

論文

起電力法による Zn-Te 合金の活量測定

片山 巖*, 井本健夫**桑木康之***, 幸塚善作*, 飯田孝道*

(平成2年10月15日受理)

Activity Measurements of Zn-Te Alloys by EMF Method

Iwao Katayama, Takeo Inomoto, Yasuyuki Kuwaki, Zensaku Kozuka and Takamichi Iida

(Received October 15, 1990)

The e.m.f. of galvanic cells with the solid electrolyte ($\text{ZrO}_2(+\text{Y}_2\text{O}_3)$) was measured to determine the activity of zinc at the temperatures 839-988K in the two phase regions of zinc-tellurium alloys. The cells used were as follows:

Kanthal | Re | Zn, ZnO | $\text{ZrO}_2(+\text{Y}_2\text{O}_3)$ | ZnTe+Zn, ZnO | Re | Kanthal;

Kanthal | Re | ZnTe-Te, ZnO | $\text{ZrO}_2(+\text{Y}_2\text{O}_3)$ | air, Pt.

The e.m.f. method with fused salt electrolyte was also used for the alloy of ZnTe-Te.

The results were presented by the equations:

$\log a_{\text{Zn}} = 2.365 - 7419.4/T/K$ for ZnTe-Te and

$\log a_{\text{Zn}} = -0.012 + 9.408/T/K$ for ZnTe-Zn alloy.

The solubility limit of Zn-Te system at 873 K was determined, and the free energy of formation of ZnTe was derived from the data in this study. The result was compared with published ones.

1. 緒言

半導体化合物に関する状態図および熱力学的性質の研究はその物性のみならず結晶作製の立場からも非常

に重要であり、III-V化合物やII-VI化合物についてはかなりよく調べられている。

II-VI化合物のうち Zn-Te 系は電気的あるいは光学的特性が優れているために古くから関心がもたれ、蒸気圧測定¹⁻⁴⁾状態図の研究⁵⁻⁷⁾、溶融塩起電力法による活量測定^{8,9)}、それらの結果に基づいたデータ解析^{6,7,10)}が行われている。蒸気圧測定のデータは高温ではほぼ確立されており、いっぽう起電力法は相互溶解度の無視できる低い温度においてのみ用いられ、これらの中間の温度におけるデータが不足している。安定化ジルコニア固体電池起電力法はそのデータの不足している領域での測定に最適であり、試料中の成分の蒸気圧が高く測定中に組成が変化するおそれがあるとしても、本系のように2組領域(活量一定)が広いと蒸発防止のための装置上の工夫も特別に必要としない。

Sharma ら⁹⁾による従来の研究結果のまとめからも分かるように状態図の液相線に関してもかなりの不一致が見られる部分がある。

*大阪大学工学部材料開発工学科：吹田市山田丘2-1 〒565

**大阪大学大学院（現，新日本製鐵株，富津市）

***大阪大学学生（現，三洋電機株，守口市）

*Department of Materials Science and Processing, Faculty of Engineering, Osaka University, 2-1 Yamadaoka, Suita, Osaka 565, Japan :

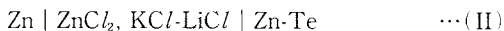
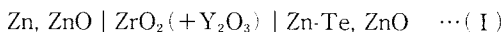
**Graduate Student of Osaka University, Present address : Nippon Steel Corp., Futtsu, Chiba 299-11, Japan.

***Student of Osaka University, Present address : Sanyo Electric Co. Ltd., Moriguchi, Osaka 570, Japan.

本研究は ZnTe-CdTe 擬 2 元系化合物固溶体中の Zn の活量を測定する目的の一部として企画されたもので、成分となる 2 元系の値を決めることを目的とする。ジルコニア固体電池起電力法を主な手法とし、状態図との関連をみるために平衡—急冷法により 873K の溶解度を調べ、起電力値の温度勾配の妥当性を確かめるために溶解塩起電力法も一部に用いた。

2. 実験原理および方法

次のような電池を構成する：



セルの起電力値 E を測定するといずれの場合もセル反応は $\text{Zn}=\text{Zn}$ であるから次の(1)式の関係からその温度における Zn の活量 a_{Zn} (基準はセル(I)では ZnO と共存する Zn, セル(II)では純粋な Zn) が求められる。

$$-2EF = RT \ln a_{\text{Zn}} \quad \cdots \cdots \cdots (1)$$

ただし F はファラデー定数, R はガス定数, T はセルの温度である。

2. 1 試料

99.9999% および 99.999% 純度の Zn と Te を所定の組成になるよう秤量しデッドスペースを小さくした状態の石英管に真空封入して 973K で 18ks 保持して Zn-ZnTe または Te-ZnTe の 2 相共存領域の合金を作製した。X 線ディフラクトメーターにより所定の試料ができていることを確かめ、これを粉末にして体積で約 1/5 の ZnO 粉末(試薬特級)を加えてめのう乳鉢で混合して固体電解質起電力法用の試料極とした。参照極の Zn, ZnO は上述の純度のものを粉末にして体積比で約 5 : 1 に混合して用いた。

溶解塩起電力法用の電極は次のようにして作製した。純化したアルゴン雰囲気下で石英管内の石英るつば(外径 5 mm, 内径 4 mm, 高さ 10mm)に純粋な Zn あるいは ZnTe (99.9999% 純度, 多結晶) と Te または Zn とを所定の組成になるように秤量したものを入れ, Zn あるいは Te を溶かし, アルミナ質絶縁管から先端をわずかに出してジルコニアセメントで固定したタングステン線をリード線として差し込んで冷却した。これらを参照極および試料極とした。

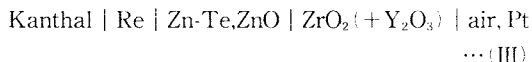
溶解塩電解質には試薬特級の LiCl (4.3g), KCl (5.2g), ZnCl_2 (0.5g) を混合して用いた。

固体電解質は市販品の 8 mol% の Y_2O_3 で安定化されたジルコニアで、外径 8 mm, 内径 5 mm, 長さ 50

mm または 300mm の一端閉管(るつば)である。

2. 2 実験方法

固体電解質を用いた起電力法については別報¹¹⁾で詳細にのべているのでここでは概要だけにとどめる。測定極の蒸気圧が高いことなどを考慮し、実験操作のやり易いように次のセルを構成する。



試料極のリードはカンタル線の先にレニウム線 5 mm 程度スポット溶接し、アルミナ質絶縁管、保護管に通し、レニウムの先端だけを出した状態でジルコニアセメントで固定して用いる。この保護管の外径は固体電解質の内径よりごくわずかに小さくして試料の上の部分の空間を小さくする役目をしている。この試料部分を真空引きした後清浄化したアルゴンを流入する。この操作を数回繰り返した後に昇温して、起電力を内部抵抗の大きいデジタルボルトメーターで測定する。空気・白金極の部分には小型の空気ポンプにより約 5 cm^3/s の流速で空気を送り込んでいる¹²⁾。Zn 側の組成の合金についてはセル I の起電力値が非常に小さくなることが予想される。したがってセルの組み方や実験操作による誤差が活量値などに大きな影響を与えるため、特に誤差を小さくするために参照極には Zn, ZnO を用い、リード線も両極に同じカンタル、レニウム線を用いている。また両極とも蒸気圧が高いので、試料を入れた固体電解質の上部は同じ径のアルミナ管をジルコニアセメントで接続し両極の分室化を図っている。

溶解塩起電力法用のセルの部分はつぎのようにになっている。内径 11mm, 外径 12mm, 高さ 100mm の透明石英るつばに上で述べた電極のはいった石英を入れて、その上から電解質の粉末を軽くタッピングする。これら全体を石英製の反応管内にセットして油回転ポンプ、拡散ポンプで真空中に引きながら 403K で 440ks 以上保持して脱水した後清浄化アルゴンガスを流入し、所定の温度に昇温して起電力を測定する。

Zn および Te の溶解度を調べるために内径 5 mm の石英管に ZnTe と Zn または Te とをモル比で 1 : 1 になるように秤量したものを真空封入し、873K で $1.2 \times 10^6 \text{s}$ 以上保持して平衡させたあと急冷し、EPMA 分析により Zn および Te の分析を行った。

3. 結果と考察

3. 1 固体電池起電力法による測定

セルIIIによって得られた $\text{Zn}_{0.25}\text{Te}_{0.75}$ 合金についての起電力と温度との関係を Fig. 1 に示す。この結果からセル I に相当する値を求めるために (-)Pt | Kanthal (+) の熱起電力 E_{Th} とセルIVの起電力値が必要である。

(-)Zn, ZnO | $\text{ZrO}_2(+\text{Y}_2\text{O}_3)$ | air, Pt ... (IV)
 E_{Th} としては Fig. 2 に示すような、

$E_{\text{Th}}/\text{mV} \pm 0.08 = -6.34 + 0.0137 T/\text{K}$ (800~1000 K) なる実測値が得られ、セルIVについては次式を得ている。 $E_{(\text{IV})}/\text{mV} \pm 0.9 = 1832.8 - 0.5874 T/\text{K}$ (767~1007K)¹³⁾。これらより得られた結果をセルIIで得られた $\text{Zn}_{0.1}\text{Te}_{0.9}$ の合金についての結果と合わせて Fig. 3 に示す。セルIIから得た結果で印の違いは異なった実験ランを表している。図から分かるように両方の実験方法によって得られた結果は一本の直線で表すことができ、回帰式として

$$E/\text{mV} \pm 1.8 = 735.8 - 0.2345 T/\text{K}$$

が得られた。誤差は三つのセルによる誤差を加算した。つぎにセル I を用いて $\text{Zn}_{0.8}\text{Te}_{0.2}$ の合金について得られた起電力と温度との関係を Fig. 4 に示す。起電力値は非常に小さいが、 E と T にはよい直線関係が成り立ち、 $E/\text{mV} \pm 0.018 = -0.933 + 0.0012 T/\text{K}$ で表される。これらの結果を(1)に代入すると活量の対数が Fig. 5 に示すように次のような温度の関数として得られた。

Te リッチ側では $\log a_{\text{Zn}} = 2.365 - 7419.4/T/\text{K}$

Zn リッチ側では $\log a_{\text{Zn}} = -0.012 + 9.408/T/\text{K}$

Zn 側である $\text{Zn}_{0.95}\text{Te}_{0.05}$ の組成においても溶融塩起電力法による測定を数回試みたが起電力値が 0 ± 1 mV の範囲内で上下するだけで有効なデータは得られなかった。

純粋な Zn の蒸気圧として Hultgren¹⁴⁾ の推奨値：
 $\log(P_{\text{Zn}}/P^\circ) = 5.3586 - 6281.3/T/\text{K}$ (ここで P° は標準圧力, 101.325kPa) を用いると上の活量値から

$\log(P_{\text{Zn}}/P^\circ) = 7.724 - 13700/T/\text{K}$ (Te リッチ側)

$\log(P_{\text{Zn}}/P^\circ) = 5.347 - 6272/T/\text{K}$ (Zn リッチ側)

が得られ、これらが測定温度範囲内での ZnTe に関する蒸気圧の下限と上限を表すことになる。

McAteer⁸⁾ および Zabdyr⁹⁾ はそれぞれ 628~691

K, 619~719K で $\text{Zn}(\text{s}) | \text{LiCl}-\text{KCl}-\text{ZnCl}_2 | \text{Te}(\text{s}) + \text{ZnTe}(\text{s})$ なるセルにより $E/\text{mV} = 611.0 - 0.0617 T/\text{K}$ と $E/\text{mV} = 609.5 - 0.057 T/\text{K}$ を得ている。両者は状態図で溶解度が無視できる温度範囲での測定であり、

$\text{Zn}(\text{s}) + \text{Te}(\text{s}) = \text{ZnTe}(\text{s})$ で表される ZnTe の生成自由エネルギー $-\Delta G (= -2 EF)$ が直接導かれる。その結

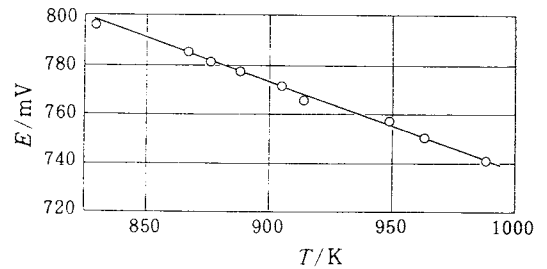


Fig. 1 Temperature dependence of the of cell (III) for $\text{Zn}_{0.25}\text{Te}_{0.75}$

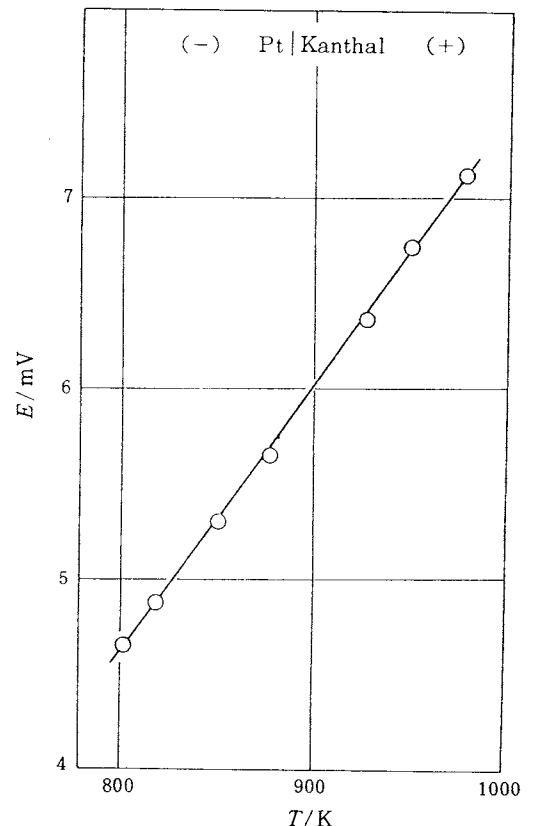


Fig. 2 Temperature dependence of the thermoelectric voltage; (-) Pt | Kanthal (+).

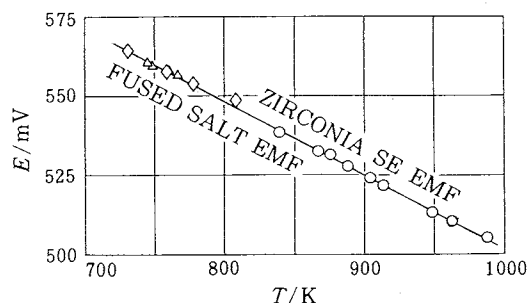


Fig. 3 Temperature dependence of the emf's of cell (II) for $\text{Zn}_{0.1}\text{Te}_{0.9}$ and of cell (I) derived from the results in Fig. 1.

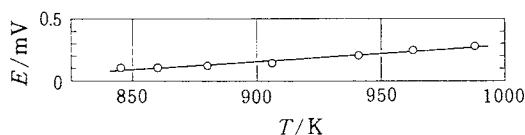


Fig. 4 Temperature dependence of the emf of cell (I) for $\text{Zn}_{0.8}\text{Te}_{0.2}$.

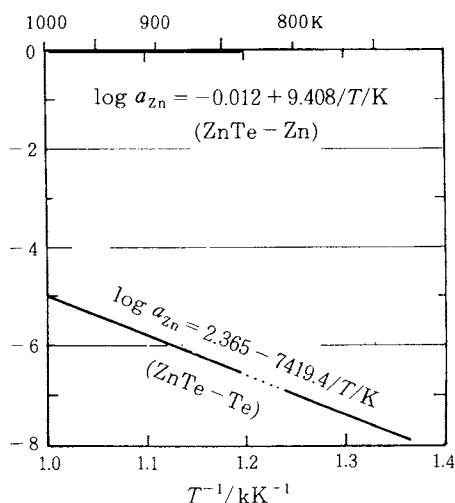


Fig. 5 Activity of zinc in the two phase regions of Zn-Te system.

果, 前者は $-117900 + 11.91 T/K$, 後者は $-117600 + 11.00 T/K \pm 290 \text{ J/mol}$ を与えている。本研究の測定温度はこれらより高く, 状態図のうえでの溶解度があり, 活量の基準は液体 Zn になっているのでこれらと直接比較することはできない。

$\text{Zn}(l) + \text{Te}(l) = \text{ZnTe}(s)$ の ΔG を 873K で求めることにする。 $\Delta G = -RT \ln ((a_{\text{ZnTe}})/(a_{\text{Zn}} \cdot a_{\text{Te}}))$ に

本研究結果で得られた $a_{\text{Zn}} = 7.34 \times 10^{-7}$ と $a_{\text{ZnTe}} = 1$ を用い, さらに 873K で平衡させ急冷した試料の EPMA 分析から Te 側では 95.7%Te (Zn 側では 99%Zn 以上) の値が得られているので, Te の活量はラウール則に従うと仮定して $a_{\text{Te}} = 0.957$ を採用すると $\Delta G/kJ = -102.8$ が得られた。比較のために純粋な Zn と Te の融解に伴う自由エネルギー変化を Hultgren のデータ集¹⁴⁾を用いて計算するとそれぞれ (7333–10.59 T/K), (17514–24.23 T/K) $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ となる。これらの値と Zabdyr の結果⁹⁾を用いると上の反応式に対して $-102.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ が得られ, 本研究による値と非常によく一致している。Scharma ら⁶⁾はこの反応式に対する推奨値として $\Delta G/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = -147400 + 53.62 T/K$ (600–1300K) を出している。これを用いると $-100.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ となり, 本研究の値より $2.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 大きい値となっている。最近になって入手した Nasar ら¹⁵⁾の溶融塩起電力法による ZnTe の 723–845K での ΔG は $-145110 + 48.41 T/K \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ で表される。これから起電力値を計算すると $E/\text{mV} = 751.8 - 0.2508 T/K$ となり, 750K で 3.8mV, 825K で 2.6mV だけ本研究結果より高い値を得ている。

4. 結 論

固体電池起電力法により Zn-Te 合金の 2 相共存領域 (Te+ZnTe および Zn+ZnTe) における Zn の活量を 839–988K で測定し, Te+ZnTe の領域では溶融塩起電力法による測定も行った。得られた結果はそれぞれ, $\log a_{\text{Zn}} = 2.365 - 7419.4/T/K$ (Te+ZnTe 側), $\log a_{\text{Zn}} = -0.012 + 9.408/T/K$ (Zn+ZnTe 側) で表される。873K の溶解度を求め, ZnTe の生成自由エネルギーを算出し, 従来の結果と比較した。

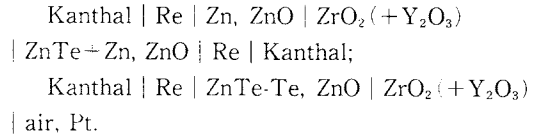
文 献

- 1) P. Goldfinger and M. Jeunehomme, *Trans. Faraday Soc.* **59**, 2851 (1963).
- 2) R. A. Reynolds, D. G. Stroud and D. A. Stevenson, *J. Electrochem. Soc.* **114**, 1281 (1967).
- 3) R. F. Brebrick, *J. Electrochem. Soc.* **116**, 1274 (1969).
- 4) R. F. Brebrick, *J. Electrochem. Soc.* **118**, 2014 (1971).
- 5) J. Steininger, A. J. Strauss and R. F. Brebrick, *J. Electrochem. Soc.* **117**, 1305 (1970).
- 6) R. C. Sharma and Y. A. Chang, *J. Cryst. Growth*.

- 88, 193 (1988).
- 7) A. S. Jördan, *Met. Trans.* **1**, 239 (1970).
- 8) J. H. McAteer and H. Seltz, *J. Amer. Chem. Soc.* **58**, 2081 (1936).
- 9) L. A. Zabdyr, *J. Electrochem. Soc.* **131**, 2157 (1984).
- 10) A. S. Jordan and R. R. Zupp, *J. Electrochem. Soc.* **116**, 1264 (1969).
- 11) たとえば Iwao Katayama, Tetsuya Nakai, Takeo Inomoto and Zensaku Kozuka, *Mater. Trans. Jpn. Inst. Met.* **30**, 354 (1989).
- 12) 片山 巖, 小山栄喜雄, 幸塚善作, 日本鋳業会誌 **92**, 555 (1976).
- 13) Iwao Katayama, Atsuro Iseda, Nobumasa Kemori and Zensaku Kozuka, *Trans. Jpn. Inst. Met.* **23**, 556 (1982).
- 14) R. Hultgren, P. D. Desai, D. T. Hawkins, M. Gleiser, K. K. Kelley and D. D. Wagman ed., "Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements" Amer. Soc. for Metals, Ohio (1973).
- 15) A. Nasar and M. Shamsuddin, *J. Less-Comm. Met.* **161**, 93 (1990).

要 旨

Zn-Te 系の 2 相共存領域の合金の 839-988K における Zn の活量を求めるために、ジルコニア固体電解質を用いたガルвани電池の起電力を測定した。用いたセルは次のとおりである。



ZnTe-Te 合金については熔融塩起電力法も用いた。

結果は次の式で表される：

$$\text{ZnTe-Te 合金} : \log a_{\text{Zn}} = 2.365 - 7419.4/T/K,$$

$$\text{ZnTe-Zn 合金} : \log a_{\text{Zn}} = -0.012 + 9.408/T/K.$$

873K における Zn-Te 系の溶解度を決定し、上の結果を用いて ZnTe の生成自由エネルギーを算出し、従来の結果と比較した。