Sn-Te 融体中の酸素の活量係数と飽和溶解度

八尾伸也*† 田中宏和** 幸塚善作*

J. Japan Inst. Metals, Vol. 53, No. 9 (1989), pp. 914-920

Activity Coefficient and Solubility of Oxygen in Sn-Te Melts

Shinya Yao*†, Hirokazu Tanaka** and Zensaku Kozuka*

The activity coefficients of oxygen γ_O in Sn-Te melts in the dilute region of oxygen have been measured at 1123 and 1223 K utilizing the modified coulometric titration technique with the electrochemical cell: O in Sn-Te melts/ZrO₂(+CaO)/air, Pt. The measured $\ln \gamma_O$ values decrease gradually with the addition of tellurium to tin, and increase rapidly in the vicinity of $N_{Te}=0.50$. The enthalpy and entropy values for the oxygen dissolution also increase rapidly around this composition. The variation of $\ln \gamma_O$ reasonably agrees with that predicted from Otsuka's PCC model. Since the saturation solubility of oxygen is expected to be a maximum around $N_{Te}=0.40\sim 0.50$, the variation of γ_O values in the high oxygen concentration range for $N_{Te}=0.40$ was measured. The melt-oxide equilibrium was examined by electrochemically pumping oxygen into the melt until a constant emf was observed. The phase precipitated was found to be SnO₂. Combining the both data, the saturation solubility of oxygen in Sn-Te melt of $N_{Te}=0.40$ was determined to be 1.3 mol% at 1123 K. This experimental value is approximately 10 times larger than that in liquid Sn. When referring to the data for γ_O in other metal-chalcogen melts, it is quite feasible that there are metal-chalcogen melts whose saturation solubility of oxygen is more than ten times larger than that in the liquid metal solvent. The melts having high saturation solubility of oxygen and possessing electronic conduction may be useful as electrode materials for oxygen-related reaction.

(Received June 20, 1989)

Keywords: thermodynamics of oxygen, activity of oxygen, solubility of oxygen, tin-tellurium alloys, coulometric titration, zirconia electrolyte, electro-motive-force measurements

I. 緒 言

金属-カルコゲン(A-B)2元融体中の酸素の熱力学的性質はまったく研究されておらず、未知の分野であった。1983年、著者らは種々の物理的、化学的性質が解明されているTl-Te融体中において溶解酸素の活量係数、 γ_O を精度よく測定した⁽¹⁾。Tl-Te融体中の γ_O はTlにTeを添加するに従いしだいに小さくなり、最小値を示した後、Tl₂Te組成近傍で急激に大きくなる。この組成近傍で酸素の溶解のエンタルピー ΔH_0° とエントロピー ΔS_0° はほとんど不連続的に急激なる変化を示す。Tl-Te状態図にはTl側金属相とTl₂Te組成側半導体的相の2相共存領域が存在する。Tl-Tl₂Te擬2元系を考えると、定性的には、 γ_O の減少傾向はTlと擬Tl₂Te分子の弱い結合力で、 γ_O の増大はTl原子の急激な減少によって解釈される。類似の γ_O の組成依存性はその後、Cu-Te⁽²⁾、Cu-S⁽³⁾融体中において報告されている。著者らの一人は最近、新しい酸素の

モデルを提出し⁽⁴⁾、金属-カルコゲン融体中の γ_O の複雑な変化も定量的に良好に解析できることを示した⁽²⁾⁽⁴⁾。Tl-Te-O、Cu-Te-O、Cu-S-O系においては、金属成分中の酸素の活量係数 $\gamma_{O(A)}$ はカルコゲン成分中における酸素の活量係数 $\gamma_{O(B)}$ とそれほど大きくは異ならない。本研究においてはSn-Te融体中の酸素の活量係数 γ_O を1123 K、1223 Kで測定し、 $\gamma_{O(A)} \ll \gamma_{O(B)}$ なる条件にあるSn-Te-O系において、従来測定してきた系における議論が適用できるかどうかを検討する。これらの温度で試料は均一融体であり広いTe濃度範囲における測定が可能である。もう一つの本研究の目的は金属-カルコゲン融体が特定組成において溶媒純金属より数段大きな飽和酸素溶解度を有することを、実験的にSn-Te-O系において確認することである。例えばCu-S系においては、Cuと平衡するCu₂S融体中の γ_O の値はCu中と比べ1/10にも減少している⁽³⁾。つまり、一定酸素分圧下での酸素の溶解度は10倍にも増大している。一方、この組成近傍において、Cu、Sの活量は1より小さく、複合酸化物の析出がなければ、純粋金属よりは

* 大阪大学工学部材料開発工学科 (Department of Materials Science and Processing, Faculty of Engineering, Osaka University, Suita) ; †旧姓大塚

** 大阪大学大学院生、現在：三菱金属㈱ (Graduate Student, Osaka University, Suita. Present address: Mitsubishi Metal Co. Ltd., Tokyo)

るかに大きな飽和酸素溶解度を有する融体が存在することになる。大きな飽和酸素溶解度を有し、かつ電子伝導性を示す融体は酸素の関与する電極材として適用される可能性がある。本研究では、1123Kにおいて、 $N_{Te}=0.40$ のSn-Te 融体中の γ_0 を飽和酸素濃度近くまで測定するとともに、相当する酸化物が析出するまで酸素を電気化学的に添加して平衡酸素分圧を測定し、飽和酸素濃度を決定した。

II. 実験方法

1. 酸素の活量係数

γ_0 の測定方法としては、著者らの考案による改良型電量滴定法を用いた。実験原理および手法の詳細は文献(5)(6)に、また用いた装置については文献(7)に記している。日本化学陶業(株)製の5 mass%カルシアで安定化したジルコニア一端閉管(外径8 mm, 内径5 mm, 長さ300 mm)を用いて、Fig. 1(a)に示すような、O in Sn-Te melt/ ZrO_2 (+CaO)/air, Pt なる酸素濃度電池を構成した。この電池はアルミナ攪拌棒を内蔵している。出発試料である純度99.999 mass%の粒状のSnとTeは所定の組成になるように内径4.5 mmの透明石英管内に真空封入して1123 Kで溶解した。試料の組成が均一になるように試料を十分に振り、氷水の中に急冷した。取り出したSn-Te棒の表面を、石英および酸化物の混入を避けるため、試料組成が変わらないように注意してわずかに薄く削り捨て、Sn-Te試料棒とした。作成したSn-Te試料棒は上記ジルコニア管内で熔融すると約62 mmの高さになる。各実験ごとにSn-Te試料を作成し、試料棒の偏析による組成の誤差を防いだ。Sn-Te融体のリード線としてはカンタル線にスポッ

ト溶接したレニウム線を用いた。接続部が炉内均熱帯に位置するようにした。レニウム線の一部が融体に浸漬される。空気極に用いている白金線とカンタル線の間の熱起電力をあらかじめ実験により1123 Kおよび1223 Kにおいて、それぞれ9.9 mVおよび11.8 mVと決定し、電池の測定起電力を補正した。本報告中に示される起電力はすべてこの補正した値である。

ジルコニア管内のSn-Te融体をアルミナ棒で断続的に攪拌し、起電力変化より電解質と融体の間で酸素の平衡が成り立っていることを確認する⁽⁸⁾。その後もう一度数秒攪拌し、アルミナ棒を融体直上まで引き上げ、起電力、 $E_i(r)$ を記録する。次に①②間の電池の起電力が所定の値、 $E_f(m)$ になるように①②間に電圧を負荷し、四端子法による定電圧電解を行う。融体中に溶解していた酸素が電気化学的に空気・白金標準極側へと移行するに伴い、融体中の酸素濃度は $E_i(r)$ に対応した C_i , mol%から $E_f(m)$ に対応した C_f , mol%へと減少する。本研究では $\Delta E = E_f(m) - E_i(r)$ の値として、それぞれ1123 Kで200 mV, 1223 Kで150 mVを採用した。初期酸素濃度が極めて低い領域(0.005 mol%以下)では $E_i(r)$ は安定しなかったため、文献(10)に記したように、定電圧電解により初期起電力 $E_f(m)$ を設定した。

Fig. 2に示すように、 C_i が0.2 mol%以下の場合には電流は電解脱酸直後1123 Kで30 mA近く流れたが、その後急激に減少して、約1.5~1.8 ks($t=t'$)のうちには、ほぼ一定の値、 I_∞ に達した。任意の時間の電流、 I から I_∞ を差し引いた残余の電流($I - I_\infty$)が酸素イオンによる電流、 I_∞ に相当する。 I_∞ による全電流量、 $Q_{ion} = \int_0^{t'} (I - I_\infty) dt$

Fig. 1 Schematic description of the electrochemical cell.

(a) for the activity coefficient and saturation solubility of oxygen,
(b) for the saturation solubility of oxygen.

Fig. 2 Variation of electric current with time for the experiments with Sn-Te melt of $N_{Te}=0.40$, at 1123 K.

が求まれば, $E_i(r)$ に対応するみかけの初期酸素濃度, $C_i(\text{app})$, mol% は次式(1)により計算することができる⁽⁹⁾.

$$C_i(\text{app}) = 100y \left\{ (y+1) + (y-1) \exp \left(\frac{-2\Delta EF}{RT} \right) \right\}^{-1} \quad (1)$$

ただし, $y = (Q_{\text{ion}}/2F) \{ (W_A/M_A) + (W_B/M_B) \}^{-1}$,

F : ファラデー定数 ($96484.56 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$),

R : ガス定数 ($8.31441 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$),

T : 実験温度 (K)

M_A, W_A, M_B, W_B : それぞれ溶媒元素 A, B の原子量および重量

1 回の定電圧電解脱酸素実験が終わると, ほぼ所定の $E_i(r)$ の値が得られるように電気化学的に酸素を融体中に添加し, 同様の実験を繰り返した.

上記の方法で求めた I_{ion} には固体電解質から放出される酸素によるイオン電流が含まれているため⁽⁸⁾⁽¹⁰⁾, 式(1)より求めた $C_i(\text{app})$ の値を補正する必要がある. これまでの報告⁽¹⁾⁻⁽³⁾⁽⁵⁾⁻⁽⁹⁾と同様に, 初期酸素濃度 C_i が非常に低い条件下では, 一定 $t=t'$ で求めた $C_i(\text{app})$ の値は $E_i(m)$ の増加とともに大きくなった. この高初期起電力側の $\ln C_i(\text{app})$ の値を低初期起電力側まで外挿して, それぞれの測定起電力 $E_i(r)$ における $C_i(\text{app})$ のバックグラウンドの値を求める. この値を $E_i(r)$ における測定値 $C_i(\text{app})$ から差し引き, $E_i(r)$ に対応した真の酸素濃度, C_i , mol% を求めた. 融体中の酸素の活量 a_0 および酸素の活量係数 γ_0 は実験諸量と次式の関係がある⁽¹¹⁾.

$$\begin{aligned} a_0 &= (P_{\text{O}_2}/P_{\text{O}_2}^*)^{1/2} = \gamma_0 N_i = \gamma_0 C_i/100 \\ &= (0.21)^{1/2} \exp(-2E_i(r)F/RT) \end{aligned} \quad (2)$$

ただし, $P_{\text{O}_2}^* = 101325 \text{ Pa}$,

a_0 : P_{O_2} の純酸素の下で融体に溶解した酸素を標準状態とした活量,

P_{O_2} : 融体中に溶解した酸素が呈する酸素分圧,

N_i : 初期酸素濃度(モル分率).

融体中に溶解している酸素がヘンリーの法則に従うと仮定し, $1/2\text{O}_2(101325 \text{ Pa}) \rightarrow \underline{\text{O}}(1 \text{ mol}\%)$ なる反応の標準ギブスエネルギー変化, ΔG_0° を式(2)と次の関係(3)より計算した.

$$\Delta G_0^\circ = RT \ln(\gamma_0/100) \quad (3)$$

ヘンリーの法則が成り立つとき, 式(2), (3)より求めた ΔG_0° の値は一定となり, 溶解酸素の基準状態は無限希薄となる.

2. 酸素の飽和溶解度

Fig. 1(a)および(b)に示す酸素濃度電池を用い, 0~10 mV の定電圧電解により, 電気化学的に酸化物が析出するまで融体に酸素を添加した. Fig. 1(b)の電池においては, カルシア安定化ジルコニア管表面に底部から 1 cm 間隔で白金ペーストを塗布し, 焼きつけている. 上下の空気・白金標準極は定電圧電解用であり, 真ん中の空気・白金標準

極は起電力測定のみ用いられる. 本実験条件下では 10~50 mA の電流が観測された. 5 または 10 C の電気量が流れると電解を中断し, 約 0.3 ks の間, 起電力を測定した. その間, 適時, アルミナ棒を用いて融体を攪拌し, 起電力変化を記録することにより, 固体電解質と融体間の酸素の平衡状態を調べた. 所定時間たつと攪拌を止め, 定電圧電解による通電を再開する. この操作を, 一定の起電力が得られ, 完全に酸化物の析出が確認されるまで繰り返した. γ_0 の実験により求めた $C_i(r)$ と $E_i(r)$ の関係を上記, 酸化物の析出する起電力値まで外挿して酸素の飽和溶解度を決定した.

III. 実験結果

1. 酸素の活量係数

電流が速やかに減衰する, C_i が比較的小さい条件下での 1123 K における測定結果を, 著者らが以前に測定した Sn⁽¹²⁾⁽¹³⁾, Te⁽¹²⁾⁽¹⁴⁾ の結果と併せて, Table 1 および Fig. 3 に示す. ΔG_0° の値の酸素濃度依存性はほとんど認められず, $t' = 1.8 \text{ ks}$ と速やかに減衰する酸素濃度領域においては, Sn-Te 融体中の酸素は, 図中の破線で示す如く, ヘンリーの法則に従っている. Fig. 4 には, 1123 K における $\ln \gamma_0$ のスズ濃度(モル分率)に対する変化を示す.

著者らが以前に研究した Ti-Te-O 系においては, 酸素の溶解のエンタルピー, エントロピーは溶媒の熱力学的性質⁽¹⁵⁾に対応して, $N_{\text{Te}} = 0.33$ 近傍で不連続的な興味深い Te 組成依存性を示した⁽¹⁾. 同様の現象を確認するために, $N_{\text{Te}} = 0.5$ をはさんで 4 組成では, 1123 K の実験が終了した後, 引き続いてできるだけ速やかに 1223 K まで昇温して γ_0 を測定した. 1223 K における測定結果を Table 2 に示す. Table 1, 2 の測定結果より ΔG_0° の温度依存性を, 温度に対する直線性を仮定して, 次のように決定した.

$$\begin{aligned} \Delta G_0^\circ/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} &= -206.42 + 36.4 \times 10^{-3}(T/\text{K}), \\ N_{\text{Te}} &= 0.30 \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \Delta G_0^\circ/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} &= -223.60 + 48.2 \times 10^{-3}(T/\text{K}), \\ N_{\text{Te}} &= 0.40 \end{aligned} \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \Delta G_0^\circ/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} &= -190.01 + 33.0 \times 10^{-3}(T/\text{K}), \\ N_{\text{Te}} &= 0.55 \end{aligned} \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \Delta G_0^\circ/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} &= -178.87 + 30.9 \times 10^{-3}(T/\text{K}), \\ N_{\text{Te}} &= 0.60 \end{aligned} \quad (7)$$

式(4)-(7)に示される $1/2\text{O}_2(101325 \text{ Pa}) \rightarrow \underline{\text{O}}(1 \text{ mol}\%)$ なる反応のエンタルピー変化, ΔH_0° , およびエントロピー変化, ΔS_0° , の値を Te 濃度に対してプロットすると Fig. 5 および Fig. 6 のようになる. Sn-Te 融体の部分モルエンタルピー, および部分モルエントロピーは $N_{\text{Te}} = 0.50$ で, ほぼ不連続的に急激な変化を示すことが報告されている⁽¹⁶⁾. この文献値を用いて Jacob と Alcock の酸素

Table 1 Experimental values at 1123K for various Sn-Te melts with previous results for Sn⁽¹²⁾(14) and Te⁽¹³⁾(14).

N_{Te} t/ks $\Delta E/mV$ W_{Sn}/g W_{Te}/g	E_i/mV	$C_i(app)/$ $10^{-3}mol\%$	$C_i/$ $10^{-3}mol\%$	$-\Delta G_0^0/$ $kJ \cdot mol^{-1}$ $[ln \gamma_0]$
0 (Sn)				153.32 [-11.81]
0.20	952.0(r)	43.71	42.78	161.57
1.8	957.7(r)	38.94	37.98	161.55
200	965.0(r)	33.40	32.40	161.48
6.11968	971.5(r)	29.55	28.51	161.54
1.64453	976.0(r)	27.04	25.97	161.54
	981.2(r)	24.34	23.24	161.50
	985.7(r)	22.18	21.06	161.45
	1200.0(m)	3.67		161.52 Ave.
	1256.0(m)	5.00		[-12.69] Ave.
0.30	968.8(r)	48.04	46.75	165.64
1.8	975.2(r)	42.28	40.95	165.63
200	980.9(r)	37.60	36.24	165.59
5.18424	985.3(r)	34.29	32.90	165.54
2.38854	990.4(r)	30.99	29.56	165.52
	995.4(r)	27.89	26.43	165.44
	999.2(r)	25.82	24.34	165.41
	1205.0(m)	3.84		165.54 Ave.
	1260.0(m)	4.95		[-13.12] Ave.
0.40	971.2(r)	70.00	68.03	169.60
1.8	979.5(r)	58.83	56.80	169.52
200	986.8(r)	50.73	48.64	169.48
4.36587	996.6(r)	41.55	39.38	169.40
3.12926	1002.1(r)	37.28	35.06	169.37
	1210.0(m)	4.98		169.47 Ave.
	1260.0(m)	6.05		[-13.55] Ave.
0.50	960.6(r)	49.40	48.20	164.34
1.8	969.9(r)	40.84	39.58	164.29
200	977.4(r)	34.98	33.67	164.23
3.46209	985.5(r)	29.71	28.34	164.18
3.72204	994.1(r)	25.27	23.84	164.23
	1203.0(m)	4.31		164.25 Ave.
	1258.0(m)	5.76		[-12.99] Ave.
0.55	927.3(r)	29.49	28.39	152.97
1.8	934.9(r)	25.39	24.25	152.97
200	945.3(r)	20.68	19.48	152.93
3.05905	953.6(r)	17.68	16.44	152.94
4.01977	1180.0(m)	3.71		152.95 Ave.
	1250.0(m)	5.20		[-11.78] Ave.
0.60	896.9(r)	21.73	20.77	144.19
1.8	909.9(r)	16.83	15.81	144.15
200	920.9(r)	13.71	12.64	144.18
2.73128	1160.0(m)	3.41		144.17 Ave.
4.40445				[-10.84] Ave.
The slope of the background line was taken to be the same as that for the Sn-Te melt of $N_{Te}=0.55$.				
1 (Te)				42.98 [0.00]

の溶解モデル⁽¹⁷⁾から予想される ΔH_0^0 , および ΔS_0^0 の Te 濃度依存性も, $N_{Te}=0.5$ 近傍で不連続的になる. この結果を参考にして測定点を結んだ Fig. 5, 6 の実線にはなんら矛盾は認められず, Sn-Te 融体中における酸素の ΔH_0^0

Fig. 3 Initial oxygen concentration in various Sn-Te melts at 1123 K plotted versus initial emf corresponding to the initial equilibrium oxygen partial pressure over those melts.

Fig. 4 Variation of $\ln \gamma_0$ versus mole fraction of tellurium in Sn-Te melts at 1123 K.

—○—: experimental values of the authors,
—·—: from eq. (8) of PCC model ($h_{(PC)} = -8.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$),
—·—: from eq. (9) of PBB model ($h_{(PB)} = -17.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).

および ΔS_0^0 は $N_{Te}=0.50$ 近傍でほぼ不連続的に変化しているのとみてよい. 以前に測定した Ti-Te-O 系においては, $N_{Te}=0.33$ 近傍に認められた ΔH_0^0 および ΔS_0^0 の不連続的な急激な変化について, 実験値とともに酸素の溶解モデルによる計算値を示し, 詳細な検討を行った. 本実験では 100 K と測定温度幅が小さいので, そのような比較は行わなかった.

Fig. 4 に示した $\ln \gamma_0$ の組成依存性を参考にして, テルルの蒸気圧が比較的低い $N_{Te} < 0.5$ の領域で, かつ, もっとも $\ln \gamma_0$ が最低値を示した $N_{Te}=0.4$ において, 1123 K

Table 2 Experimental values at 1123K for various Sn-Te melts with previous results for Sn⁽¹²⁾⁽¹⁴⁾ and Te⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾.

N_{Te} t/ks $\Delta E/mV$ W_{an}/g W_{Te}/g	E_i/mV	$C_i(app)/$ $10^{-3}mol\%$	$C_i/$ $10^{-3}mol\%$	$-\Delta G_o^o/$ $[ln \gamma_o]$ $kJ \cdot mol^{-1}$
0 (Sn)				151.20 [-10.26]
0.30	907.6(r)	126.85	125.39	161.96
1.5	918.2(r)	104.21	102.68	161.97
150	926.5(r)	88.73	87.14	161.91
5.18424	931.8(r)	79.92	78.29	161.84
2.38854	934.8(r)	75.90	74.25	161.88
	938.6(r)	70.46	68.78	161.84
	1180.0(m)	5.14		161.90 Ave.
	1235.0(m)	6.63		[-11.32] Ave.
0.40	912.4(r)	153.84	151.23	164.79
1.5	917.4(r)	139.25	136.60	164.72
150	925.2(r)	119.98	117.27	164.68
4.36587	935.4(r)	98.21	95.41	164.55
3.12926	943.2(r)	84.98	82.11	164.53
	1185.0(m)	6.10		164.65 Ave.
	1235.0(m)	7.13		[-11.59] Ave.
0.55	882.4(r)	61.24	60.47	149.68
1.5	892.3(r)	50.70	49.88	149.63
150	900.7(r)	43.63	42.77	149.69
3.05905	909.2(r)	37.20	36.29	149.66
4.01977	918.4(r)	31.28	30.31	149.61
	1160.0(m)	4.56		149.65 Ave.
	1225.0(m)	6.92		[-10.11] Ave.
0.60	864.4(r)	37.04	36.27	141.01
1.5	881.7(r)	27.06	26.20	141.04
150	900.2(r)	19.70	18.73	141.20
2.73128	1142.0(m)	4.60		141.08 Ave.
4.40445				[-9.27] Ave.
1 (Te)				38.67 [0.80]

The slope of the background line was taken to be the same as that for the Sn-Te melt of $N_{Te}=0.55$.

Fig. 5 Variation of ΔH_o^o versus mole fraction of tellurium in Sn-Te melts. —○—: Present results, ☆: Otsuka and co-workers⁽¹²⁾⁻⁽¹⁴⁾.

Fig. 6 Variation of ΔS_o^o versus mole fraction of tellurium in Sn-Te melts. —○—: Present results, ☆: Otsuka and co-workers⁽¹²⁾⁻⁽¹⁴⁾.

Table 3 Experimental values in the range of high oxygen concentration at 1123K for Sn-Te melt of $N_{Te}=0.40$.

t/ks	E_i/mV	$C_i(app)/$ $10^{-3}mol\%$	$C_i/$ $10^{-3}mol\%$	$\gamma_o/10^{-6}$	$ln \gamma_o$
8.1	865.5(r)	670.2	669.0	1.1674	-13.66
6.0	874.3(r)	545.2	543.9	1.1978	-13.64
6.0	885.3(r)	424.3	423.0	1.2264	-13.61

$W_{Sn}=4.25914 g$; $W_{Te}=3.05231 g$; $E=200 mV$.
The background values for the Sn-Te melt of $N_{Te}=0.40$, shown in Table 1, were used.

で、飽和濃度に近い酸素の活量係数 γ_o を測定した。測定結果を Table 3 に示す。溶解酸素量が多いため、 I_{∞} に到達する時間が $t=6.0\sim 8.1 ks$ と長く、固体電解質より放出される酸素による誤差を正確に差し引くための極低酸素条件下での実験をすることができなかった。このため、 $t=1.8 ks$ なる条件ではあるが、Table 1 に示した $N_{Te}=0.4$ におけるバックグラウンドの値を用いて C_i を算出した。この操作により C_i を少し高めに見積る誤差は、本実験条件下では約 1% とかなり小さい。Table 1 の $N_{Te}=0.4$ の $ln \gamma_o$ を Table 3 と比較すると、酸素の活量係数はかなり高酸素濃度まで大きくは変化していないことがわかる。つまり、複合酸化物の析出は起きていない。詳細にみると、 $ln \gamma_o$ の値は酸素濃度の増加とともに少しずつ大きくなっており、酸素は高濃度側ではヘンリーの法則から少しずつ正に偏倚している。

2. 酸素の飽和溶解度

Fig. 1(a) に示す電池を用いて実験した結果の数例を Fig. 7 に示す。図中の実線は SnO_2 の標準生成ギブスエネルギー⁽¹⁸⁾、および Sn-Te 融体の熱力学諸量⁽¹⁶⁾ に関する文献値を用いて計算した、 SnO_2 が析出する起電力値 (836.3 mV at 1123 K) を示す。いずれの測定においても酸素の添加とともに起電力は単調に減少し、酸素分圧は計算値より一時的に大きくなった。その後急激に増加して計算値に近

Fig. 7 Change in emf with the electrical charge pumped in Sn-Te melt of $N_{Te}=0.40$, at 1123 K. ---○---, ---△---: experimental values, —: calculated value corresponding to the SnO_2 -melt equilibrium.

づき、ほぼ一定値(平衡起電力)を示した。このように起電力が平衡起電力を一時的に行き過ぎてしまう程度は各実験で異なり、2～5 mVであった。起電力測定用と通電用に空気・白金電極を塗り分けた Fig. 1(b)の電池においても、同様の現象が観察された。また、平衡起電力の値も Fig. 7 に示した値とよく一致し、本実験温度においては電池の形状の影響はほとんど認められなかった。酸素添加に伴い、起電力が平衡起電力を一時的に追い越してしまう現象は、酸化物の核生成に関係しているとみられる。Fig. 7 に示した平衡起電力の平均値は836.9 mV となり、計算値との良い一致を得た。以上の結果より $N_{Te}=0.40$ の Sn-Te 融体と平衡する酸化物は SnO_2 であることが明らかとなった。

Fig. 8 Variation of oxygen concentration in Sn-Te melt of $N_{Te}=0.40$, at 1123 K versus emf corresponding to the equilibrium oxygen partial pressure over the melt, up to the SnO_2 -melt equilibrium.

$N_{Te}=0.40$, 1123 K におけるすべての測定結果をまとめたのが Fig. 8 である。高酸素濃度領域における C_i を曲線で結び SnO_2 が析出する起電力(836.9 mV)まで外挿することにより、飽和酸素濃度1.3 mol% at 1123 K なる結果を得た。純スズ中の飽和酸素濃度は0.146 mol%であるので⁽¹²⁾、スズにテルルを添加することにより飽和酸素濃度は約10倍大きくなったことになる。

IV. 考 察

溶融2元合金(A-B)中の酸素の活量係数、 γ_O の組成依存性を再現するために、これまでに数多くの酸素の溶解モデルが考案されてきている⁽⁴⁾⁽¹⁷⁾⁽¹⁹⁾⁻⁽²⁷⁾。これらの中でも、著者らの一人が最近提出したPCCおよびPBBモデル⁽⁴⁾は、従来の代表的なモデルの長所を取り入れており、導出された式はもっとも一般化された形を有する。1973年にWagner⁽²¹⁾は、酸素は $z=6$ 個の溶媒原子に囲まれた侵入型位置に溶けると仮定するとともに、エネルギー変数、 $h_{(W)}$ を導入し、統計学的手法により γ_O に関する式を得た。この導出過程において理想溶液が仮定されており、得られた式の適用範囲には限界があり、特に金属-カルコゲン融体中の γ_O の解析には使用できない⁽¹⁾⁽²⁾。Blander⁽²²⁾は統計学的手法により、理想溶液から偏倚する溶媒融体にも適用できる γ_O の式を導いた。この式には、エネルギー変数、 $h_{(B)}$ 、の他に、幾何学的因子、 $z=6$, $t=1/3$ が含まれている⁽²⁸⁾。しかしこの式もTi-Te融体中の γ_O を記述することができなかった。大塚⁽⁴⁾は新しい酸素溶解モデルを提案し、JacobとAlcockの準化学的手法⁽¹⁷⁾を取り入れ、Wagner⁽²¹⁾およびBlander⁽²²⁾⁽²⁷⁾の解析法を発展させて次の式(8)および(9)を導いた。

Preferential Coordination Cluster モデル(PCC モデル)により得られた式は

$$\gamma_O^{-1} = \sum_{i=0}^z \binom{z}{i} N_A^{z-i} N_B^i \exp \left(\frac{-g_i^E}{RT} \right) \times \exp \left[\sum_{j=0}^i f_{ij} \left\{ t(n-j) \ln \gamma_A + tj \ln \gamma_B - \left(\frac{n-j}{n} \right) \ln \gamma_{O(A)} - \left(\frac{j}{n} \right) \ln \gamma_{O(B)} \right\} \right] \quad (8)$$

ただし、

$$f_{ij} = \frac{\binom{i}{j} \binom{z-i}{n-j} \gamma_A^{t(n-j)} \gamma_B^{tj} \gamma_{O(A)}^{-(n-j)/n} \gamma_{O(B)}^{-j/n}}{\sum_{j=0}^i \binom{i}{j} \binom{z-i}{n-j} \gamma_A^{t(n-j)} \gamma_B^{tj} \gamma_{O(A)}^{-(n-j)/n} \gamma_{O(B)}^{-j/n}}$$

$z \geq n$, $i \geq j$, $(z-i) \geq (n-j)$ および $g_i^E = i(z-i)h_{(PC)}/2$,

N_A , N_B : 融体 A-B 中の A および B 成分のモル分率。

γ_A , γ_B : 融体 A-B 中の A および B 成分の活量係数。

$h_{(PC)}$: エネルギー変数。

Preferential Break Bond モデル(PBB モデル)により得られた式は

$$\gamma_0^{-1} = \sum_{i=0}^z \binom{z}{i} \left[\frac{N_A}{\gamma_{0(A)}^{1/2}} \right]^{z-i} \left[\frac{N_B}{\gamma_{0(B)}^{1/2}} \right]^i \exp \left(\frac{-g_i^E}{RT} \right) \\ \times \exp \left[\sum_{j=0}^i f_{ij} \{ t(m-j) \ln \gamma_A + tj \ln \gamma_B \} \right] \quad (9)$$

ただし,

$$f_{ij} = \frac{\binom{i}{j} \binom{z-i}{m-j} \gamma_A^{t(m-j)} \gamma_B^j}{\sum_{j=0}^i \binom{i}{j} \binom{z-i}{m-j} \gamma_A^{t(m-j)} \gamma_B^j}$$

$z \geq m$, $i \geq j$, $(z-i) \geq (m-j)$ および $g_i^E = i(z-i)h_{(PB)}/2$.

$h_{(PB)}$: エネルギー変数.

式(8), (9)の中の幾何学的因子の値として $z=6$, $n=m=4$, $t=1/2$ が推奨されている⁽⁴⁾. 式(8)および(9)は, $z=n=6$, $z=m=6$ の条件下で, $t=0.33 \approx 1/3$ とすると, それぞれ Blander らの導出した式⁽²²⁾と同一となり, さらに $\gamma_A = \gamma_B = 1$ を仮定するか, あるいは $t=0$ とくと Wagner の式⁽²¹⁾に合致する. $z=n=4$ あるいは $z=m=4$ の条件下, $t=1/2$ およびエネルギー変数を零にすると Jacob と Alcock の式⁽¹⁷⁾になる. 著者らは Ti-Te-O⁽¹⁾, Cu-Te-O⁽²⁾, Cu-S-O 系⁽³⁾における γ_0 を測定し, 上記種々のモデルの中で, 式(8)および(9)がもっとも良好に実測値を再現することを確認している. 特に, PCC モデルにおいてはエネルギー変数, $h_{(PC)}$ の値は Ti-Te-O, Cu-Te-O, Cu-S-O 系においてそれぞれ, -6.0 , -7.5 , $-7.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ とほぼ一定となった. もしもエネルギー変数, $h_{(PC)}$ の値を一定にしておくことができれば, 測定値と合致させるためのいかなる変数も含まないことになることから, PCC モデルによる式(8)が使用上, もっとも有効であることが示唆されていた. 実際, Sn-Te-O 系の本実験を開始するにあたり, 前もって $h_{(PC)} = -8.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ なる値を用いて γ_0 を計算することにより, 温度, 組成などの測定条件を決定した. 式(8)により計算した $\ln \gamma_0$ の値のテルル濃度依存性を Fig. 3 中に一点鎖線で示す. 細部はともかく, 全体としては Sn-Te 融体中の γ_0 の変化の特徴を良好に再現しており, $h_{(PC)}$ を一定値として, 式(8)を有効に利用できるという仮説が支持された. また, 溶媒元素中の酸素の活量係数, $\gamma_{0(A)}$, $\gamma_{0(B)}$ の大小には関係なく, PCC モデルはうまく適用できることも本研究結果より明らかとなった. 比較のために式(9)による計算結果も図中に二点鎖線で示している.

1123 K における $N_{\text{Te}}=0.40$, Sn-Te 融体の飽和酸素濃度は $1.3 \text{ mol}\%$ と純スズ中の飽和濃度($0.146 \text{ mol}\%$)の約10倍となり, 金属-カルコゲン融体が特定組成において溶媒純金属より数段大きな飽和酸素溶解度を有することを, 実験的に確認することができた. この Sn-Te-O 系においては, γ_0 の値より評価される一定酸素分圧下における酸素の溶解度は純スズ中の高々5.7倍である. したがって, テ

ルルの添加によるスズの活量の低下の効果が2倍近くあることがわかる. Cu と平衡する Cu_2S 融体中の一定酸素分圧下における酸素の溶解度が Cu 中の約10倍と大きいことからみて, 酸素の飽和溶解度が溶媒純金属中の10倍以上になる金属-カルコゲン融体が存在する可能性は十分にある.

文 献

- (1) S. Otsuka, Y. Kurose and Z. Kozuka: Trans. JIM, **24**(1983), 817.
- (2) Y. Yao, Y. Kaku and Z. Kozuka: Metall. Trans. B, **17B**(1986), 171.
- (3) S. Otsuka and Y. A. Chang: Metall. Trans. B, **15B**(1984), 337.
- (4) S. Otsuka: Trans. JIM, **26**(1985), 167.
- (5) S. Otsuka and Z. Kozuka: Metall. Trans. B, **10B**(1979), 565.
- (6) S. Otsuka, T. Sano and Z. Kozuka: Metall. Trans. B, **11B**(1980), 313.
- (7) S. Otsuka, Y. Kurose and Z. Kozuka: Metall. Trans. B, **15B**(1984), 141.
- (8) S. Otsuka, Y. Matsumura and Z. Kozuka: Solid State Ionics, **3/4**(1981), 495.
- (9) S. Otsuka and Z. Kozuka: Metall. Trans. B, **12B**(1981), 455.
- (10) 武津典彦, 小林健二, 大橋照夫: 第10回固体イオニクス討論会講演要旨集, 10月(1983), 1, 鳥羽.
- (11) K. Kiukkola and C. Wagner: J. Electrochem. Soc., **104**(1957), 379.
- (12) S. Otsuka and Z. Kozuka: Trans. JIM, **22**(1981), 558.
- (13) S. Otsuka, T. Sano and Z. Kozuka: Metall. Trans. B, **12B**(1981), 427.
- (14) S. Otsuka and Z. Kozuka: Metall. Trans. B, **11B**(1980), 119.
- (15) Y. Nakamura and M. Shimoji: Trans. Faraday Soc., **67**(1971), 1270.
- (16) Y. Nakamura, S. Himuro and M. Shimoji: Ber. Bunsenges. Chem., **84**(1980), 240.
- (17) K. T. Jacob and C. B. Alcock: Acta Metall., **20**(1972), 221.
- (18) T. A. Ramanarayanan and A. K. Bar: Metall. Trans. B, **9B**(1978), 485.
- (19) C. B. Alcock and F. D. Richardson: Acta Metall., **6**(1958), 385.
- (20) C. B. Alcock and F. D. Richardson: Acta Metall., **8**(1960), 882.
- (21) C. Wagner: Acta Metall., **21**(1973), 1297.
- (22) M. Blander, M.-L. Saboungi and P. Ceriser: Metall. Trans. B, **10B**(1979), 613.
- (23) T. Chiang and Y. A. Chang: Metall. Trans. B, **7B**(1976), 453.
- (24) G. R. St. Pierre and C. B. Shumaker: Scripta Metall., **15**(1981), 571.
- (25) S. Anik, M. L. Kapoor and M. G. Froberg: Z. Metallkde., **74**(1983), 53.
- (26) R. Schmid, J.-C. Lin and Y. A. Chang: Z. Metallkde., **75**(1984), 730.
- (27) M. Blander and M.-L. Saboungi: *Chemical Metallurgy—A Tribute to Carl Wagner*, Ed. by N. A. Gokcen, TMS-AIME, Warrendale, PA, (1981), 223.
- (28) M.-L. Saboungi, P. Ceriser and M. Blander: Metall. Trans. B, **13B**(1982), 429.