ジルコニア固体電解質電池法による溶融 In-Sb-Ag, In-Sb-Te 3 元系合金のインジウムの活量測定

板橋 賢* 山口 勉功 亀田 和夫

岩手大学工学部材料物性工学科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 65, No. 9 (2001), pp. 888-892
© 2001 The Japan Institute of Metals

Activity Measurement of Indium in Liquid In-Sb-Ag and In-Sb-Te Alloys by EMF Method with Zirconia Solid Electrolyte

Satoshi Itabashi*, Katsunori Yamaguchi and Kazuo Kameda

Department of Materials Science of Technology, Faculty of Engineering, Iwate University, Morioka 020-8551

Emf of galvanic cells with zirconia solid electrolyte was measured to determine the activity of indium in the liquid In-Sb-Ag and In-Sb-Te systems in temperature ranges from 970 to 1280 K for the In-Sb-Ag system and for the In-Sb-Te from 870 to 1260 K. The following cells were used: Pt/Ni, NiO|ZrO₂(+CaO)|In-Sb-Ag, In₂O₃/Re/Pt, Pt/Ni, NiO|ZrO₂(+CaO)|In-Sb-Te, In₂O₃/Re/Pt. The isoactivity curves in the liquid In-Sb-Ag and In-Sb-Te systems at 1100 K were derived from combining the activity data of the In-Sb, In-Ag and In-Te binary alloys. The shape of isoactivity curves in the liquid In-Sb-Ag exhibits a slight bend to the Sb-Ag binary side, and those of the liquid In-Sb-Te gather from the whole composition range of the In-Sb binary alloy to the intermediate composition of the In-Te system.

(Received June 25, 2001; Accepted July 30, 2001)

Keywords: indium-antimony-silver alloy, indium-antimony-tellurium alloy, activity, thermodynamics, electromotive force, solid electrolyte

1. 緒 言

溶融合金中の各元素の熱力学挙動を知ることは、その金属の製錬、精製、合金製造、リサイクルなどにおいて重要な基礎知識となることがよく知られている。インジウムに関して、電子材料への利用拡大に伴い、ますます品質の向上が要求され、地金中の各元素の熱力学挙動が注目されている。報告者らは溶融インジウム合金の系統的な研究を行い、従来測定の見当たらない溶融 In-Sb-Ag, In-Sb-Te 3 元系をとりあげ、ジルコニア固体電解質を用いた酸素濃度電池による起電力を 1000~1200 K の温度範囲で測定し、インジウムの活量の導出を試みた。また、得られた活量データと In-Sb¹⁾, In-Ag²⁾ および In-Te³⁾ 2 元系の活量値に基づき、溶融 In-Sb-Ag, In-Sb-Te 3 元系の全組成範囲にわたる等活量曲線を決定した。

2. 実験原理および方法

2.1 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、次のような可逆濃度電池を構成した。

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) のように書き表され、電池 [I-a], [I-b] の起電力 $E(\text{I})$ は式 (3) で表される。

$$E_{(\text{I})} = (\Delta G_{\text{NiO}}^0 - 1/3\Delta G_{\text{In}_2\text{O}_3}^0)/2F + (RT/3F) \ln a_{\text{In}} \quad (3)$$

ここで、 R は気体定数、 F はファラデー定数、 T は絶対温度、 a_{In} は TK における各合金中のインジウムの活量、 ΔG_{NiO}^0 , $\Delta G_{\text{In}_2\text{O}_3}^0$ はそれぞれ TK における NiO(s) と $\text{In}_2\text{O}_3(\text{s})$ の標準生成自由エネルギーを表す。今、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) が得られる。式 (3) と (4) の起電力の差より式 (5) が導かれ、インジウムの活量は電池 [I-a], [I-b] および [II] の起電力値より決定することができる。

$$E_{(\text{II})} = (\Delta G_{\text{NiO}}^0 - 1/3\Delta G_{\text{In}_2\text{O}_3}^0)/2F \quad (4)$$

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

本実験温度範囲において、 $\Delta G_{\text{In}_2\text{O}_3}^0$ はアンチモン、銀、テ

* 岩手大学大学院生 (Graduated Student, Iwate University)

ルルの酸化物の標準生成自由エネルギーに比べ十分に大きな負の値を示し⁴⁾, ジルコニア固体電解質を用いた起電力法によりインジウムの活量を導出することができる. 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は小さく⁵⁾, 合金中の溶解酸素がインジウムの活量へ及ぼす影響は無視できると考えた.

2.2 実験方法

装置および実験操作は別報³⁾で述べているので, その概略だけ記す. 本実験では試料として純度 99.9999 mass% テルル, 純度 99.9999 mass% のアンチモン, インジウム, 銀を用いた. 固体電解質として 11 mol% の CaO で安定化されたジルコニア (外形 15 mm, 内径 11 mm, 長さ 50 mm) の一端閉管を使用した. ジルコニア管の内底に目的組成になるよう秤量したインジウム, アンチモン, 銀ないしはインジウム, アンチモン, テルルを純度 99.99 mass% の In_2O_3 粉末と共に挿入し, 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 を加えている. 標準極は 99.8 mass% のニッケル粉末と NiO 粉末を質量比 3 : 1 の割合で混合したものである. 高温ではアンチモンやテルルの呈する蒸気圧⁴⁾は大きい. そこで試料成分の揮発による組成変動を抑えるためにジルコニア管の上部を出来るだけ自由空間が小さくなるようにアルミナセメントで密閉した. 密閉は標準極と測定極間で酸素分圧の雰囲気を通しての酸素の授受を避けるうえでも有効である. リード線として, 測定極には白金線の先端にレニウム線を溶接したものを, Ni, NiO 標準極には白金線を使用した. 組み立てられた電池は室温と 473 K で真空にした後, 清浄化したアルゴンガスを充たして昇温し, 平衡に達するまで一定温度に保持した. 起電力は昇温と降温を繰り返しながら測定し, 再現性を確認しながら行った.

3. 結果および考察

合金の融解後, 所定の温度になってから電池が平衡に達するまでに 20~40 ks を要した. 次いで温度を変えてから起電力が安定するまでには 5~7 ks を要した.

3.1 溶融 In-Sb-Ag 系合金のインジウムの活量

溶融 In-Sb-Ag 系合金の銀とアンチモンのモル分率比, $N_{\text{Ag}}/N_{\text{Sb}} = 4/1, 1/1, 1/4$ において, 計 15 組成の合金の起電力を 970~1280 K の温度範囲で測定した. Fig. 1(a), (b), (c) にそれぞれ $N_{\text{Ag}}/N_{\text{Sb}} = 4/1, 1/1, 1/4$ における各組成の起電力と温度の関係を示した. 起電力と温度の関係は直線であり, 温度の上昇とともに, また合金中のインジウム濃度の減少に伴い起電力は減少した. その傾きは合金中のインジウム濃度の減少につれて負方向に増加している. Table 1 に最小自乗法により整理した起電力の温度式を掲げる. 測定値の直線まわりのバラツキを確率誤差で表すと 0.1~1.1 mV 程度であった. 表中には 1200 K におけるインジウムの活量も示した.

測定された起電力値に基づき, 式(5)により算出されたインジウムの活量と報告者らが既報で報告した溶融 In-Sb¹⁾,

Fig. 1 Relation between emf and temperature of the cell, Pt/Ni, NiO | $\text{ZrO}_2(+\text{CaO})$ | In-Sb-Ag, In_2O_3 /Re/Pt.

In-Ag²⁾ 2 元系の活量データを組み合わせて, 溶融 In-Sb-Ag 系全組成範囲にわたるインジウムの等活量曲線の作成を試みた. その結果を Fig. 2 に掲げる. 図中実線は 1200 K

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

$N_{\text{Sb}}/N_{\text{Ag}}$	N_{In}	$E = a + b \cdot T \pm \gamma$ in V			Temp. range (K)	a_{In} at 1200 K
		$a \times 10^3$	$b \times 10^5$	probable error, $\gamma \times 10^3$		
	1.00	363.8	-10.12	0.1	875-1256	
4/1	0.80	364.0	-10.91	0.4	975-1256	0.765
	0.65	367.9	-12.37	0.2	960-1273	0.514
	0.50	362.2	-13.27	0.2	972-1257	0.319
	0.35	350.9	-14.20	0.4	1002-1277	0.167
	0.20	346.3	-16.43	0.9	982-1214	0.0668
1/1	0.80	368.2	-11.18	0.3	971-1254	0.784
	0.65	372.1	-12.32	0.1	978-1232	0.591
	0.50	360.4	-12.77	0.6	1062-1272	0.362
	0.35	339.7	-12.75	1.1	1063-1273	0.199
	0.20	376.4	-19.00	0.6	1095-1256	0.0654
1/4	0.80	370.4	-11.30	0.2	1058-1243	0.801
	0.65	374.1	-12.40	0.1	1056-1217	0.610
	0.50	377.0	-13.80	0.2	1035-1180	0.407
	0.35	373.3	-15.38	0.5	994-1263	0.211

Fig. 2 Isoactivity curves of indium in the liquid In-Sb-Ag ternary system at 1100 and 1200 K.

の値を、破線は 1100 K におけるインジウムの活量値を示す。活量の標準状態は純粋なインジウムの液体である。In-Ag 2 元系のインジウムの活量はインジウム側で Raoult 則から僅かに正偏倚を示し、インジウムの濃度の減少に伴い負の偏倚を示す²⁾。一方 In-Sb は全組成範囲で負偏倚を示す¹⁾。In-Sb-Ag 3 元系合金のインジウムの活量は In-Ag 2 元系側の純粋インジウム側で Raoult 則から若干正の偏倚を示すが、その他の組成では負偏倚を示す。 $N_{\text{In}} = 0.4$ 以下の組成において、活量の偏倚は 2 元系の偏倚に比べ僅かながら小さくなる傾向を示し、等活量曲線は三元系の底辺側に若干膨らんだ形状を呈する。一般に活量は温度の上昇とともに Raoult 則に近づく傾向を示す。本系の活量は純粋インジウム側で温度依存性の逆転がみられるが、その他の組成では一般的傾向に従う。温度依存の逆転は、In-Ag 系側のインジウム高濃度で活量が若干正の偏倚を示し、融体中のインジウム濃度の減少に伴い活量が正から負へ偏倚することに起因し

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

ている。

Fig. 3 に 1100 K における In-Sb₄Ag, In-SbAg, In-SbAg₄ 擬 2 元系のインジウムの活量を In-Sb, In-Ag 各 2 元系の活量と共に示した。各擬 2 元系のインジウムの活量は $N_{\text{In}} = 0.4$ よりインジウム側では In-Sb 系と In-Ag 系の間に収まり、 $N_{\text{Sb}}/N_{\text{Ag}}$ の比に応じた偏倚に比べ In-Ag 系の活量値に偏る傾向がある。 $N_{\text{In}} = 0.4$ より低インジウム側では擬 2 元系の活量の負偏倚は In-Sb 系と In-Ag 系に比べ若干小さい。

3.2 溶融 In-Sb-Te 系合金のインジウムの活量

Fig. 4(a), (b), (c) に溶融 In-Sb-Te 系合金の $N_{\text{Sb}}/N_{\text{Te}} = 4/1, 1/1, 1/4$, 計 19 組成の 870~1260 K の温度範囲における起電力と温度の関係を示す。図に示されるように測定温度範囲内で各組成における起電力は温度の上昇に伴い、また融体中のインジウム濃度の減少に伴い直線的に減少する。その傾きは、 $N_{\text{Sb}}/N_{\text{Te}} = 1/4$, $N_{\text{Te}} = 0.35, 0.20$ を除いて、合金中のインジウム濃度の減少につれて負方向に増加する傾向を示す。In-Te 2 元系融体中には chemical short range order が存在していることが知られている^{3,6,7)}。また、起電力の傾きはエントロピー変化と直接的な関係がある。In-Sb-Te 3 元系においてもテルル側の融体中に chemical short range order が残存しているため、 $N_{\text{Sb}}/N_{\text{Te}} = 1/4$, $N_{\text{Te}} = 0.35, 0.20$ の起電力の傾きが他の組成と異なる挙動を示したものと考えられる。Table 2 に温度の関数として最小自乗法により整理した結果を掲げた。起電力の直線まわりのバラツキを確率誤差で表すと 0.2~2.3 mV 程度であった。表中には 1100 K におけるインジウムの活量をも示した。

起電力の測定結果および In-Sb¹⁾, In-Te 2 元系³⁾の活量値に基づき、1000 K と 1100 K における In-Sb-Te 3 元系全組成範囲におけるインジウムの等活量曲線の作成を試みた。その結果を Fig. 5 に示す。図中実線は 1100 K の値を、破線は 1000 K におけるインジウムの活量値を示す。活量の標準状態は純粋なインジウム液体である。前節で述べたように In-Sb 2 元系のインジウムの活量は全組成範囲で負偏倚を示

Fig. 4 Relation between emf and temperature of the cell, Pt/Ni, $\text{NiO}|\text{ZrO}_2(+\text{CaO})|\text{In-Sb-Te, In}_2\text{O}_3/\text{Re/Pt}$.

Table 2 Temperature dependence of the electromotive forces on the cell, Pt/Ni, $\text{NiO}|\text{ZrO}_2(+\text{CaO})|\text{In-Sb-Te, In}_2\text{O}_3/\text{Re/Pt}$, and activity of indium in the liquid In-Sb-Te alloys at 1100 K.

$N_{\text{Sb}}/N_{\text{Te}}$	N_{In}	$E = a + b \cdot T + \gamma$ in V			Temp. range (K)	a_{In} at 1100 K
		$a \times 10^3$	$b \times 10^5$	probable error, $\gamma \times 10^3$		
4/1	1.00	363.8	-10.12	0.1	875-1256	
	0.80	364.8	-11.20	0.5	889-1261	0.710
	0.65	369.7	-13.14	1.0	871-1263	0.421
	0.50	357.0	-13.72	0.4	893-1250	0.230
	0.35	337.0	-14.67	1.0	872-1264	0.0878
	0.20	324.5	-16.13	0.2	898-1214	0.0356
1/1	0.90	365.3	-10.58	0.2	891-1254	0.892
	0.80	377.6	-12.03	0.3	893-1259	0.797
	0.70	375.2	-12.73	0.6	985-1259	0.578
	0.65	377.0	-13.70	0.3	892-1245	0.435
	0.50	355.7	-15.08	0.3	898-1252	0.137
	0.35	307.5	-14.08	0.8	892-1253	0.0425
1/4	0.20	261.0	-13.64	0.2	894-1180	0.0114
	0.90	374.0	-11.35	0.3	907-1171	0.900
	0.80	378.8	-11.97	0.1	901-1222	0.845
	0.70	384.0	-13.36	0.2	895-1259	0.614
	0.65	387.2	-14.83	0.2	897-1144	0.407
	0.50	353.6	-16.55	0.6	896-1221	0.0771
	0.35	225.4	-10.17	0.6	897-1181	0.0123
	0.20	116.4	-6.08	2.3	876-1024	0.00162

す¹⁾, 一方 In-Te 2 元系の活量はインジウム側では Raoult 則から正偏倚を, テルル側では大きく負偏倚を示す³⁾. 3 元系の等活量曲線は $a_{\text{In}} = 0.01$ において下に凸の曲線を示すが, $a_{\text{In}} = 0.1 \sim 0.9$ の曲線は In-Sb 2 元系から In-Te 2 元系の間ではほぼ直線的に結ばれることが特徴的である. また, In-Te 系側の $N_{\text{In}} = 0.5 \sim 0.8$ のあたりに活量曲線が集中している. これはこの組成近傍で急激に活量に変化することを示す. 活量の温度依存性は, In-Te 系側の $N_{\text{In}} = 0.65$ 近傍を除いて温度の上昇に伴い理想溶体に近づく. 一部の温度依存性の逆転は活量の偏倚が正から負に変化することに因る.

1100 K における In-Sb₄Te, In-SbTe, In-SbTe₄ 擬 2 元合金と In-Sb, In-Te 2 元系のインジウムの活量曲線を共に Fig. 6 に示した. 擬 2 元合金のインジウムの活量は In-Sb 系から In-Te 系の間に取りまり, $N_{\text{Sb}}/N_{\text{Te}}$ の比率に応じた偏倚を示す. 各系の活量曲線は $N_{\text{In}} = 0.65$ 付近で相互に交差し, $N_{\text{In}} = 0.65$ 付近で $N_{\text{Sb}}/N_{\text{Te}}$ 比に対するインジウムの活量の組成依存性は逆転する. すなわち純粋インジウム側では In-Te 系から In-Sb 系に向かって負偏倚の程度が大きくなるのに対し, 低インジウム濃度では In-Sb 系から In-Te 系に向かって負偏倚の程度が大きくなる.

Fig. 5 Isoactivity curves of indium in the liquid In-Sb-Te ternary system at 1000 and 1100 K.

Fig. 6 Activity of indium in the pseudobinary In-Sb_aTe_b alloys at 1100 K.

4. 結 言

溶融 In-Sb-Ag 系, In-Sb-Te 系合金について, ジルコニア固体電解質を用いた可逆濃淡電池を構成し起電力測定を行った. 得られた起電力値に基づき, In-Sb-Ag 系合金の 1100, 1200 K, ならびに In-Sb-Te 系合金の 1000, 1100 K におけるインジウムの活量を導出し, 3 元系合金の等活量曲線を決定した. In-Sb-Ag 系合金のインジウムの等活量曲線は Sb-Ag 2 元系側に若干膨らんだ形状を示す. インジウムの活量は純粋インジウム側では Raoult 則近傍の値を示し, 合金中のインジウム濃度の減少に伴い負偏倚を示す. In-Sb-Te 系合金のインジウムの等活量曲線は, In-Sb, In-Te 2 元系の間で直線的に変化する. インジウムの活量は, 高インジウム組成において In-Te 系側では Raoult 則から正偏倚を,

In-Sb 系側では負偏倚を示し, 合金中のインジウム濃度の減少に伴い著しく負に偏倚する.

文 献

- 1) K. Kameda and J. Tanabe: J. Japan Inst. Metals **51**(1987) 1174-1179.
- 2) K. Kameda, Y. Yoshida and S. Sakairi: J. Japan Inst. Metals **45**(1981) 614-620.
- 3) K. Kameda and K. Yamaguchi: J. Japan Inst. Metals **54**(1990) 1222-1227.
- 4) O. Knacke, O. Kubaschewski and K. Hesselmann: *Thermochemical Properties of Inorganic Substances*, (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1991) pp. 1-2011.
- 5) S. Otsuka and Z. Kozuka: Trans. JIM **22**(1981) 558-566.
- 6) T. Maekawa, T. Yokokawa and K. Niwa: Trans. J. Chem. Thermodynamics **4**(1987) 153-157.
- 7) S. Takeda, H. Okazaki and S. Tamaki: J. Phys. Soc. Jpn. **56**(1987) 1058-1062.