

Li-Fe-C-O多元系化学ポテンシャル図の構築： 熔融炭酸塩と金属との反応への応用

横川 晴美*, 酒井 夏子, 川田 達也, 土器屋正之, 加藤 茂実†, 太田健一郎†

Construction of Chemical Potential Diagrams for the Multicomponent System : Li-Fe-C-O. Application to Reactions between Molten Carbonates and Metals

Harumi YOKOKAWA*, Natsuko SAKAI, Tatsuya KAWADA, Masayuki DOKIYA
Shigemi KATO† and Ken-ichiro OTA†

Received June 20, 1989 ; Accepted July 14, 1989

1. はじめに

熔融炭酸塩型燃料電池に用いられている材料の相平衡関係、材料間の反応性等の化学的挙動を把握するために、種々の熱力学的考察が行われてきた。特に重要なものとして

- (1) 多元系炭酸塩の状態図計算¹⁾
- (2) 電位- pO_2 線図の構築とその応用²⁾
- (3) A-C-O (A=アルカリ金属)系の化学ポテンシャル図の構築と応用³⁾
- (4) 熔融炭酸塩中への電極材料の溶解挙動の測定とその熱力学的考察⁴⁾
- (5) 熔融炭酸塩とステンレス鋼等の金属材料との反応性に関する化学平衡計算^{5,6)}
- (6) 燃料ガスからのカーボンデポジット等に関する化学平衡計算¹⁾

を挙げることができよう。

本報告は、熔融炭酸塩と金属との反応性を多元系の化学ポテンシャル図を用いて考察することを目的としている。この研究の背景として、化学平衡計算と化学ポテンシャル図の利用法についての次のような考えを踏まえている。

- (1) 化学平衡計算の長所と短所^{7,8)}

Hsuら^{5,6)}が行っているように、熔融炭酸塩と金属

材料との反応性を理解するためには、Erikssonが開発したSOLGASMIX^{9,10)}プログラム等を利用して化学平衡計算するのが有効である。関与する元素数が多いので、出発原料のモル数を指定して必要とされる条件下での平衡組成を求めることができるためである

このような化学平衡計算は、個々の出発原料量・温度・圧力に対してそれぞれ計算結果が得られるため、反応の全般的な性質を知るためには、一連の計算を行って、その結果をなんらかの変数を用いて図示するのが有効になる。事実、HsuらはSOLGASMIXの計算結果を $\log P(O_2)$ vs. $\log P(CO_2)$ 平面上にプロットして考察を行っている。しかしながら、このプロットは、M-A-C-O (M=Fe, Co, Ni; A=Li, Na)系の相平衡を図示しているために、 $P(O_2)$ と $P(CO_2)$ で指定される領域で安定な化合物が複数あり、全体的な状況を把握するには複雑すぎる欠点がある。

- (2) 化学ポテンシャル図の反応解析への応用¹¹⁻¹³⁾

化学ポテンシャル図は各化合物毎にその安定域が示されるとともに、局所平衡的にその化合物がどのような化合物と熱力学的に安定に接する(共存する)かが示される。このため、拡散過程が重要な反応系では、拡散の駆動力となる化学ポテンシャルの勾配にそって、中間生成物等が現れるため、化学ポテンシャルを変数として安定域を表示する化学ポテンシャル図が有効となる。但し、2つの化学ポテンシャルを変数としてプロットする場合、3元系では各化合物が平面上の多角形として表されるが、4元系以上になるとどのように相平衡関係を表現するかが問題となる。

最近化学ポテンシャル図の一般的構築法と多元系への拡張が横川ら¹⁴⁻¹⁶⁾によって行われてきたので、本研究では、熔融塩と金属との反応の代表例であるLi-Fe-C-O系の化学ポテンシャル図の構築とその熱力学的意味を明らかにする。2. では金属-炭素-酸素系の化学ポテンシャル図を、3. ではLi-Fe-Oの金属-金属-酸素系の化学ポテンシャル図を示し、4. ではLi-Fe-C-O系の化学ポテンシャル図を構築するための条件

化学技術研究所材料化学部エネルギー材料課 (〒305 つくば市東1-1 National Chemical Laboratory for Industry, Tsukuba Research Center, Ibaraki 305 Japan)

† 横浜国立大学工学部物質工学科エネルギー工学教室 (〒240 横浜市保土ヶ谷区常盤台156 Department of Energy Engineering, Yokohama National University, 156, Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama 240 Japan)

Keywords : Chemical Potential Diagram, Molten Carbonate, Metal, Corrosion, Reaction

Table 1 Thermodynamic Properties of compounds used in the present study: Enthalpy of formation, Gibbs energy of formation and entropy at 298 K are given together with estimated coefficients of the heat capacity equation: $C_p/J\ K^{-1}\ mol^{-1} = a + 10^{-3}\cdot b\ T/K + 10^5\cdot c\ (T/K)^{-2} + 10^{-6}\cdot d\ (T/K)^2$.

substance	state	$\Delta_f H^\circ$ kJ/mol	$\Delta_f G^\circ$ kJ/mol	S° J/K·mol	a	b	c	d	$T(\text{limit})$ K	ref
$Li_2Fe_2O_4$	c	-1500.4	-1389.0	150.62	160.79	103.26	-29.0		1891(mp)	17, 22
$LiFe_5O_8$	c	-2428.4	-2207.4	244.34	310.60	88.61	-52.84		2500	5, 18, Est.*
Li_5FeO_4	c	-1970.0	-1837.0	137.63	198.03	109.77	-38.98	-22.18	1410(mp)	19, 20, 22
	l			306.						
$Li_2Fe_3O_5$	c	-1796.3	-1665.5	184.0	221.94	67.43	-33.97	-8.87	2500	5, 18, Est.*

*¹⁾ Since the present values for $Li_2Fe_2O_4$ and Li_5FeO_4 are different from those of refs. (5) and (18), their estimates for $LiFe_5O_8$ and $Li_2Fe_3O_5$ were modified so as to maintain the consistency.

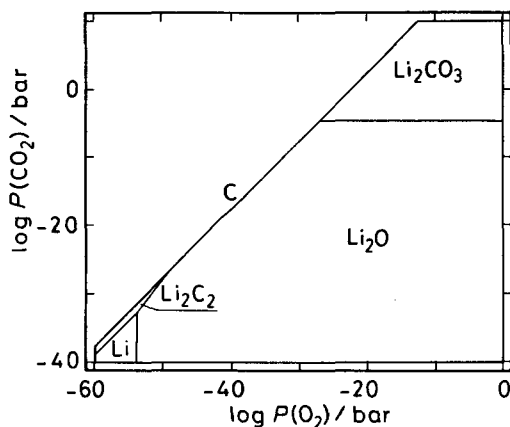


Fig. 1 Chemical potential diagram for Li-C-O system at 923 K.

等を検討し、溶融塩と金属との反応性の観点から重要と考えられるいくつかの図を示す。本研究で化学ポテンシャル図を構築するために用いた熱力学データを Table 1 に示す。主要な化合物については「熱力学データベース MALT」の値¹⁷⁾を採用し、その他は Lindemer¹⁸⁾の評価値を中心に文献値^{19, 20)}より定めた (Table 1 参照)。本報告では主に化学ポテンシャル図の構築法と化学熱力学的意味に重点をおくことにする。

2. Li-C-O系、Fe-C-O系の化学ポテンシャル図

最近、水崎³⁾は電位- pO_2 -線図を熱力学的に検討するとともに、A-C-O系の化学ポテンシャル図の座標のとり方とその意味について詳細に検討している。横川⁴⁾が開発した化学ポテンシャル図構築法を用いると水崎³⁾が検討した種々の化学ポテンシャル図を容易に作図することができる。本研究では、Hsu^{5, 6)}らと比較するのに便利な $\log P(O_2)$ vs. $\log P(CO_2)$ プロットを作図した。Fig. 1と 2に Li-C-O系と Fe-C-O系の化学ポテンシャル図を示す。温度は 923 K を選んだ。

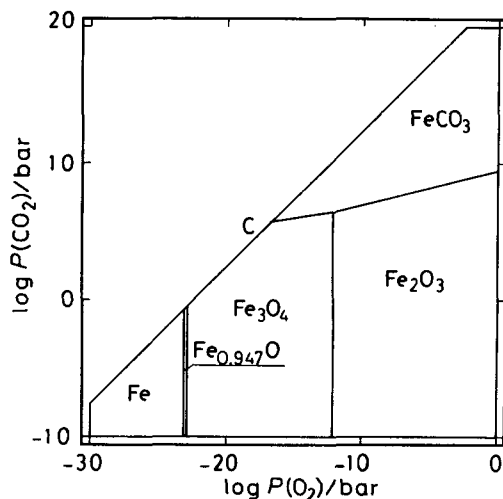
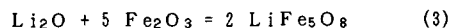
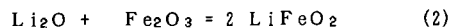
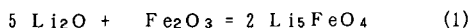


Fig. 2 Chemical potential diagram for Fe-C-O system at 923 K.

3. Li-Fe-O系の化学ポテンシャル図

金属-金属-酸素系の化学ポテンシャル図はあまり構築されてこなかったが、横川⁴⁾は $\log P(O_2)$ の他に $\log a(M1)/a(M2)$ のように 2つの金属の化学ポテンシャルの差を座標に選ぶことによって (1) 2元酸化物系の酸化還元反応、(2) 金属間化合物間の平衡、(3) 複合酸化物が関与する酸化還元反応、分解反応、不均化反応等が合理的に表示できることを明らかにした。本研究においても同じプロットを採用する。

Fig. 3に Li-Fe-O系の化学ポテンシャル図を示す。Li-Fe-O系の複合酸化物として Li_5FeO_4 、 $LiFeO_2$ 、 $LiFe_5O_8$ 及び $Li_2Fe_3O_5$ が報告されている。前3者は次のように



鉄の3価の複合酸化物であるが、 $Li_2Fe_3O_5$ の鉄の原子価は2価と3価の両方をとる。

Fig. 3で表されている相平衡は次の通りである。

- (1) Fe-O 2 元系での平衡関係は図の上部に垂直な線 (P(O₂)一定) で示されている。
- (2) 他方、Li-O 2 元系の相平衡は図下部に同様に示されている。
- (3) Li-Fe-O 系の複合酸化物のうち、Feが3価をとる Li₅FeO₄、LiFeO₂ および LiFe₅O₈ の安定域は Fe₂O₃ と Li₂O の間に並列に表されている。その勾配は -1/2 となっている。各相の縦軸方向の幅は、相対的安定性を示し、組成-ギブズエネルギー線図に表される勾配の変化幅に対応している。すなわち、不均化反応が生じないまでも不均化反応のギブズエネルギー変化が負に近いと、幅は小さくなり、逆に相対的に安定なものほど幅は広がる。
- (4) Li₂Fe₃O₅ の安定域は Fe、Fe₃O₄ と LiFeO₂ の間にあるので、鉄の原子価数から見ると妥当な酸素分圧領域に表れているといえることができる。

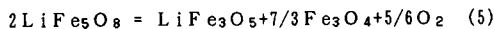
以上が Li-Fe-O 系の化学ポテンシャル図の概要である。更に複合酸化物と Fe-O 系の各相との相関係を見たいためには、それぞれの相のギブズエネルギーの確定度が良いことが必要であるが、残念ながら、今回採用しているデータの中には推算値も含んでいる。このため、以下ではギブズエネルギーがある程度不確定幅を持つことを前提として、ギブズエネルギーの値がある程度変わったときにどのように化学ポテンシャル図中の安定域および他の相との相平衡関係が変わるかもあわせて考察する。

(1) LiFe₅O₈ の還元分解反応について

Fig. 3 では LiFe₅O₈ の安定域の還元側は、Fe₃O₄、LiFeO₂ とで限られている。このことは、LiFe₅O₈ が次のように還元分解することを示している。



但し、LiFe₅O₈ の安定性あるいは Li₂Fe₃O₅ の安定性が高くと仮定した場合には、図中の LiFe₅O₈ と Li₂Fe₃O₅ の安定域が接する可能性が出てくる(どちらの化合物の熱力学関数も推算値であることに注意)。実際に Hsu らは Li₂Fe₃O₅ のギブズエネルギー推算値をより負に設定しているので、かれらの計算結果はこのような状態に対応している。この場合、LiFe₅O₈ の還元反応は次式で与えられる。



(2) Li 酸化物存在下での Fe の酸化反応について

923 K では Fe_{0.947}O が安定に存在するので、Fe が酸化される時には、Fe_{0.947}O、Fe₃O₄、Fe₂O₃ が生成されるであろう。

Li 酸化物が存在すると、Li₂Fe₃O₅、LiFeO₂、LiFe₅O₈、Li₅FeO₄ が生成可能であるが、Fig. 3 を

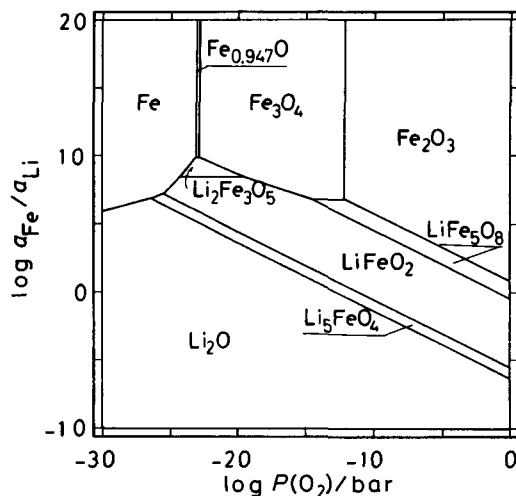


Fig. 3 Chemical potential diagram for Li-Fe-O system at 923 K.

見ると、Li₂Fe₃O₅、LiFeO₂、Li₅FeO₄ 相が鉄金属と接する内部の酸化物皮膜になりえることがわかる。特に注目すべきことは LiFeO₂ と Li₅FeO₄ がともに鉄の3価の複合酸化物である点である。通常鉄は種々の原子価を取り得るので、鉄金属と接する最深部の皮膜には原子価数の小さい化合物が形成されると考えるのが妥当と思われる。ところが、Li-Fe-O 系では鉄の3価の複合酸化物の安定性が高いために、直接鉄金属と接することができるようになるという興味深い現象を示す。

4. Li-Fe-C-O 系の化学ポテンシャル図

3 元系の化学ポテンシャル図では、各化合物の安定域が 2 次元平面内の多角形として表された。4 元系で各化合物の安定域を示すためには、3 次元の化学ポテンシャル座標を用意すれば、3 次元空間内での多面体として表されることになる。但し、この場合ひとつひとつの化合物がそれぞれ多面体を構成するために、相互の関係を幾何学的に見やすく表示するためには困難が伴う。1 例として、Fig. 4 に 923 K における 3 次元化学ポテンシャル空間図を示す。座標は、log P(O₂)、log P(CO₂)、log a(Fe)/a(Li) を選んだ。Figs. 1 ~ 3 は 3 次元化学ポテンシャル空間図の 3 つの断面に相当している(但し、Fig. 4 では FeCO₃ は含まれていない)。Li-Fe-C-O 系には 4 元化合物はないので、3 つの化学ポテンシャル図で表されている各化合物が、3 次元空間内でのどのような平衡関係を持つのかを示すのが Fig. 4 の要点となる。図はなるべく複合酸化物の相関係が分かりやすいように表示した。この表示法では、炭素は平面で表されるのでハーフトーンで示し、他の化合物は多面体とな

る。Fig. 4 は Li_2CO_3 の多面体を切り取ってから眺めた図になっている。したがって、Fig. 4 で実線で示されているのは主に Li_2CO_3 と隣接する化合物であり、破線で表されている $\text{Fe}_{0.947}\text{O}$ は Li_2CO_3 とは熱力学的に安定な界面を持たないことを示している。このように有益な情報が Fig. 4 に含まれているとはいえ、それでも全体的に見にくいと言わざるを得ないであろう。したがって $\text{Li}-\text{Fe}-\text{C}-\text{O}$ 系の相平衡を視覚的に明らかにするには空間の任意の断面図あるいは投影図が必要となる。

4.1 溶融塩中での平衡

溶融炭酸リチウム中での Fe と Li の挙動を調べるために、 $a(\text{Li}_2\text{CO}_3)=1$ の条件を常に課して計算を行うと、Fig. 5 のような化学ポテンシャル図が構築できる。座標としては、 $\log P(\text{O}_2)$ と $\log P(\text{CO}_2)$ を選んだ。

$a(\text{Li}_2\text{CO}_3)=1$ としているので、



$$\Delta_r G^\circ / 2.303RT$$

$$= \log a(\text{Li}_2\text{O}) + \log P(\text{CO}_2) \quad (7)$$

の関係によって $P(\text{CO}_2)$ は Li_2O の活量 $a(\text{Li}_2\text{O})$ と関係付けられる。このため、 $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Li}_2\text{O}$ 擬2元系の相平衡関係は水平線 (Li_2O の等活量線) によって特徴付けられる。

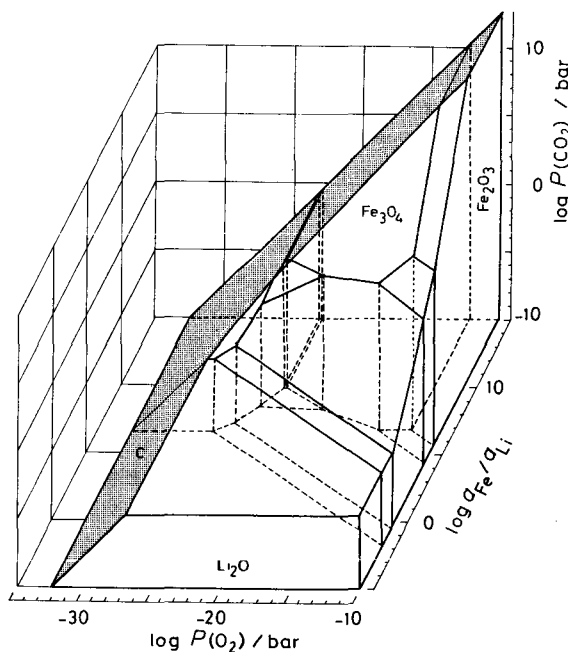


Fig. 4 Schematic schetch for three dimensional chemical potential diagram for $\text{Li}-\text{Fe}-\text{C}-\text{O}$ system.

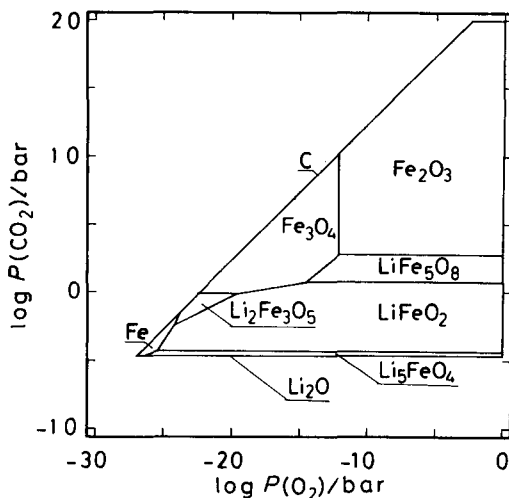


Fig. 5 Chemical potential diagram for $\text{Li}-\text{Fe}-\text{C}-\text{O}$ system for $a(\text{Li}_2\text{CO}_3)=1$ at 923 K.

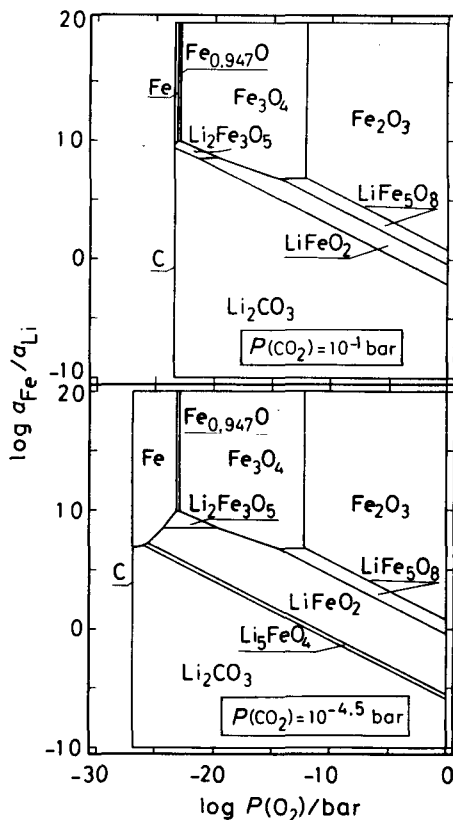
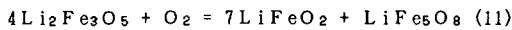
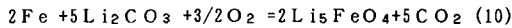
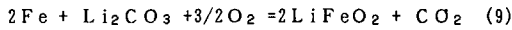
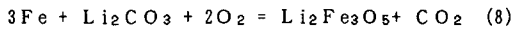


Fig. 6 Chemical potential diagram for $\text{Li}-\text{Fe}-\text{C}-\text{O}$ system for the case of (a) $\log P(\text{CO}_2)/\text{bar} = -1$ and (b) $\log P(\text{CO}_2)/\text{bar} = -4.5$

熔融炭酸塩中での鉄金属の安定域は Li_2CO_3 の安定域の中で最も還元雰囲気側に見いだされる。 Li_2O 成分がないときには、Feは酸化されて Fe_3O_4 を生成する。 Li_2O 成分が存在すると、 $\text{Li}_2\text{Fe}_3\text{O}_5$ 、 LiFeO_2 、 Li_5FeO_4 が生成可能である。このうち $\text{Li}_2\text{Fe}_3\text{O}_5$ は酸素分圧が高くなると、 LiFe_5O_8 あるいは LiFeO_2 になる。以上の複合酸化物の生成反応を式で表すと次のようになる。



熔融炭酸塩中での鉄の反応は、上式で示されているように Li_2CO_3 の分解反応と一緒に起きる。このため二酸化炭素分圧が酸素分圧とともに重要な指標となっている。

4. 2 等二酸化炭素分圧断面図

前節では Li_2CO_3 の活量を1としたが、ここでは二酸化炭素が一定の場合を考察する。Fig. 6に $\text{P}(\text{CO}_2)$ vs. $\log a(\text{Fe})/a(\text{Li})$ を選び、 $\text{Li}-\text{Fe}-\text{O}$ 系の化学ポテンシャル図が CO_2 の導入とともにどのように変わっていくかを比較できるようにした。

5. 考察

5. 1 他の図式表現との比較

Hsu らは SOLGASMIX-PV¹⁰⁾ プログラムを用いて熔融塩と金属との反応を、化学平衡計算によって考察し、その結果を $\log \text{P}(\text{CO}_2)$ vs. $\log \text{P}(\text{O}_2)$ 平面上にプロットしている。このようなギブズエネルギー最小化法を用いた化学平衡計算技法の発展は著しく、パーソナルコンピュータを用いても問題なく利用できるようになってきた。このため、熔融炭酸塩と金属並びに金属酸化物との反応の解析には、今後強力な検討手法としてひろく利用されていくものと思われる。本研究で考察したように、化学ポテンシャルを変数として化学平衡を整理すると理解しやすくなるので、一連の化学平衡計算結果を種々の化学ポテンシャルを活用して図式表現していくことが肝要であろう。この意味で、化学平衡計算結果には、化学ポテンシャルを常に併記しておくことが有益であろう。

Fig. 4で示されているような3次元空間に相平衡を図示することは既にGigginsとPettit¹²⁾によって $\text{Ni}-\text{Cr}-\text{O}-\text{S}$ 系に対して行われている。但し、この方法があまり普及しなかったのは、作図が複雑であること、図から定量的値を読み取ることが難しいことがあったためと思われる。本研究で用いた化学ポテンシャル図構築法を用いると3次元図は今のところ自動的にはできないが、任意の断面図、プロットの切り出しが自動的にできるの

で今後活用されることが望まれる。

5. 2 今後の課題

(1) 他の系への拡張

熔融炭酸塩と合金の反応性を化学熱力学的に考察するには、更に炭酸塩としては K_2CO_3 、 Na_2CO_3 を、金属としては Ni 、 Cr を入れた系の化学ポテンシャル図を構築する必要がある。

更に実用的にはこれらの化合物の混合物を取り扱う必要がある。元素数が多くなると、化学平衡計算の方が扱いやすくなるが、多元系でも熔融塩浴中のように一部の化学ポテンシャルがほぼ一定になっているような状況には本研究で行ったような化学ポテンシャル図のアプローチも有効になると思われる。

(2) 熔融塩中への溶解現象の考慮

熔融塩中での金属の酸化反応を理解するためには、本報告で取り扱ったような複合酸化物間の局所平衡を明らかにするとともに、反応に伴う物質移動がどのように起こるかも重要な研究課題となる。このため熔融塩中への金属・金属酸化物の溶解挙動が重要となる。金属酸化物中のイオンの拡散より熔融塩中のイオンの拡散が速いためである。この状況は水溶液中での挙動と良く似ているので、本化学ポテンシャル図と水溶液用の Pourbaix 線図と比較するのが興味深い。Pourbaix 線図の最大の特徴は固相ばかりでなく、水溶液化学種、気相種まで考慮に入れた平衡を取り扱っていることである。従って、熔融塩系でも、熔融塩溶存化学種を考慮に入れる必要がある。

このような観点からすると、Ramasubramanian²¹⁾ が構築した熔融アルカリ硝酸塩中の鉄の電位- pO_2 線図は興味深い。彼は、水溶液中の線図と同様に、 $\text{Fe}-\text{O}$ 間の平衡と溶存種 Fe^{2+} との関係を図示している。但し、本研究で取り扱ったような、アルカリ金属の複合酸化物の効果は考慮に入れていない。

以上のことより、溶存種を入れた化学ポテンシャル図の構築が望まれる。

6. まとめ

熔融塩と金属との反応の化学熱力学的特徴を明らかにするために化学ポテンシャル図を構築した。4元系なので平衡関係を平面に図示するには化学ポテンシャルをひとつ固定する必要があるため、その固定の仕方によって種々の化学ポテンシャル図が構築できることがわかった。これらの図を、化学的プロセスがどのような状況で起こっているかによって、現実にかかる現象と対応付けることはできる。例えば、熔融塩中で起こる現象ならば、熔融塩の活量を一定にして求めた図を用いれば良いことが明らかになった。更にこの化学ポテンシャル図を熔融

塩系で活用して行くためには、溶存種を取り込む必要があることが示唆された。

文献

- 1) C. W. Bale, A. D. Pelton and J. Melacon, "Calculation of Thermodynamic Equilibria in the Carbonate Fuel Cell," August 31, 1981, project CDT p 501.
- 2) 仁科辰夫、内田勇、電気化学、56, 111 (1988).
- 3) 水崎純一郎、浜野日出人、田川博章、電気化学、57 237 (1989).
- 4) 太田健一郎、防食技術、37, 159 (1988).
- 5) H. S. Hsu, J. H. DeVan, and M. Howell, J. Electrochem. Soc., 134, 3038 (1987).
- 6) H. S. Hsu and J. H. DeVan, J. Electrochem. Soc., 133, 2078 (1986).
- 7) W. R. Smith, Ind. Eng. Chem. Fundam., 19, 1 (1989).
- 8) W. R. Smith and R. W. Missen, "Chemical Reaction Equilibrium Analysis: Theory and Algorithms," John Wiley and Sons, New York, (1982).
- 9) G. Eriksson, Chemica Scripta, 8, 100 (1975).
- 10) T. M. Besmann, "SOLGASMIX-PV, A Computer Program to Calculate Equilibrium Relationships in Complex Chemical Systems," ORNL/TM-5775 (April 1977).
- 11) M. Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions," Pergamon, (1966).
- 12) C. S. Giggins and F. S. Pettit, Oxid. Metals, 14, 363 (1980).
- 13) N. Birks and G. H. Meier, 西田恵三、成田敏夫共訳 「金属の高温酸化入門」、丸善, 1988
- 14) 横川晴美、川田達也、土器屋正之、電気化学、56, 751 (1988).
- 15) H. Yokokawa, T. Kawada, and M. Dokiya, to be published in J. Am. Ceram. Soc.
- 16) H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada, and M. Dokiya, submitted to J. Electrochem. Soc.
- 17) 日本熱測定学会、熱力学データベースMALT、科学技術社、(1987).
- 18) T. B. Lindemer, T. M. Besmann, and C. E. Johnson, J. Nucl. Mater., 100, 178(1981).
- 19) N. A. Godshall, I. D. Raistrick, and R. A. Huggins, Mat. Res. Bull., 15, 561 (1980).
- 20) H. Takeshita, T. Ohmichi, S. Nasu, H. Watanabe, T. Sasayama, A. Maeda, M. Miyake and T. Sano, J. Nucl. Mater., 78, 281 (1978).
- 21) N. Ramasubramanian, "Equilibrium Diagrams: Localized Corrosion," ed. by R. P. Frankenthal and J. Kruger, The Electrochemical Society, Inc., Pennington, p215(1984).
- 22) D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, R. H. Schumm, I. Halow, S. M. Bailey, K. L. Churney, and R. L. Nuttal, "The NBS table of chemical thermodynamic properties," J. Phys. Chem. Ref. Data 11, Supplement No. 2, (1982).

abstract

The chemical potential diagrams for the Li-Fe-C-O system have been constructed to clarify the phase relations between molten lithium carbonate and iron metal. The three dimensional chemical potential diagram can be constructed using $\log P(O_2)$, $\log P(CO_2)$ and $\log a(Li)/a(Fe)$ as coordinates. Since each compound can be represented in terms of polyhedrons in this plot, details of phase relations are not given in a visually understandable manner. In order to clarify the thermodynamic features of reaction of metals in molten salts, a diagram obtained under an iso-activity condition of $a(Li_2CO_3)=1$ is appropriate. To see an effect of the presence of salts on oxidation of metals, a $\log a(Fe)/a(Li)$ vs. $\log P(O_2)$ plot is appropriate; this diagram makes it possible to compare phase equilibria at a selected partial pressure of CO_2 in Li-Fe-C-O system directly with those in Fe-O and Li-Fe-O systems.