を知る量として過剰混合自由エネルギー $\Delta G_{\text{M}}^{\text{EX}}$ を示した。活量図からも明らか

なように正の偏倚が存在し、そのピークは $N_{\text{Sb}}=0.41$ 付近であることを示している。

ところで本研究において活量を算出する場合の誤差については、誤差を与えるのが起電力 E と温度 T の誤差であることを考えると式 (12) を全微分した式 (28) から見積ることができる。

Fig.12 Relation between $\log \gamma$ and $(1-N)^2$.

Table 4 Activity coefficients at infinite dilution.

T/K	973	1073	1173
γ_{Bi}^0	0.83	0.86	0.88
γ_{Sb}^0	1.1	1.2	1.3

Fig.13 Excess free energy of mixing in Bi-Sb alloys at 1173 K.

$$\frac{da_{\text{Sb}}}{a_{\text{Sb}}} = d|\ln a_{\text{Sb}}| = \frac{3F}{RT} |dE_{(V)}| + \frac{3F}{RT} |dE_{(W)}| + \frac{3FE_{(V)}}{RT^2} |dT| + \frac{3FE_{(W)}}{RT^2} |dT| \quad (28)$$

ここで式(28)の右辺第1, 2項は起電力値のバラツキによるもので, 第3, 4項が温度の誤差によるものである. 測定温度の誤差として ± 1 Kをとり, 起電力値のバラツキはTable 3より標準偏差の値を代入すると1173 Kにおいて活量の誤差は相対誤差の最も大きい $N_{\text{Sb}}=0.1$ において $\pm 6\sim 7\%$ にも達することがわかる. Fig. 11における日野らの流動法による活量⁽⁴⁾および砂田らの原子吸光光度法による活量⁽⁵⁾の誤差としては誤差波及の法則⁽³⁸⁾から相対誤差の最も大きい $N_{\text{Sb}}=0.1$ においていずれも $\pm 3\sim 4\%$ 程度である. これと比較すれば本研究の起電力法による活量の誤差が約2倍大きい. しかし, 式(28)からわかるように起電力値が小さく, しかも2つの電池の起電力値の差し引きを必要としない, 式(29)のような電池を構成すればこのような電池の起電力値のバラツキは通常 ± 0.3 mV以下⁽¹²⁾であるが, 例えば ± 0.5 mV程度としても式(28)の右辺第1項以外は無視でき $\pm 1.5\%$ 程度となることが期待され十分に精度の良い測定ができると考えられる.

しかしながら前にも述べたように試料金属や酸化物の蒸気圧が高いためアルミナセメントで測定極を封入してはじめて安定な起電力として測定できたが, これを両極ともに封入することが比較的困難であったので本研究において式(29)のような電池を構成して測定することはできなかった. このように活量の誤差が比較的大きいことなどから, 本研究のような電池を構成した起電力測定による活量測定法は未だ問題が残されていると思われる.

最後に本研究結果を用いて Sb_2O_3 中に Bi_2O_3 が混入することによる誤差について考えてみる. いま式(30)で示される反応の自由エネルギー変化は, 先に式(18), (24)として求めた Bi_2O_3 および Sb_2O_3 の標準生成自由エネルギーを組み合わせて式(31)で与えられる.

$$\Delta G^\circ/J = -158090 - 1.23 T/K \quad (1100\sim 1280 \text{ K}) \quad (31)$$

式(30)の反応の平衡定数 K は1173 Kにおいて

$$K = \frac{a_{\text{Bi}}^2 \cdot a_{\text{Sb}_2\text{O}_3}}{a_{\text{Sb}}^2 \cdot a_{\text{Bi}_2\text{O}_3}} = 1.3 \times 10^7$$

である. 本研究の測定条件の下で Bi_2O_3 の生成する可能性の最も高い $N_{\text{Sb}}=0.1$ の場合を考えると, Fig. 10から $a_{\text{Bi}}=0.90$, $a_{\text{Sb}}=0.13$ であるから $a_{\text{Bi}_2\text{O}_3}=3.7 \times 10^{-6} a_{\text{Sb}_2\text{O}_3}$ となる. したがって, Bi_2O_3 の混入は極めて微量であり $a_{\text{Sb}_2\text{O}_3}=1$, $a_{\text{Bi}_2\text{O}_3}=0$ としても大きな誤差は無いことが理解される. 実際に測定後の酸化物相(Sb_2O_3)中のBiを原子吸光分析してみたところ, 0.73 mass%Bi以下であった.

V. 結 言

ジルコニア固体電解質を用いた起電力法により Fe_xO , Bi_2O_3 , Sb_2O_3 の標準生成自由エネルギーの測定と熔融Bi-Sb系合金の活量測定および熱力学的諸量の計算を行なった. 得られた結果をまとめると次のようになる.

(1) 電池(I) $\text{Pt, O}_2(\text{air}) | \text{ZrO}_2 (+\text{CaO}) | \text{O}_2(\text{pure})$, Ptの起電力測定を行ない, 空気中の酸素分圧として $P_{\text{O}_2}=21.18 \pm 0.10$ kPa (0.209 ± 0.001 atm)を得た.

(2) 電池(II) $\text{Pt, Fe, Fe}_x\text{O} | \text{ZrO}_2 (+\text{CaO}) | \text{O}_2(\text{air})$, Ptの起電力測定を行ない, Fe_xO の標準生成自由エネルギーとして次式で示される結果を得た.

$$\Delta G^\circ_{\text{Fe}_x\text{O}}/J \cdot \text{mol}^{-1} = -261350 + 62.88 T/K \pm 300 \quad (1075\sim 1466 \text{ K})$$

(3) 電池(III) $\text{Pt, Ir, Bi, Bi}_2\text{O}_3 | \text{ZrO}_2 (+\text{CaO}) | \text{O}_2(\text{air})$, Ptの起電力測定を行ない, Bi_2O_3 の標準生成自由エネルギーとして次式で示される結果を得た.

$$\Delta G^\circ_{\text{Bi}_2\text{O}_3}(\text{s})/J \cdot \text{mol}^{-1} = -540020 + 253.72 T/K \pm 240 \quad (975\sim 1075 \text{ K})$$

$$\Delta G^\circ_{\text{Bi}_2\text{O}_3}(\text{l})/J \cdot \text{mol}^{-1} = -520840 + 235.91 T/K \pm 220 \quad (1100\sim 1374 \text{ K})$$

また, 第2法則処理, 第3法則処理により標準生成熱 $\Delta H^\circ_{f, 298.15}$ を求めた.

(4) 電池(IV) $\text{Pt, Re, Sb, Sb}_2\text{O}_3 | \text{ZrO}_2 (+\text{CaO}) | \text{O}_2(\text{air})$, Ptの起電力測定を行ない, Sb_2O_3 の標準生成自由エネルギーとして次式で示される結果を得た.

$$\Delta G^\circ_{\text{Sb}_2\text{O}_3}/J \cdot \text{mol}^{-1} = -678930 + 234.68 T/K \pm 350 \quad (946\sim 1280 \text{ K})$$

また, 第2法則処理, 第3法則処理により標準生成熱 $\Delta H^\circ_{f, 298.15}$ を求めた.

(5) 電池(V) $\text{Pt, Re, Bi-Sb, Sb}_2\text{O}_3 | \text{ZrO}_2 (+\text{CaO}) | \text{O}_2(\text{air})$, Ptの起電力測定を行ない, 熔融Bi-Sb合金中のアンチモン, ビスマスの活量を973, 1073, 1173 Kにおいて求めた. アンチモンの活量は $N_{\text{Sb}} < 0.6$ の組成範囲でRaoult則よりやや正に偏倚し, $N_{\text{Sb}} > 0.7$ の範囲ではわずかに負に偏倚している. ビスマスの活量はRaoult則よりやや正に偏倚している. 両成分の活量の温度依存性は小さいながら温度上昇とともにRaoult則に近づくという一般的傾向とは逆の傾向を示した. また, 無限希薄溶液における活量係数, 過剰混合自由エネルギーなどの熱力学的諸量を求めた.

終りに本研究をまとめるに当り有益な助言を頂いた東北大学工学部 日野光久博士に感謝する. また, 直接実験に協力された大森由起夫, 岩見幸二両工学士に感謝する. また, 本研究の一部を文部省科学研究費によったことを記して謝意を表する.

文 献

- (1) M. Kawakami: Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ., 19 (1930), 521.

- (2) F.E.Wittig und E.Gehring: *Naturwiss.*, **46**(1959), 200.
- (3) 矢沢 彬, 川島崇司, 板垣乙未生: 日本金属学会誌, **32**(1968), 1288.
- (4) 日野光久, 阿座上竹四: 日本金属学会講演概要, (1977・4月), 62.
- (5) 砂田 実, 阿座上竹四: 日本金属学会講演概要, (1979・4月), 143.
- (6) A.L.Lomov and A.N.Krestovnikov: *Russ. J. Phys. Chem.*, **38**(1964), 1395.
- (7) C.Wagner: *Z. Physik. Chem.*, **B21**(1933), 25.
- (8) J.W.Patterson: *J. Electrochem. Soc.*, **118**(1971), 1033.
- (9) M.Hansen and K.Anderko: *Constitution of Binary Alloys* (2nd ed.), McGraw Hill, (1958), 684, 1064, 332.
- (10) S.K.Hahn and D.A.Stevenson: *J. Chem. Thermodynamics*, **11**(1979), 627.
- (11) K.T.Jacob und P.M.Mathew: *Z. Metallk.*, **70**(1979), 366.
- (12) 伊藤 聡, 日野光久, 阿座上竹四: 日本金属学会誌, **46**(1982), 162.
- (13) 片山 巖, 柴田 純, 幸塚善作: 日本金属学会誌, **39**(1975), 990.
- (14) E.M.Levin, C.R.Robbins and M.K.Reser: *Phase Diagrams for Ceramists*, Am. Ceram. Soc., (1964), 41.
- (15) F.D.Richardson and J.H.E.Jeffes: *J. Iron Steel Inst.*, **160**(1948), 261.
- (16) L.S.Darken and R.W.Gurry: *J. Amer. Chem. Soc.*, **67**(1945), 1398.
- (17) H.F.Rizzo, R.S.Gordon and I.B.Cutler: *J. Electrochem. Soc.*, **116**(1969), 266.
- (18) G.C.Charette and S.N.Flengas: *J. Electrochem. Soc.*, **115**(1968), 796.
- (19) J.F.Elliott and M.Gleiser: *Thermochemistry for Steelmaking, vol. I*, Addison-Wesley, (1960), 177.
- (20) 矢沢 彬編: 講座・現代の金属学, 製錬編 2, 非鉄金属製錬, 日本金属学会, (1980), 315.
- (21) D.Chatterji and J.V.Smith: *J. Electrochem. Soc.*, **120**(1973), 889.
- (22) A.V.R.Rao and V.B.Tare: *Scripta. Met.*, **5**(1971), 807.
- (23) J.P.Coughlin: *U.S. Bur. Min. Bull.*, **542**(1954), 7, 12.
- (24) O.Kubaschewski and C.B.Alcock: *Metallurgical Thermochemistry, 5th ed.*, Pergamon Press, (1979), 274, 308.
- (25) R.Hultgren, P.D.Desai, D.T.Hawkins, M.Gleiser, K.K.Kelley and D.D.Wagman: *Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements*, ASM, (1973), 75, 446.
- (26) D.R.Stull and H.Prophet: *JANAF Thermochemical Tables, 2nd ed.*, Dow Chemical Co., (1971).
- (27) I. Barin, O. Knacke and O. Kubaschewski: *Thermochemical Properties of Inorganic Substances. Supplement*, Springer-Verlag, (1977), 93, 623.
- (28) 杉本栄佑, 桑田茂樹, 幸塚善作: 日本金属学会誌, **44**(1980), 644.
- (29) 藤村侯夫, 市井一男, 中岸光善: 日本金属学会講演概要, (1980・10月), 280.
- (30) 日野光久, 阿座上竹四, 亀田満雄: 日本金属学会誌, **39**(1975), 1175.
- (31) 阿座上竹四, 矢沢 彬: 日本鉱業会誌, **83**(1967), 666.
- (32) I.B.Rubin, K.L.Komarek and E.Miller: *Z. Metallk.*, **65**(1974), 191.
- (33) R.Geffken, K.L.Komarek and E.Miller: *Trans. Met. Soc. AIME*, **239**(1967), 1151.
- (34) O.Kubaschewski and C.B.Alcock: *Metallurgical Thermochemistry, 5th ed.*, Pergamon Press, (1979), 50.
- (35) R.Hultgren, P.D.Desai, D.T.Hawkins, M.Gleiser and K.K.Kelley: *Selected Values of the Thermodynamic Properties of Binary Alloys*, ASM, (1973), 446.
- (36) たとえば, A.Glassner: *The Thermochemical Properties of the Oxides, Fluorides, and Chlorides to 2500 K*, Argonne National Laboratory, ANL-5750, U.S. Atomic Energy Commission.
- (37) L.S.Darken: *Trans. Met. Soc. AIME*, **239**(1967), 80.
- (38) 沼倉三郎: 測定値計算法, 森北出版, (1972), 51.