ジルコニア固体電解質電池法による 熔融 In-Bi-Cu 系, In-Sb-Cu 系合金の インジウムの活量測定

板橋 賢† 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. 63, No. 7 (1999), pp. 817-821

Activity of Indium in Liquid In-Bi-Cu and In-Sb-Cu Alloys Measured by an EMF Method Using a Zirconia Electrolyte

Satoshi Itabashi†, Kazuo Kameda,
Katsunori Yamaguchi and Toshiko Kon

Department of Materials Science and Technology, Faculty of Engineering, Iwate University, Morioka 020-0066

The activities of indium in liquid In-Bi-Cu and In-Sb-Cu alloys have been determined by emf measurement using a zirconia electrolyte at 982~1259 K and 871~1267 K for fifteen and sixteen different compositions of the two alloy systems, respectively. Combining the binary data on In-Bi and In-Cu alloys in the In-Bi-Cu system, and In-Sb and In-Cu alloys in the In-Sb-Cu system, the isoactivity curves at 1050 and 1200 K, 1100 and 1200 K were obtained in the whole composition ranges, respectively. There seem to be no comparable published data.

(Received January 22, 1999; In Final Form March 23, 1999)

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

I. 緒 言

インジウム(ⅢB族), ビスマス(ⅤB族), アンチモン(ⅤB族)などは銅(ⅠB族), 亜鉛(ⅡB族), 鉛(ⅣB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。ビスマスはインジウムとの低融点合金, 接点材料, テルルとの化合物半導体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, 熔融インジウム系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, 合金や化合物半導体の製造やリサイクルプロセスの最適化, 融体の構造や物性を検討するうえでも基礎的な重要な情報を提供してくれる。

本研究は文献の見あたらない熔融 In-Bi-Cu 系および In-

Sb-Cu 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-Bi-Cu 系の 1050 K と 1200 K, In-Sb-Cu 系の 1100 K と 1200 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

11 mol%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 $E_{(1)}$ は式(3)のようになる。

† 岩手大学大学院生(Graduate Student, Iwate University)

$$E_{(I)} = (\Delta G_{(NiO)}^\circ - 1/3 \Delta G_{(In_2O_3)}^\circ) / 2F + (RT/3F) \ln a_{In} \quad (3)$$

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 $E_{(II)}$ 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。

$$E_{(II)} = (\Delta G_{(NiO)}^\circ - 1/3 \Delta G_{(In_2O_3)}^\circ) / 2F \quad (4)$$

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

ここで、 $E_{(I)}$ 、 $E_{(II)}$ 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 ($8.3144 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)、 F はファラデー定数 ($96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$)、 T は絶対温度 (K)、 a_{In} は T における各合金中のインジウムの活量、 $\Delta G_{(NiO)}^\circ$ 、 $\Delta G_{(In_2O_3)}^\circ$ はそれぞれ NiO(s) と $\text{In}_2\text{O}_3\text{(s)}$ 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、溶融合金中の各構成金属液体中における酸素溶解度⁽²⁾⁻⁽⁵⁾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形 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、ビスマス、銅、アンチモンとも本研究の温度範囲では蒸気圧⁽⁶⁾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を経由しての酸素の授受を避けるため、ジルコニア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ジルコニア管を用いた。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-Bi-Cu 系合金、 In_2O_3 極では 99.999 mass% のインジウムと銅、99.999 mass% のビスマス、99.99 mass% の In_2O_3 粉末を挿入した。In-Sb-Cu 系合金、 In_2O_3 極では、99.999 mass% のインジウムと銅、99.999 mass% のアンチモン、99.99 mass% の In_2O_3 粉末を挿入し、それぞれ測定極とした。 In_2O_3 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レニ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⁽⁵⁾と同様である。

IV. 実験結果および考察

1. 溶融 In-Bi-Cu 系合金のインジウムの活量

溶融 In-Bi-Cu 系合金の N をモル分率として、 N_{Bi}/N_{Cu} = 4/1, 1/1, 1/4 の 15 組成合金の温度範囲 982~1259 K につい

Fig. 1 Relation between emf and temperature of the cell, $\text{Pt/Ni(s), NiO(s) | ZrO}_2(+\text{CaO) | In-Bi-Cu(l), In}_2\text{O}_3\text{(s) / Re/Pt}$.

Table 1 Temperature dependence of the electromotive forces for the cell, Pt/Ni(s), NiO(s) | ZrO₂ (+CaO) | In-Bi-Ag(l), In₂O₃(s)/Re/Pt and activity of indium in the liquid In-Bi-Cu alloys at 1200 K.

$N_{\text{Bi}}/N_{\text{Cu}}$	N_{In}	$E_{[\text{I}]} \text{ or } E_{[\text{II}]}=a+b \ T \pm \gamma (\text{Range K})$	a_{In}
	1.00	$E_{[\text{II}]}=363.8 \times 10^{-3}-10.12 \times 10^{-5} \ T \pm 0.14 \times 10^{-3} (875\text{-}1256 \text{ K})$	
4/1	0.80	$E_{[\text{I}]}=360.6 \times 10^{-3}-10.55 \times 10^{-5} \ T \pm 0.16 \times 10^{-3} (989\text{-}1258 \text{ K})$	0.782 ± 0.007
	0.65	$E_{[\text{I}]}=357.3 \times 10^{-3}-11.17 \times 10^{-5} \ T \pm 0.18 \times 10^{-3} (992\text{-}1259 \text{ K})$	0.575 ± 0.005
	0.50	$E_{[\text{I}]}=350.2 \times 10^{-3}-11.95 \times 10^{-5} \ T \pm 0.20 \times 10^{-3} (983\text{-}1254 \text{ K})$	0.357 ± 0.003
	0.35	$E_{[\text{I}]}=347.7 \times 10^{-3}-13.08 \times 10^{-5} \ T \pm 0.23 \times 10^{-3} (989\text{-}1257 \text{ K})$	0.223 ± 0.002
	0.20	$E_{[\text{I}]}=358.3 \times 10^{-3}-16.00 \times 10^{-5} \ T \pm 0.28 \times 10^{-3} (984\text{-}1253 \text{ K})$	0.110 ± 0.001
1/1	0.80	$E_{[\text{I}]}=363.9 \times 10^{-3}-10.86 \times 10^{-5} \ T \pm 0.22 \times 10^{-3} (986\text{-}1254 \text{ K})$	0.775 ± 0.008
	0.65	$E_{[\text{I}]}=361.2 \times 10^{-3}-11.43 \times 10^{-5} \ T \pm 0.16 \times 10^{-3} (989\text{-}1256 \text{ K})$	0.588 ± 0.005
	0.50	$E_{[\text{I}]}=347.6 \times 10^{-3}-11.65 \times 10^{-5} \ T \pm 0.17 \times 10^{-3} (983\text{-}1252 \text{ K})$	0.366 ± 0.003
	0.35	$E_{[\text{I}]}=345.4 \times 10^{-3}-13.02 \times 10^{-5} \ T \pm 0.18 \times 10^{-3} (982\text{-}1253 \text{ K})$	0.213 ± 0.002
	0.20	$E_{[\text{I}]}=354.3 \times 10^{-3}-15.75 \times 10^{-5} \ T \pm 0.27 \times 10^{-3} (985\text{-}1255 \text{ K})$	0.107 ± 0.001
1/4	0.80	$E_{[\text{I}]}=360.2 \times 10^{-3}-10.48 \times 10^{-5} \ T \pm 0.22 \times 10^{-3} (988\text{-}1255 \text{ K})$	0.793 ± 0.008
	0.65	$E_{[\text{I}]}=360.2 \times 10^{-3}-11.18 \times 10^{-5} \ T \pm 0.22 \times 10^{-3} (989\text{-}1256 \text{ K})$	0.623 ± 0.007
	0.50	$E_{[\text{I}]}=360.2 \times 10^{-3}-12.06 \times 10^{-5} \ T \pm 0.32 \times 10^{-3} (983\text{-}1253 \text{ K})$	0.457 ± 0.006
	0.35	$E_{[\text{I}]}=350.7 \times 10^{-3}-12.80 \times 10^{-5} \ T \pm 0.19 \times 10^{-3} (982\text{-}1251 \text{ K})$	0.268 ± 0.003
	0.20	$E_{[\text{I}]}=348.1 \times 10^{-3}-15.36 \times 10^{-5} \ T \pm 0.48 \times 10^{-3} (984\text{-}1256 \text{ K})$	0.102 ± 0.002

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

Fig. 2 Isoactivity curves of indium in the liquid In-Bi-Cu alloys.

Fig. 3 Activity of indium in the pseudobinary In-Bi₂Cu₃ alloys at 1200 K.

て起電力測定を行った。Fig. 1(a), (b), (c)に $N_{\text{Bi}}/N_{\text{Cu}} = 4/1, 1/1, 1/4$ 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 $0.16 \sim 0.48 \text{ mV}$ 程度である。この表には 1200 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 1050 K および 1200 K における全組成範囲の等活量曲線を示す。なお、Fig. 2の In-Bi系⁽³⁾、In-Cu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全組成範囲にわたり上に凸の形になっており、In-Cu系側

の中、高インジウム組成付近で正偏倚を示すほかは、広い組成範囲にわたり Raoult 則から負偏倚を示している。低インジウム組成側ではインジウムの活量は、負偏倚の程度が若干大きい。また全般に In-Cu 系側から In-Bi 系側に近づくにつれ、負偏倚の程度が若干大きくなっている、 $a_{\text{In}} = 0.3 \sim 0.8$ では、In-Cu 系側に近い組成で 1200 K と 1050 K のインジウムの活量が交差し、これらの組成で活量の温度依存性の逆転があるが、活量の一般的傾向とは一致している。Fig. 3に 1200 K における In-Bi₂Cu₃系擬2元合金のインジウムの活量ならびに In-Bi系⁽³⁾、In-Cu系⁽⁴⁾2元合金のインジウムの活量を合わせて示す。インジウムの中間組成付近における各擬2元系および2元系の活量の正側から負側への偏倚の順序は In-Cu 2元系、In-BiCu₄系、In-Bi 2元系、同程度の

偏倚の In-BiCu 系および In-Bi₄Cu 系となっている. In-BiCu₄ 系は In-Cu 系および In-Bi 系と比べインジウムの活量の組成依存性が大きく異なり, 大部分のインジウム組成で In-Cu 系と In-Bi 系の間での活量値を示す. In-BiCu 系および In-Bi₄Cu 系の活量の組成依存性は In-Bi 系におおよそ近似している.

2. 溶融 In-Sb-Cu 系合金のインジウムの活量

Fig. 4(a), (b), (c) に溶融 In-Sb-Cu 系合金の $N_{\text{Sb}}/N_{\text{Cu}} = 4/1, 1/1, 1/4$ の 16 組成の温度範囲 871~1267 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-BiCu 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 0.06~0.61 mV 程度であった. この表には 1200 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 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, $N_{\text{Sb}}/N_{\text{Cu}} = 4/1$ の $N_{\text{In}} = 0.20, 0.35$ および $N_{\text{Sb}}/N_{\text{Cu}} = 1/4$ の $N_{\text{In}} = 0.20$ の 1100 K における活量値は **図 4** および **Table 2** の起電力の外挿値を用いて計算した. 図には In-Sb 系⁽⁵⁾, In-Cu 系⁽⁴⁾ 2 元系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にわたり下に凸の形になっており, $a_{\text{In}} = 0.1 \sim 0.5$ および $a_{\text{In}} = 0.6$ の 1100 K では In-Cu 系側の In-Cu 系に近い組成で活量曲線の下に凸のピークがあり, 低インジウム組成側ほどそのピークの形は大きい. また, 中, 高インジウム組成の In-Cu 系側を除き, Raoult 則から負偏倚を示した. 低インジウム組成におけるインジウムの活量は, 中, 高インジウム組成に比べ負偏倚の程度が若干大きい. 全組成範囲でインジウムの活量は In-Cu 系側から In-Sb 系側に近づくにつれ, 負偏倚の程度が若干大きくなった. $a_{\text{In}} = 0.3 \sim 0.9$ では, In-Cu 系側に近い組成付近で, 1200 K と 1100 K におけるインジウムの活量曲線が交差し, これらの組成で活量の温度依存性の逆転があるが, 活量の一般的傾向と一致している. **Fig. 6** に 1200 K における In-Sb_aCu_b 系擬 2 元合金のインジウムの活量ならびに In-Sb 系⁽⁵⁾, In-Cu 系⁽⁴⁾ 2 元合金のインジウムの活量を示す. In-Sb_aCu_b 系のインジウムの活量の組成依存性は In-SbCu₄ 系および In-SbCu 系の低インジウム組成側を除き, In-Cu 系と In-Sb 系の中間の活量値を示す. 各擬 2 元系および 2 元系の活量の偏倚の順序は, In-SbCu₄ 系と In-SbCu 系の低インジウム組成以外の広いインジウム組成範囲で, In-Cu 系から In-Sb 系まで In-Cu 系へのアンチモン添加量の増加とともに負偏倚の程度が増している. また, 本合金系の活量の組成依存性の特徴として, In-SbCu₄ 系は低インジウム組成以外で In-Cu 系の活量曲線におおよそ近似しており, In-SbCu 系と In-Sb₄Cu 系は In-Sb 系の活量曲線に近似する傾向を示している.

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

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

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

Fig. 4 Relation between emf and temperature of the cell, Pt/Ni(s), NiO(s) | ZrO₂(+CaO) | In-Sb-Cu(l), In₂O₃(s) / Re/Pt.

Table 2 Temperature dependence of the electromotive forces for the cell, Pt/Ni(s), NiO(s) | ZrO₂(+CaO) | In-Sb-Ag(l), In₂O₃(s)/Re/Pt and activity of indium in the liquid In-Sb-Cu alloys at 1200 K.

$N_{\text{Sb}}/N_{\text{Cu}}$	N_{In}	$E_{[\text{I}]}$ or $E_{[\text{II}]}=a+b\ T\pm\gamma(\text{Range K})$	a_{in}
	1.00	$E_{[\text{II}]}=363.8\times10^{-3}-10.12\times10^{-5}\ T\pm0.14\times10^{-3}(875\text{-}1256\ \text{K})$	
4/1	0.80	$E_{[\text{I}]}=362.7\times10^{-3}-10.75\times10^{-5}\ T\pm0.32\times10^{-3}(871\text{-}1262\ \text{K})$	0.775 ± 0.010
	0.65	$E_{[\text{I}]}=349.8\times10^{-3}-10.64\times10^{-5}\ T\pm0.19\times10^{-3}(992\text{-}1258\ \text{K})$	0.556 ± 0.005
	0.50	$E_{[\text{I}]}=336.5\times10^{-3}-10.93\times10^{-5}\ T\pm0.35\times10^{-3}(974\text{-}1259\ \text{K})$	0.341 ± 0.005
	0.35	$E_{[\text{I}]}=355.4\times10^{-3}-14.18\times10^{-5}\ T\pm0.34\times10^{-3}(1156\text{-}1259\ \text{K})$	0.190 ± 0.003
	0.20	$E_{[\text{I}]}=357.7\times10^{-3}-16.96\times10^{-5}\ T\pm0.34\times10^{-3}(1179\text{-}1240\ \text{K})$	0.077 ± 0.001
1/1	0.80	$E_{[\text{I}]}=356.1\times10^{-3}-10.14\times10^{-5}\ T\pm0.20\times10^{-3}(953\text{-}1260\ \text{K})$	0.792 ± 0.008
	0.65	$E_{[\text{I}]}=350.0\times10^{-3}-10.27\times10^{-5}\ T\pm0.29\times10^{-3}(953\text{-}1265\ \text{K})$	0.635 ± 0.008
	0.50	$E_{[\text{I}]}=339.5\times10^{-3}-10.49\times10^{-5}\ T\pm0.61\times10^{-3}(953\text{-}1259\ \text{K})$	0.434 ± 0.009
	0.35	$E_{[\text{I}]}=322.9\times10^{-3}-10.52\times10^{-5}\ T\pm0.55\times10^{-3}(996\text{-}1264\ \text{K})$	0.265 ± 0.005
	0.20	$E_{[\text{I}]}=342.9\times10^{-3}-13.98\times10^{-5}\ T\pm0.16\times10^{-3}(1097\text{-}1267\ \text{K})$	0.142 ± 0.001
1/4	0.80	$E_{[\text{I}]}=367.1\times10^{-3}-10.99\times10^{-5}\ T\pm0.14\times10^{-3}(993\text{-}1261\ \text{K})$	0.813 ± 0.007
	0.65	$E_{[\text{I}]}=371.6\times10^{-3}-11.81\times10^{-5}\ T\pm0.07\times10^{-3}(996\text{-}1265\ \text{K})$	0.695 ± 0.004
	0.50	$E_{[\text{I}]}=383.5\times10^{-3}-13.47\times10^{-5}\ T\pm0.11\times10^{-3}(975\text{-}1265\ \text{K})$	0.551 ± 0.004
	0.35	$E_{[\text{I}]}=365.6\times10^{-3}-13.13\times10^{-5}\ T\pm0.25\times10^{-3}(1092\text{-}1256\ \text{K})$	0.369 ± 0.004
	0.27	$E_{[\text{I}]}=363.0\times10^{-3}-13.77\times10^{-5}\ T\pm0.35\times10^{-3}(1099\text{-}1267\ \text{K})$	0.274 ± 0.004
	0.20	$E_{[\text{I}]}=359.8\times10^{-3}-14.48\times10^{-5}\ T\pm0.06\times10^{-3}(1129\text{-}1266\ \text{K})$	0.194 ± 0.001

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

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

Fig. 6 Activity of indium in the pseudobinary In-Sb_aCu_b alloys at 1200 K.

V. 結 言

これまで文献の見あたらない熔融 In-Bi-Cu 系, In-Sb-Cu 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-Bi-Cu 系合金の 1050 K と 1200 K ならびに In-Sb-Cu 系合金の 1100 K と 1200 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めた. なお, In-Bi-Cu 系では In-Bi 系, In-Cu 系 2 元合金の活量値, In-Sb-Cu 系では In-Sb 系, In-Cu 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), 252, 602, 925, 1764.
- (2) S. Otsuka and Z. Kozuka: *Trans. JIM*, **22**(1981), 558-566.
- (3) K. Kameda: *J. Japan Inst. Metals*, **53**(1989), 195-200; K. Kameda: *Mater. Trans., JIM*, **30**(1989), 523-529; (In-Bi).
- (4) K. Kameda: *J. Japan Inst. Metals*, **54**(1990), 54-60; K. Kameda: *Mater. Trans., JIM*, **32**(1991), 345-351; (In-Cu).
- (5) K. Kameda and J. Tanabe: *J. Japan Inst. Metals*, **51**(1987), 1174-1179 (In-Sb).
- (6) 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), 77, 155, 256, 448.