ジルコニア固体電解質電池法による 溶融 In-Pb-Ag 系および In-Bi-Sb 系合金の インジウムの活量測定

亀田和夫 山口勉功 昆 利子

岩手大学工学部材料物性工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 61, No. 5 (1997), pp. 444-448

Activity of Indium in Molten In-Pb-Ag and In-Bi-Sb Alloys Measured by EMF Method Using Zirconia Electrolyte

Kazuo Kameda, Katsunori Yamaguchi and Toshiko Kon

Department of Materials Science and Technology, Faculty of Engineering, Iwate University, Morioka

The activities of indium in liquid In-Pb-Ag and In-Bi-Sb alloys have been determined by the emf measurement using a zirconia electrolyte at 1012~1263 K and 886~1179 K for fifteen different compositions of the two alloy systems, respectively. Combining the binary data on In-Pb and In-Ag alloys in the In-Pb-Ag system, and In-Bi and In-Sb alloys in the In-Bi-Sb system the isoactivity curves at 1100 and 1200 K, 1000 and 1100 K were obtained in the whole composition ranges, respectively. There seem no published data to be compared with.

(Received January 13, 1997)

Keywords: indium-lead-silver alloy, indium-bismuth-antimony alloy, activity, electromotive force, liquid alloys, solid electrolyte, zirconia, electronic materials, indium alloy

I. 緒 言

インジウム(ⅢB族), 銀(ⅠB族), ビスマス(VB族), アンチモン(VB族)などは銅(ⅠB族), 鉛(ⅣB族), 亜鉛(ⅡB族)などの非鉄量産金属における微量共存元素であり, 副産物として回収される。インジウムは半導体, 表示素子, 透明電極などの電子材料や機能材料の構成元素として普及している。さらに今後光通信, 太陽光発電などへの利用開発が期待される。銀, ビスマスはインジウムとの低融点合金, 接点材料や歯科合金としての用途がある。アンチモンは三酸化アンチモンとしての難燃助剤の需要が増大している。したがって, 溶融インジウム系3元合金のインジウムの活量を知ること, は, 非鉄量産金属製錬における微量共存元素の挙動を知るうえでも, 合金製造やリサイクルのプロセスの基礎としても役立つ。

本研究は文献の見あたらない溶融 In-Pb-Ag 系, In-Bi-Sb 系合金について, ジルコニア固体電解質を用いた起電力法により, In-Pb-Ag 系合金の 1100 K と 1200 K, In-Bi-Sb 系合金の 1000 K と 1100 K の温度, 2 つの 3 元系合金の全組成範囲について, インジウムの等活量曲線を直接測定した。

II. 実験原理

CaO(s)で安定化したジルコニア固体電解質を用い, 次のような可逆濃淡電池[I-a], [I-b], [II]を構成した。

電池[I-a], [I-b]の左右両極における平衡反応はそれぞれ式(1), (2)のように表わされ, 電池[I-a], [I-b]の起電力 $E_{(\text{I})}$ は式(3)のようになる。

$$E_{(\text{I})} = (\Delta G_{(\text{NiO})}^\circ - 1/3\Delta G_{(\text{In}_2\text{O}_3)}^\circ)/2F + (RT/3F) \ln a_{\text{In}} \quad (3)$$

また, 溶融合金の代わりに純粋なインジウムを用いた電池[II]の起電力値を $E_{(\text{II})}$ とすると, 式(4)となり, 式(3), (4)の起電力の差をとると式(5)となる。

(a) $N_{\text{Pb}}/N_{\text{Ag}}=4/1$ (b) $N_{\text{Pb}}/N_{\text{Ag}}=1/1$ (c) $N_{\text{Pb}}/N_{\text{Ag}}=1/4$

Fig. 1 Relation between emf and temperature of the cell, Pt/Ni(s), NiO(s) | ZrO₂(+CaO) | In-Pb-Ag(l), In₂O₃(s) | Ir/Pt.
 (a) $N_{\text{Pb}}/N_{\text{Ag}}=4/1$
 (b) $N_{\text{Pb}}/N_{\text{Ag}}=1/1$
 (c) $N_{\text{Pb}}/N_{\text{Ag}}=1/4$

$$E_{(\text{II})} = (\Delta G_{(\text{NiO})}^{\circ} - 1/3 \Delta G_{(\text{In}_2\text{O}_3)}^{\circ}) / 2F \quad (4)$$

$$E_{(\text{II})} - E_{(\text{I})} = -(RT/3F) \ln a_{\text{In}} \quad (5)$$

ここで, $E_{(\text{I})}$, $E_{(\text{II})}$ はそれぞれ電池 [I-a], [I-b] および [II] の起電力値 (V), R は気体定数 ($8.3144 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$), F はファラデー定数 ($96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$), T は絶対温度 (K),

Fig. 2 Isoactivity curves of indium in the liquid In-Pb-Ag alloys.

Fig. 3 Activity of indium in the pseudobinary In-Pb_xAg_b alloys at 1100 K.

a_{In} は T における各合金中のインジウムの活量, $\Delta G_{(\text{NiO})}^{\circ}$, $\Delta G_{(\text{In}_2\text{O}_3)}^{\circ}$ はそれぞれ NiO(s) と In₂O₃(s) の標準生成ギブスエネルギー ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$) である. なお, 2つの3元系合金とも構成金属元素の酸化物の標準生成ギブスエネルギーの差は十分に大きい⁽¹⁾. また, 熔融合金中の各構成金属液体中における酸素溶解度⁽²⁾⁻⁽⁶⁾は小さく, 合金中の溶解酸素のインジウムの活量によぼす影響は無視できる.

III. 実験方法

使用したジルコニア管の寸法は外径 15 mm, 内径 11 mm, 長さ 50 mm である. 2つの3元系合金に用いたインジウム, 鉛, 銀, ビスマス, アンチモンとも本研究の温度範

Table 1 Temperature dependence of the electromotive forces for the cell, Pt/Ni(s), NiO(s) | ZrO₂(+CaO) | In-Pb-Ag(l), In₂O₃(s) / Ir / Pt and activity of indium in the liquid In-Bi-Ag alloys at 1100 K.

$N_{\text{Pb}}/N_{\text{Ag}}$	N_{In}	$E_{[\text{I}]}$ or $E_{[\text{II}]}=a+bT\pm\gamma$ (Range K)	a_{In}
	1.00	$E_{[\text{I}]}=373.9\times 10^{-3}-10.86\times 10^{-5} T\pm 0.11\times 10^{-3}$ (872~1236 K)	
4/1	0.80	$E_{[\text{I}]}=374.0\times 10^{-3}-11.72\times 10^{-5} T\pm 0.14\times 10^{-3}$ (1012~1231 K)	0.743±0.006
	0.65	$E_{[\text{I}]}=369.2\times 10^{-3}-11.90\times 10^{-5} T\pm 0.23\times 10^{-3}$ (1037~1232 K)	0.601±0.006
	0.50	$E_{[\text{I}]}=361.7\times 10^{-3}-12.00\times 10^{-5} T\pm 0.40\times 10^{-3}$ (1016~1230 K)	0.458±0.007
	0.35	$E_{[\text{I}]}=361.4\times 10^{-3}-13.20\times 10^{-5} T\pm 0.29\times 10^{-3}$ (1045~1208 K)	0.298±0.004
	0.20	$E_{[\text{I}]}=348.8\times 10^{-3}-13.99\times 10^{-5} T\pm 0.22\times 10^{-3}$ (1045~1224 K)	0.152±0.002
1/1	0.80	$E_{[\text{I}]}=369.8\times 10^{-3}-11.40\times 10^{-5} T\pm 0.10\times 10^{-3}$ (1013~1228 K)	0.730±0.006
	0.65	$E_{[\text{I}]}=372.9\times 10^{-3}-12.28\times 10^{-5} T\pm 0.11\times 10^{-3}$ (1016~1243 K)	0.591±0.006
	0.50	$E_{[\text{I}]}=370.8\times 10^{-3}-13.19\times 10^{-5} T\pm 0.25\times 10^{-3}$ (1037~1263 K)	0.404±0.006
	0.35	$E_{[\text{I}]}=358.8\times 10^{-3}-13.67\times 10^{-5} T\pm 0.25\times 10^{-3}$ (1044~1229 K)	0.234±0.003
	0.20	$E_{[\text{I}]}=335.7\times 10^{-3}-13.84\times 10^{-5} T\pm 0.25\times 10^{-3}$ (1080~1232 K)	0.106±0.001
1/4	0.80	$E_{[\text{I}]}=371.3\times 10^{-3}-11.57\times 10^{-5} T\pm 0.19\times 10^{-3}$ (1016~1194 K)	0.721±0.006
	0.65	$E_{[\text{I}]}=370.3\times 10^{-3}-12.14\times 10^{-5} T\pm 0.06\times 10^{-3}$ (1075~1217 K)	0.572±0.006
	0.50	$E_{[\text{I}]}=369.7\times 10^{-3}-13.22\times 10^{-5} T\pm 0.24\times 10^{-3}$ (1020~1230 K)	0.386±0.006
	0.35	$E_{[\text{I}]}=359.3\times 10^{-3}-14.28\times 10^{-5} T\pm 0.19\times 10^{-3}$ (1067~1233 K)	0.192±0.002
	0.20	$E_{[\text{I}]}=353.7\times 10^{-3}-16.93\times 10^{-5} T\pm 0.05\times 10^{-3}$ (1191~1243 K)	0.064±0.001

$E_{[\text{I}]}$ or $E_{[\text{II}]}$ in V, T in K, γ is the probable error.

Table 2 Temperature dependence of the electromotive forces for the cell, Pt/Ni(s), NiO(s) | ZrO₂(+CaO) | In-Bi-Sb(l), In₂O₃(s) / Ir / Pt and activity of indium in the liquid In-Bi-Sb alloys at 1000 K.

$N_{\text{Bi}}/N_{\text{Sb}}$	N_{In}	$E_{[\text{I}]}$ or $E_{[\text{II}]}=a+bT\pm\gamma$ (Range K)	a_{In}
	1.00	$E_{[\text{I}]}=373.9\times 10^{-3}-10.86\times 10^{-5} T\pm 0.11\times 10^{-3}$ (872~1236 K)	
4/1	0.80	$E_{[\text{I}]}=367.4\times 10^{-3}-11.28\times 10^{-5} T\pm 0.29\times 10^{-3}$ (945~1134 K)	0.691±0.010
	0.65	$E_{[\text{I}]}=260.6\times 10^{-3}-11.68\times 10^{-5} T\pm 0.41\times 10^{-3}$ (933~1140 K)	0.473±0.009
	0.50	$E_{[\text{I}]}=365.3\times 10^{-3}-13.23\times 10^{-5} T\pm 0.13\times 10^{-3}$ (921~1179 K)	0.325±0.003
	0.35	$E_{[\text{I}]}=367.6\times 10^{-3}-15.21\times 10^{-5} T\pm 0.17\times 10^{-3}$ (949~1166 K)	0.177±0.002
	0.20	$E_{[\text{I}]}=355.8\times 10^{-3}-16.09\times 10^{-5} T\pm 0.24\times 10^{-3}$ (938~1140 K)	0.086±0.001
1/1	0.80	$E_{[\text{I}]}=372.0\times 10^{-3}-11.64\times 10^{-5} T\pm 0.20\times 10^{-3}$ (928~1114 K)	0.713±0.008
	0.65	$E_{[\text{I}]}=361.7\times 10^{-3}-11.84\times 10^{-5} T\pm 0.40\times 10^{-3}$ (920~1136 K)	0.465±0.008
	0.50	$E_{[\text{I}]}=360.6\times 10^{-3}-12.98\times 10^{-5} T\pm 0.22\times 10^{-3}$ (886~1149 K)	0.301±0.004
	0.35	$E_{[\text{I}]}=360.0\times 10^{-3}-14.78\times 10^{-5} T\pm 0.23\times 10^{-3}$ (922~1172 K)	0.157±0.002
	0.20	$E_{[\text{I}]}=347.9\times 10^{-3}-15.75\times 10^{-5} T\pm 0.29\times 10^{-3}$ (937~1150 K)	0.074±0.001
1/4	0.80	$E_{[\text{I}]}=374.7\times 10^{-3}-11.94\times 10^{-5} T\pm 0.20\times 10^{-3}$ (927~1132 K)	0.706±0.008
	0.65	$E_{[\text{I}]}=365.4\times 10^{-3}-12.26\times 10^{-5} T\pm 0.55\times 10^{-3}$ (979~1144 K)	0.457±0.011
	0.50	$E_{[\text{I}]}=355.1\times 10^{-3}-12.72\times 10^{-5} T\pm 0.13\times 10^{-3}$ (977~1128 K)	0.272±0.002
	0.35	$E_{[\text{I}]}=355.6\times 10^{-3}-14.62\times 10^{-5} T\pm 0.37\times 10^{-3}$ (925~1167 K)	0.143±0.002
	0.20	$E_{[\text{I}]}=344.1\times 10^{-3}-15.70\times 10^{-5} T\pm 0.11\times 10^{-3}$ (938~1150 K)	0.066±0.001

$E_{[\text{I}]}$ or $E_{[\text{II}]}$ in V, T in K, γ is the probable error.

囲では蒸気圧⁽⁷⁾が低く、溶融合金中の各成分の揮発が避けられた。標準極と測定極の酸素分圧の雰囲気ガスを介しての酸素の授受を避けるため、管の上部をアルミナセメントで固定し密閉したので、密閉系内の空間を小さくするため長さの短い管を用いた。密閉の際にはアルミナセメントと測定極の試料が接触するのを避けた。そのジルコニア管の内底に In-Pb-Ag 系合金、In₂O₃ 極では 99.999 mass% のインジウム、鉛、銀、99.99 mass% の In₂O₃ 粉末を挿入した。In-Bi-Sb 系合金、In₂O₃ 極では 99.999 mass% のインジウム、99.9999 mass% のビスマスとアンチモン、99.99 mass% の In₂O₃ 粉末を挿入し、それぞれ測定極とした。In₂O₃ 粉末は質量比で合金中のインジウムの約 1/10 を加えた。標準極は 99.8 mass% のニッケル粉末と NiO 粉末を質量比 3 : 1 の割合で十分混合しアルミナ管の内底に入れ、その中へジルコニア管を

挿入した。リード線は 2 つの合金系とも測定極にはイリジウム線を白金線の先端に溶接したもの、Ni, NiO 標準極には白金線を使用した。電池の平衡は、昇温後最初の測定温度に達してから 20~40 ks で得られた。その後の測定では温度を変えてから 5~7 ks で平衡に達した。起電力測定は昇温、降温を繰り返して行った。上記以外の実験装置および実験操作はすべて既報⁽⁶⁾と同様である。

IV. 実験結果および考察

1. 溶融 In-Pb-Ag 系合金のインジウムの活量

溶融 In-Pb-Ag 系合金の N をモル分率として、 $N_{\text{Pb}}/N_{\text{Ag}}=4/1, 1/1, 1/4$ の 15 組成合金の温度範囲 1012~1263 K について起電力測定を行った。Fig. 1(a), (b), (c) に $N_{\text{Pb}}/N_{\text{Ag}}$

=4/1, 1/1, 1/4における各インジウム組成の起電力と温度の関係を示す。測定温度範囲では各濃度における起電力と温度の間に直線関係が認められた。Table 1 に各組成について Fig. 1 の関係から最小自乗法により直線的に整理した起電力-温度式を示した。起電力測定値の直線のまわりのバラツキを公算誤差で表わすと 0.05~0.40 mV 程度であった。この表には 1100 K におけるインジウムの活量とその公算誤差も示した。Fig. 2 に式(5)から算出した 1100 K および 1200 K における全組成範囲のインジウムの等活量曲線を示す。なお、Fig. 2 の In-Pb 系⁽³⁾、In-Ag 系⁽⁴⁾ 2 元合金のインジウムの活量は、本研究と同様の実験方法による既報の結果を用いた。インジウムの活量は In-Pb 系では正偏倚を示すが、In-Pb-Ag 系の広い組成範囲で Raoult 則から負偏倚を示した。低インジウム組成側では In-Pb 側から In-Ag 側に向かうにつれ、負偏倚は大きくなる。高インジウム組成側におけるインジウムの活量は In-Pb 側および In-Ag 側の組成付近から $N_{\text{Pb}}/N_{\text{Ag}}=1/1$ の擬 2 元系の組成付近に近づくにつれ、負偏倚の程度は大きくなる。また、インジウムの活量の温度依存性は、全組成範囲にわたり温度上昇とともに Raoult 則に近づいた。Fig. 3 に 1100 K における In-Pb₂Ag₃ 系擬 2 元合金のインジウムの活量ならびに In-Pb 系⁽³⁾、In-Ag 系⁽⁴⁾ 2 元合金のインジウムの活量を合わせて示す。各擬 2 元系合金のインジウムの活量は In-Pb 系、In-Ag 系とは異なる挙動を示す。すなわち、各擬 2 元系は正偏倚を示す In-Pb 系とは異なり、全組成範囲で負偏倚を示し、そのモル分率比($N_{\text{Pb}}/N_{\text{Ag}}$)が In-Pb 側から In-Ag 側に向かうにつれ負偏倚の程度は大きくなる。また高インジウム組成側では各擬 2 元系合金とも近似した活量値を示している。

2. 熔融 In-Bi-Sb 系合金のインジウムの活量

Fig. 4(a), (b), (c) に熔融 In-Bi-Sb 系合金の $N_{\text{Bi}}/N_{\text{Sb}}=4/1, 1/1, 1/4$ の 15 組成合金の温度範囲 886~1179 K における各インジウム組成の起電力と温度の関係を示す。この系も In-Pb-Ag 系と同様に測定温度範囲では各濃度における起電力と温度の間に直線関係が認められた。Table 2 に各組成について Fig. 4 の関係から最小自乗法により直線的に整理した起電力-温度式を示した。起電力値の直線のまわりのバラツキを公算誤差で表わすと 0.11~0.55 mV 程度であった。この表には 1000 K におけるインジウムの活量とその公算誤差も示した。Fig. 5 に式(5)から算出した 1000 K および 1100 K における全組成範囲のインジウムの等活量曲線を示す。図には In-Bi 系⁽⁵⁾、In-Sb 系⁽⁶⁾ 2 元合金のインジウムの活量も合わせて用いた。インジウムの活量は全組成範囲で Raoult 則から負偏倚を示した。また、低インジウム組成側のインジウムの活量は In-Bi 側から In-Sb 側に向かうにつれ、負偏倚が徐々に大きくなるがその程度は小さい。高インジウム組成側におけるインジウムの活量は低インジウム組成側に比べ負偏倚はわずかに小さい。すなわち、In-Bi 側で負偏倚はやや小さく、In-Bi 系から In-Sb 側に向かうにつれ負

(a) $N_{\text{Bi}}/N_{\text{Sb}}=4/1$

(b) $N_{\text{Bi}}/N_{\text{Sb}}=1/1$

(c) $N_{\text{Bi}}/N_{\text{Sb}}=1/4$

Fig. 4 Relation between emf and temperature of the cell, Pt/Ni(s), NiO(s)|ZrO₂(+CaO)|In-Bi-Sb(l), In₂O₃(s)/Ir/Pt.
(a) $N_{\text{Bi}}/N_{\text{Sb}}=4/1$
(b) $N_{\text{Bi}}/N_{\text{Sb}}=1/1$
(c) $N_{\text{Bi}}/N_{\text{Sb}}=1/4$

偏倚の程度が増すが、その他の大部分の組成範囲では負偏倚の変化はほとんど見られない。また、In-Pb-Ag 系と同様にインジウムの活量の温度依存性は全組成範囲にわたり温度上昇とともに Raoult 則に近づいた。Fig. 6 に 1000 K における In-Bi₄Sb₃ 系擬 2 元合金のインジウムの活量ならびに In-

Fig. 5 Isoactivity curves of indium in the liquid In-Bi-Sb alloys.

Bi 系⁽⁵⁾, In-Sb 系⁽⁶⁾ 2 元合金のインジウムの活量を示す。各擬 2 元系合金のインジウムの活量は全組成範囲で Raoult 則から負偏倚を示した。低インジウム組成側における各擬 2 元系合金のインジウムの活量は各擬 2 元系合金のモル分率比 (N_{Bi}/N_{Sb}) が In-Bi 側から In-Sb 側に向かうにつれ負偏倚が大きくなり、徐々に In-Sb 系合金の活量に近づいた。また低インジウム組成以外の範囲では各擬 2 元系合金とも In-Sb 系合金に近似している。

V. 結 言

これまで文献の見あたらない熔融 In-Pb-Ag 系, In-Bi-Sb 系合金について, ジルコニア固体電解質を用いた電池を構成し起電力測定を行った。得られた起電力値から, In-Pb-Ag 系合金の 1100 K と 1200 K ならびに In-Bi-Sb 系合金の 1000 K と 1100 K における全組成範囲のインジウムの活量を直接測定し, これら 2 つの 3 元系合金の等活量曲線を求

Fig. 6 Activity of indium in the pseudobinary In-Bi_aSb_b alloys at 1000 K.

めた。なお, In-Pb-Ag 系では In-Pb 系, In-Ag 系 2 元合金の活量値, In-Bi-Sb 系では In-Bi 系, In-Sb 系 2 元合金の活量値を合わせて用いた。

文 献

- (1) O. Knacke, O. Kubaschewski and K. Hesselmann: *Thermochemical Properties of Inorganic Substances I*, Springer-Verlag (Berlin), (1991), 1, 11, 236, 252, 899, 925, 1493, 1536, 1748, 2011.
- (2) S. Otsuka and Z. Kozuka: *Trans. JIM*, **22**(1981), 558.
- (3) K. Kameda, Y. Yoshida and S. Sakairi: *Trans. JIM*, **23**(1982), 433 (In-Pb).
- (4) 亀田和夫, 吉田芳男, 坂入専司: 日本金属学会誌, **45**(1981), 614 (In-Ag).
- (5) 亀田和夫: 日本金属学会誌, **53**(1989), 195., *Mater. Trans., JIM*, **30**(1989), 523 (In-Bi).
- (6) 亀田和夫, 田辺 潤: 日本金属学会誌, **51**(1987), 1174 (In-Sb).
- (7) R. Hultgren, P. D. Desai, D. T. Hawkins, M. Gleiser and K. K. Kelly: *Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements*, ASM, (1973), 21, 77, 256, 383, 448.