

多元系電気化学ポテンシャル線図の構築と L_aC_oO₃系複合酸化物の水溶液中での安定性への応用

横川 晴美*, 酒井 夏子, 川田 達也, 土器屋正之

Construction of Electrochemical Potential Diagrams for Multicomponent Systems: Applications to Stability of L_aC_oO₃-Based Double Oxides in Aqueous Solutions

Harumi YOKOKAWA*, Natsuko SAKAI, Tatsuya KAWADA and Masayuki DOKIYA

Received June 28, 1989 ; Accepted December 15, 1989

1. はじめに

金属とその化合物の水溶液中での安定性を電位-pH平面上に表示するPourbaix線図は、水溶液内の平衡が関与する種々の分野（金属の腐食防食、湿式精錬、廃水処理、分析等）で利用され、¹⁻¹⁷⁾最近では、(1)より高温での線図の構築、(2)濃厚溶液への拡張、(3)多元系への拡張に関する研究が進められている。

特に、多元系への拡張は材料化学的観点からみると重要であるため、計算機を利用したPourbaix線図構築法の研究においても多元系の電位-pH図を作図する努力がはらわれてきた。ただし、M₁-M₂-H₂O (M₁, M₂=金属)系の研究はなく、最近のCubicciotti¹⁵⁾によるFe-Cu-H₂O系電位-pH図の構築が目玉される程度である。

このようにM₁-M₂-H₂O系への適用が少ないのは、次のような作図技法上の問題があるためと思われる。多元系の電気化学ポテンシャル図を得るためには、電位、pHの他に座標となる化学ポテンシャルを更に用意する必要があるので（例えば電気化学便覧第4版図4.40参照¹⁾）。多元系ほど相平衡関係は複雑で作図に必要な計算も膨大になるため実質的には計算機自動作図法を用いることになるが、今までに提案されている作図法ではM₁-M₂-H₂O系へ適用するには不向きな側面をもっていた。このため合金・複合酸化物を含む系での電気化学ポテンシャル図の構築があまり行われなかったと考えられる。

我々は、化学ポテンシャル図の簡便で融通性の大きな構築法を提案し、金属-酸素-イオン系¹⁸⁾、金属-金属-酸素系^{19,20)}、金属-金属-炭素-酸素系²¹⁾等の高温における図の構築に利用してきた。Pourbaix線図も基本的には化学ポテンシャル図と位置づけることができ

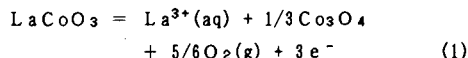
るので、金属-H₂O系、金属-非金属-H₂O系の水溶液系にも高温での化学ポテンシャル図法を適用し、従来する方法と比較検討した。²²⁾この高温用図法では、現在の段階では、溶液を直接取り扱うことができないので各構成溶存化学種に重点を置いた取扱を行うことになる。このため厳密にはPourbaix線図を再現できないが、熱力学的にはほぼ同等の情報が得られることが明らかになった。また、本来が高温用のプログラムであるので、水溶液中でのイオンを含めた平衡を扱う電気化学ポテンシャル図とドライな状態での化学ポテンシャル図を関連付けることができることが明らかになった。更に、従来法では不十分にしか取り扱えない合金・複合酸化物系の水溶液中の相平衡がこの方法で取り扱うことが可能であることが示唆された。

本報告では、(1)この方法をM₁-M₂-H₂O系に適用し、複合酸化物の水溶液中での相平衡を表す電気化学ポテンシャル図を構築すること、及び(2)固体中での金属イオンの拡散がきわめて遅い室温付近での平衡問題をどのように取り扱えば現実の複合酸化物の水溶液中での安定性にたいする熱力学的知見が得られるかを考察することを目的としている。例としてペロブスカイト型複合酸化物の中では酸素電極として良く研究されているLaCoO₃を選んでその安定性を考察する。なお熱力学データとしては、「熱力学データベースMALT」²³⁾、NBS化学熱力学表等^{24,25)}を用い、複合酸化物の値は既に評価したものを¹⁹⁾Table 1にこれらの値を示す。

2. 計算法の概要

計算法の詳細は既に報告してあるので、^{18,22)}ここでは後に複合酸化物の溶解過程を考察するときに必要な水溶液化学種の取扱を述べる。

通常の化学ポテンシャル図構築法では、反応式を基本としている。例えばペロブスカイトL_aC_oO₃の溶解反応として



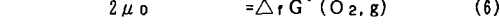
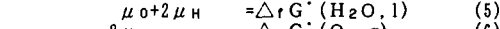
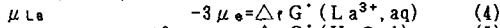
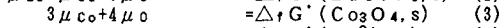
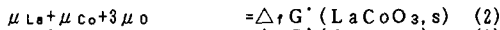
を考えれば、反応のギブズエネルギー変化から溶解反応

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.

Keywords: Electrochemical potential diagram, Perovskite oxides, aqueous solutions lanthanum cobaltite

が起こる条件（酸素分圧、電位など）を特徴付けることができる。

反応式を基にして導出するような熱力学的情報を、反応式を立てずに計算機上で取扱易い方法で求めるのが本法の特色である。すなわち、反応式を立てる代わりにある化学種の集合の中から決められた数の化学種を選び、各化学種の生成ギブズエネルギーを用いて各元素の化学ポテンシャルを決めるための行列式をたて、その解より図の座標値（電位、pH等）を求めるものである。(1)式に対応する化学種の組合せを考えると次のようになる。La-Co-O-H-e⁻系に希薄水溶液近似を採用すれば、H₂O(l)の活量は1となる。今、酸素ガスO₂(g)が1気圧であるとする。更に、(1)式に対応するLaCoO₃(s)、Co₃O₄(s)、La³⁺(aq)を選ぶと次のように元素の化学ポテンシャルが関与する式が5つそろえることになる。



未知数が μ_{La} 、 μ_{Co} 、 μ_O 、 μ_H 、 μ_{e^-} の5つであるから、次のように行列式を書くことができる。

$$\begin{bmatrix} 1 & 1 & 3 & 0 & 0 \\ 0 & 3 & 4 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & -3 \\ 0 & 0 & 1 & 2 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mu_{La} \\ \mu_{Co} \\ \mu_O \\ \mu_H \\ \mu_{e^-} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \Delta_f G^\circ(\text{LaCoO}_3, s) \\ \Delta_f G^\circ(\text{Co}_3\text{O}_4, s) \\ \Delta_f G^\circ(\text{La}^{3+}, \text{aq}) \\ \Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}, l) \\ \Delta_f G^\circ(\text{O}_2, g) \end{bmatrix} \quad (7)$$

この行列式を解けば、元素の化学ポテンシャル値が決まる。Pourbaix線図の座標値としては

$$pH = -\log [H^+] = \{\mu(H^+) - \mu(H^+)^0\} / 2.303RT \quad (8)$$

$$pE = -\mu_{e^-} / 2.303RT \quad (9)$$

を得る。ここでは電位($E_H = -\mu_{e^-}/F$; F :ファラデー定数)の代わりに(9)式で与えられる pE を用いる。⁹⁾ また、

$$\mu(H^+) = \{\mu_H - \mu_{e^-}\}$$

の関係がある。水溶液化学種を取り扱う場合、電荷をもつ化学種の熱力学的標準状態を指定する必要があるが、Table 1に示したようにH⁺(aq)を基準にとる通常の規約に従っている。この規約は、pH=0でH₂(g)発生電位をゼロとする電気化学的規約と整合している。²²⁾

このように一度元素(成分)の化学ポテンシャルが決まると、座標以外の他のいかなる化合物・化学種の活量等も導出できる。

反応式で書くと1式ですむ計算を(2)-(9)のように多くの式を用いるのは、計算機上で反応式を取り扱うのが煩雑であるためにかえて本法のように化学種の組合せ、行列式などを取り扱う方が簡便になるためである。選ばれた化学種の組合せが化学的に妥当であるかは、行列式の解が存在するかで判断できる。

Table 1. Gibbs energy of formation of compounds(l, c) and aqueous species(aq) used in this work.

substance	state	$\Delta_f G^\circ(298)/\text{kJ mol}^{-1}$	ref
H ₂ O	l	-237.178	24
H ₂ O ₂	l	-120.42	24
H ⁺	aq	0.0	24
OH ⁻	aq	-157.277	24
HO ₂ ⁻	aq	-67.3	24
Co	c	0.0	24
CoO	c	-214.22	24
Co ₃ O ₄	c	-774.	24
Co(OH) ₂	c	-454.4	24
Co ²⁺	aq	-54.4	24
HCoO ₂ ⁻	aq	-407.5	24
LaH ₂	c	-161.6	23
La ₂ O ₃	c	-1705.8	24
La(OH) ₃	c	-1286.2	25
La ³⁺	aq	-683.7	24
LaCoO ₃	c	-1170.4	19
La ₂ CoO ₄	c	-1929.4	19
La ₄ Co ₃ O ₁₀	c	-4555.5	19

Pourbaix線図は水溶液中でどの化学種が主になるかをしめす図(Predominant species diagram)と個別化合物と水溶液との平衡をしめす図(Equilibrium diagram)を合成したものである。^{3, 11)} 本法で作図されるのは各水溶液化学種を個別化合物と同じように取り扱っているため、Predominant species diagramとEquilibrium diagramを折衷したものになっている。前述のように本法では与えられた化学種の集合の中から化学種の組合せを選ぶが、この集合を水溶液化学種だけに限定すると、Predominant species diagramが描ける。この場合、水溶液化学種を「個別化合物」のように取り扱っているため、水溶液中での電気的中性条件等は考慮されていない。但し、固液平衡を取り扱う上での基本的な化学的性質は考慮されている(得られる平衡図からイオンを含んだ反応式を組み立てることができる)。

本方法では特に金属と非金属とを区別していないので合金・複合酸化物も取扱可能である。多元系では電位、pH以外に座標を指定できるが、金属-金属-酸素系の化学ポテンシャル図で有効性が示された $\log [a(A)/a(B)]$ を本研究でも用いることにした。この座標は基本的にはふたつの金属の化学ポテンシャルの差から導かれるので、ひとつの金属-酸素系から合金・複合酸化物相を経て他の金属-酸素系へいたる相平衡を表示するのに便利であるためである。^{19, 20)}

3. 複合酸化物系の電気化学ポテンシャル図

3.1 複合酸化物の安定性と化学ポテンシャル図

複合酸化物の熱力学的安定性は、

- (1) 構成酸化物からどの程度安定化しているか、不均化反応に対して安定か?
- (2) 酸分解反応・還元分解反応に対して安定か?

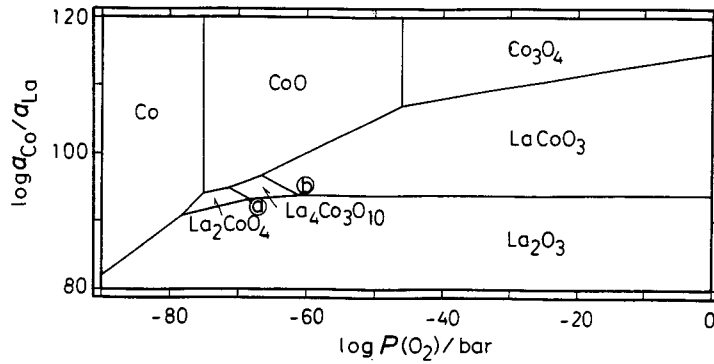


Fig. 1 Chemical potential diagram for La-Co-O system at 298 K. Points a and b represent the equilibrium points for the following reactions, respectively:

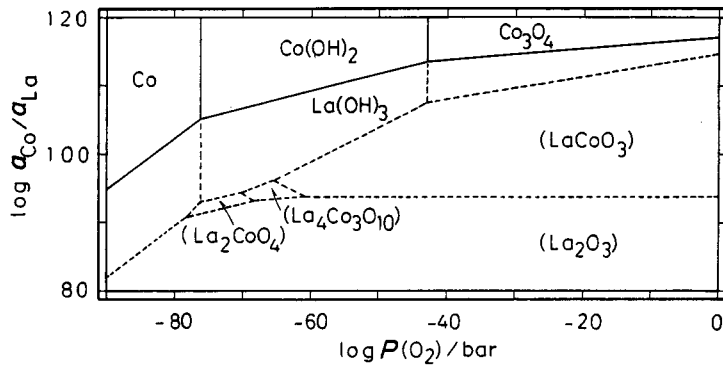
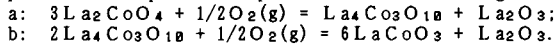
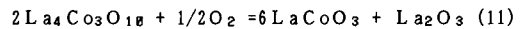
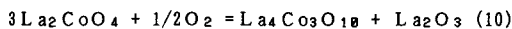


Fig. 2 Chemical potential diagram for La-Co-O-H $\{a(\text{H}_2\text{O})=1\}$ system at 298 K: Effects of formation of hydroxides $\{\text{Co}(\text{OH})_2$ and $\text{La}(\text{OH})_3\}$. The broken lines are phase relations when $\text{La}(\text{OH})_3$ is excluded.

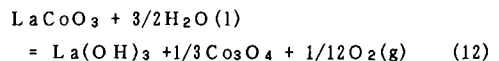
によって与えられる。これらは複合酸化物と他の複合酸化物、2元酸化物、金属との相平衡の問題であるので化学ポテンシャル図を用いると適切に表現される。Fig. 1には室温におけるLa-Co-O系の化学ポテンシャル図を示す。 $\log P(\text{O}_2)$ の他に、座標として $\log [a(\text{Co})/a(\text{La})]$ を採用するとコバルト-酸素2元系の相平衡関係が図の上部に示される(ランタン-酸素系の相平衡は図下部に示されるはずであるがFig. 1ではLaを除外してあるので酸化物のみ示されている)。La-Co-O系の複合酸化物、 LaCoO_3 、 $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ 、 La_2CoO_4 の3化合物は図の中央に位置している。これらの化合物ではコバルトの原子価が3+から2+に変化するがそれに対応して酸素ポテンシャル軸に沿って並んでいることがわかる。図に示されているように La_2CoO_4 、 $\text{La}_4\text{Co}_3\text{O}_{10}$ は室温空気中では熱力学的に不安定である。図中の点a、bは次の酸化反応が起こる酸素分圧を表している。



実際にこれらの化合物を室温空気中で安定に取り扱うことができるのは、固体中では金属イオンの拡散が極めて遅く、金属イオン再構築型反応が起こりにくいという速度論的原因による。

複合酸化物の水溶液中での安定性を調べるための予備考察として、次に水酸化物等の水和物の生成に対して安定かどうかをFig. 2に示した。水分は存在するが、水溶液中には金属成分などが溶け出さないことを仮定しているので、 $\text{H}_2\text{O}(l)$ の活量を1にした時のLa-Co-H-O系相平衡を表す。Fig. 1と比較すると、各酸化物の水和に対する安定性がわかる。

Fig. 2の実線で示されている相平衡には複合酸化物は現れていない。これは、



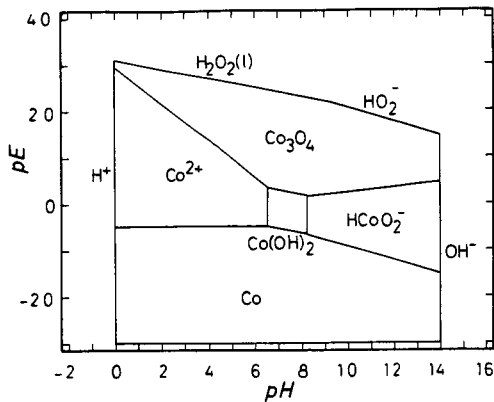


Fig. 3 Pourbaix diagram for Co-O-H-e⁻ (a(H₂O)=1) system at 298 K.

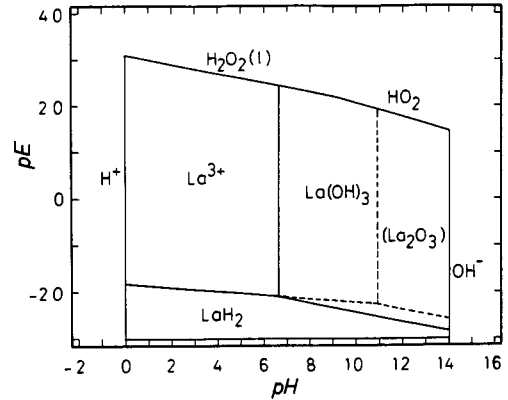
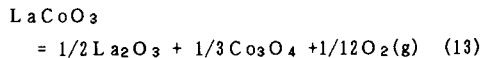
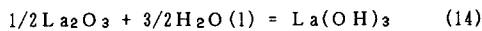


Fig. 4 Pourbaix diagram for La-O-H-e⁻ (a(H₂O)=1) system at 298 K. The dashed lines represent phase relations when La(OH)₃ is excluded.

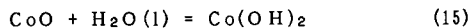
で表される水和・分解反応のギブズエネルギー変化が負になるためである。Table 1の値を用いると-18 kJ/molとなる。他方で、



の分解反応のギブズエネルギー変化は 59.5 kJ/mol であるから、(12)式の ΔG が負になるのは、



の La_2O_3 の水和反応のギブズエネルギー変化が-77.5 kJ/mol と非常に大きな負値を取ることに由来する。CoOの対応する水和反応



のギブズエネルギー変化 -3 kJ/mol と比較すると、(14)式の La_2O_3 の水和エネルギーは非常に大きい。

以上の考察より、 LaCoO_3 が H_2O と共存するときには $\text{La}(\text{OH})_3$ と Co_3O_4 に分解するのが熱力学的には最も安定となる。 LaCoO_3 が空気中の水分等と反応しないのは速度論的に阻害されているためと思われる。この速度論的障壁がなんらかの理由で小さくなれば(12)式の反応が進行し分解することになる。このことは水溶液中化学種の安定性も考慮に入れて後で再度考察する。

3.2 M-H₂O系の Pourbaix 線図

複合酸化物系の電気化学ポテンシャル図を構築する前に、構成金属の Pourbaix 線図を描く。前報で考察したように、²²⁾ 本方法での Pourbaix 線図は a(H₂O)=1 の範囲内での平衡を扱っているので、H⁺(aq)、H₂O₂(l)、

H₂O₂(aq)、OH⁻(aq)で周囲を限られる。

Fig. 3にCo-O-H-e⁻系のPourbaix線図を示す。Co-O-H系にはCoO、Co₃O₄酸化物の外にCo(OH)₂、Co(OH)₃が知られている。Co(OH)₂の熱力学データはNBS化学熱力学表に記載されているが、Co(OH)₃の記載はない。Co(OH)₃の熱力学データはPourbaix²¹⁾によって与えられているが、確定度はあまり良くないのでここでは除外した(Co(OH)₃を考慮に入れるとするとCo₃O₄の安定域の上部に現れる)。またNBSの値を用いて作図したFig. 3ではPourbaixの描いた線図と比較してHCoO₂⁻の存在領域が広がっている。

Fig. 4に現れるLa(OH)₃の熱力学データの確定度は

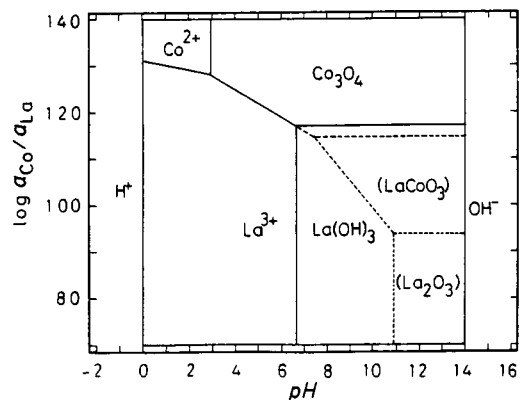


Fig. 5 Electrochemical potential diagram for La-Co-O-H-e⁻ system under conditions of a(H₂O)=1 and P(O₂)=1 bar; the dashed lines represent phase relations when La(OH)₃ is excluded.

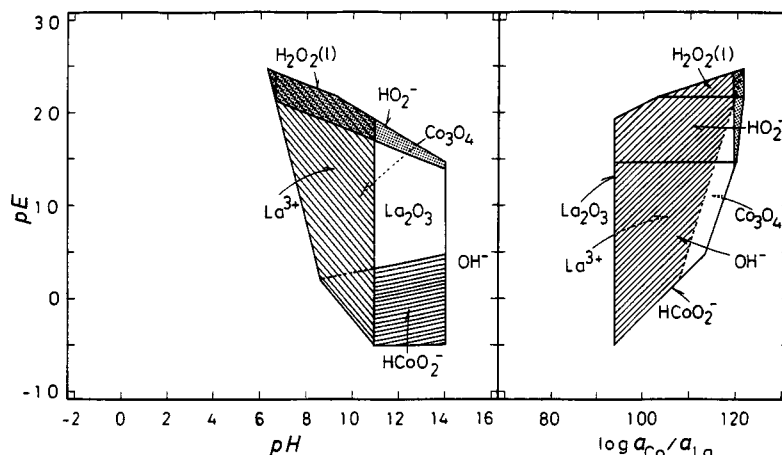


Fig. 6 Stability region of LaCoO_3 in pE vs. pH plot. The shaded area represent the interface with the aqueous species of La and Co; the half-tone area corresponds to those in which LaCoO_3 is stable even against the formation of La(OH)_3 .

あまり良くないが、水和エネルギーが大きいのは確かである。このことは、 $\text{La}^{3+}/\text{La(OH)}_3$ の平衡pH値が破線で表されている $\text{La}^{3+}/\text{La}_2\text{O}_3$ のpH値と大きく違っていることにも現れている。また、この図は La_2O_3 は溶け易く La(OH)_3 は析出しやすいことを示している。

3. 3 複合酸化物の水溶液中での相平衡

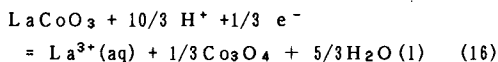
ペロブスカイト酸化物酸素電極は酸素1気圧近傍で使われるので安定性・相平衡を考察するために $a(\text{H}_2\text{O}, 1) = 1$ の他に $P(\text{O}_2) = 1 \text{ bar}$ の条件をつけて相平衡を求めた。Fig. 5に結果を $\log [a(\text{Co})/a(\text{La})]$ vs. pH上に示した。図上部には Co_3O_4 、下部には La(OH)_3 の安定域がある。複合酸化物 LaCoO_3 は水を含めた系では安定相ではないので、実線で描かれている相平衡関係には LaCoO_3 は現れてこない。このままでは LaCoO_3 の安定性はこれ以上考察できないので、 La(OH)_3 を除外して、準安定相としての La_2O_3 と LaCoO_3 の安定域を点線で示した。

LaCoO_3 、 Co_3O_4 と La^{3+} の三相(化学種)共存点が(1)式で表される LaCoO_3 の溶解反応に対応している。一般的傾向として、 LaCoO_3 が酸性側よりアルカリ側でより安定であることが図より読み取れる。

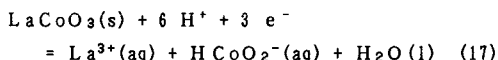
酸素1気圧の条件をはずしたときの LaCoO_3 の安定域をFig. 6に示す。この図は LaCoO_3 の活量を常に1にする条件下で求めたものなので、図には LaCoO_3 と熱力学的に安定に接する化合物、化学種が示されている。ランタンとコバルトの溶存化学種は特に重要であると思われるので斜線を引いて区別してある。 La(OH)_3 については、前述のようにこの図でも無視してあるが、この相が生成するとした場合の LaCoO_3 の存在領域をハー-

フトーンで塗りつぶしてある。 La(OH)_3 を考慮しない場合に比べて著しく存在領域が狭くなっている。この境界線は(12)式の平衡関係から導かれる。(12)式は酸素発生反応なので境界線に対応する平衡酸素分圧が La_2O_3 と La(OH)_3 の共存条件より決まる。

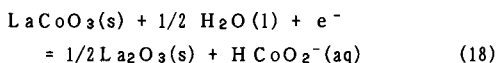
Fig. 5では La^{3+} 、 LaCoO_3 、 Co_3O_4 の三化学種共存関係が点で示されるが、Fig. 6では La^{3+} と Co_3O_4 でつくられる稜で表される。この図では酸素分圧は必ずしも1気圧ではないので、次の反応式を用いるべきであろう。



pEが小さくなると、コバルト成分として HCoO_2^- が関与してくる。反応式で書くと次のようになる。



更に、pEが小さくpHの大きい領域では La^{3+} の代わりに La_2O_3 が関与してくる。



このように LaCoO_3 の多面体をかたちづくる稜の中でランタン成分を含む化学種とコバルト成分をふくむ化学種で構成されるものは、 LaCoO_3 の分解反応を表していることがわかる。

4. 考察

4. 1 LaCoO_3 は何故アルカリ溶液中で安定か?

アルカリ溶液中での酸素還元用電極あるいは酸化電極

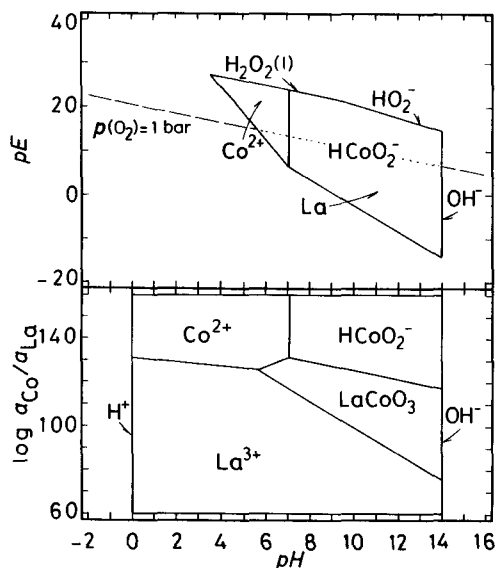


Fig. 7 Stability area of LaCoO_3 against dissolution. Other condensed phases than LaCoO_3 are excluded: the lower is equilibria at $P(\text{O}_2) = 1$ bar.

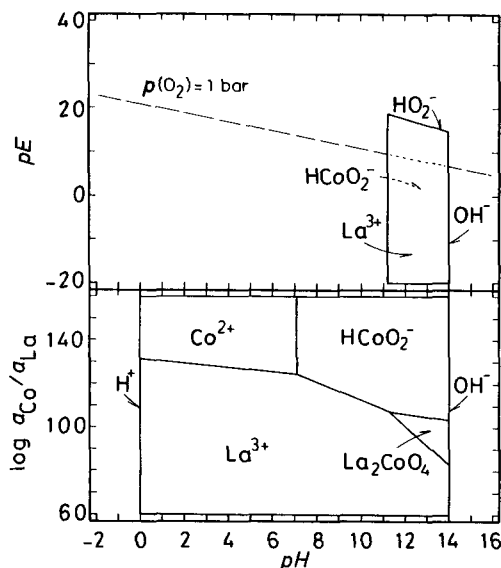


Fig. 8 Stability area of La_2CoO_4 against dissolution. Other condensed phases than La_2CoO_4 are excluded: the lower is equilibria at $P(\text{O}_2) = 1$ bar.

としてペロブスカイト酸化物特に LaCoO_3 系ペロブスカイトが有効であることを Meadowcroft²⁶⁾ が報告して以来、多くのペロブスカイト酸化物電極のアルカリ溶液中での電極性能が研究されてきた。²⁷⁻³⁰⁾ これらの研究の中で、ペロブスカイトが(12)式でしめたような分解反応を起こすことは報告されていない。このことは、室温近辺では固相内をイオンが拡散する速度がきわめて遅いので、金属イオンが再構築することが必要な固気平衡、固々平衡が成立しがたいことを示している。

それではペロブスカイト酸化物は水溶液の中でどのような反応をするのであろうか？

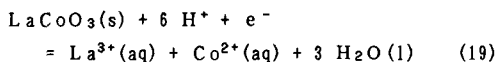
$\text{La}(\text{OH})_3$ を除外した Figs. 5 と 6 の相関係を参照する。Fig. 6 内の斜線領域はランタン及びコバルトの水溶液化学種 (La^{3+} , HCoO_2^-) を示す。一方、右上のハート部分以外の領域は $\text{La}(\text{OH})_3$ の生成に対して熱力学的に不安定なものである。このためならかの機構でペロブスカイト相中のランタン成分が溶液中に溶出して La^{3+} になればすぐに OH^- イオンと反応して $\text{La}(\text{OH})_3$ を析出すると考えられる。この場合、 La^{3+} が飽和濃度に達することはなく、ランタン成分溶出・ $\text{La}(\text{OH})_3$ 析出過程が始まると LaCoO_3 がなくなるまで進行する。

このように LaCoO_3 が安定な領域は(12)式のような固相析出反応ではなく、ランタン成分などが溶解する反応によって決まると考えた方が妥当であろう。では溶解反応として (1) 式あるいは (16) 式が適切であろうか？

これらの反応ではランタン成分のみが La^{3+} として溶解し、コバルト成分は溶解せずに Co_3O_4 相として析出

する。この場合の固液界面を考えてみると、 La^{3+} は溶出して水溶液に移り拡散して行くが、コバルトイオンは液相には移らずに Co_3O_4 相を形成しなければならない。反応様式としては複合酸化物の非相蒸発 (incongruent vaporization) と良く似ている。前述のごとく室温では金属イオン再構築型反応が起こりにくいことを考慮すれば、(1), (16) 式の反応はコバルトイオン再構築型なので、(12) 式と同様に起こりにくいと思われる。したがって、水溶液中で複合酸化物が溶解するかどうかを熱力学的に判断するために、対象となる複合酸化物を構成する金属成分が全て一度溶存化学種として溶出する過程を考察の基準とするのが妥当であるとの仮説を導くことができる。

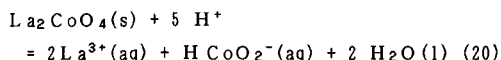
今までの議論の中で現れた反応としては(17)式がこの条件を満足する。このような条件を満足する平衡だけを求めるには、対象とする複合酸化物以外の固相を全て除外し、その複合酸化物と水溶液化学種の集合の中から図を構築するのに必要な化学種の組合せを選べばよいことになる。このような考えで求めた LaCoO_3 の安定域を Fig. 7 に示す。Fig. 6 と比較すると LaCoO_3 の多面体がより大きくなっていることがわかる。酸素 1 気圧での LaCoO_3 の溶存化学種への分解反応は Fig. 7 の共存関係より、次のように書くことができる。



この反応がおこる pH 域ではもはや $\text{La}(\text{OH})_3$ が容易に析出する領域ではないので、ランタン成分は溶液中に残

り、一度溶けたコバルト成分は Co_3O_4 として析出する(水和物が析出するかも知れないがここではその問題には触れない)。

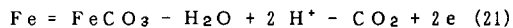
比較のためにFig. 8には La_2CoO_4 の安定域を示す。同じようにして La_2CoO_4 の分解反応を求める次式が得られる。



この反応が起こるpH値はかなり大きいため、溶けたランタン成分コバルト成分は容易に固相として析出するものと思われる。つまり、pHが1以下では溶液の存在が金属イオンの再構築型反応を促進する効果を持つと予想される。 K_2NiF_4 型化合物の酸素電極への応用はペロブスカイト化合物に比べ少ない。Fig. 8から判断すると K_2NiF_4 型化合物の水溶液中での安定性はペロブスカイト化合物よりも劣ることが示唆される。

4. 2 従来法との比較

従来法の自動作図アルゴリズムでは、金属成分のうちひとつをレドックス元素として選択する必要があるために、次のように



特殊な生成反応式を基礎にして、その元素のどの化学形態が安定かを電位-pH図で示す方法が多元素の作図においても採用されている。^{8,10)} 本報告で取り扱った系でCoをレドックス元素とすればFig. 3及び6を合成したものが従来法の結果に対応することになる。このような方法ではFig. 7のように2つの金属元素を含んだ化合物の溶解現象を分かりやすく表示することはできない。

これに対して、本方法では化学種の生成反応として通常の式を用いているので、化学ポテンシャル図を構築する上で融通性があり、適用範囲も広がる。

4. 3 今後の展望

本方法は、ペロブスカイト化合物以外のスピネル化合物電極など、更に SrCeO_3 等の興味あるプロトン導電体についてもその熱力学的安定性を考察するのに適用できるものと思われる。

また、合金の水溶液中での腐食挙動の解析にも応用できると思われるが、合金系は固溶体をつくりやすく生成化合物も固溶体を形成することが多いので、詳細な解析にはSOLGASMIX³¹⁾などの化学平衡計算プログラムを援用しながらPourbaix線図を構築していくことも必要になると思われる。このようにすれば、今まではあまり行われなかった多元水溶液系の化学熱力学的考察を推進してゆくことができると思われる。

以上のように計算法としては問題はなく確立できたと判断できるが、データの整備(特に溶存化学種、水和物)が今後重要な課題となる。

5. 結論

従来あまり構築されて来なかった合金・複合酸化物系のPourbaix線図の構築法を考察し、一般的多元系化学ポテンシャル図のひとつとして、多元系電気化学ポテンシャル図を構築した。例として、ペロブスカイト化合物電極のひとつである LaCoO_3 を取り上げて種々の化学ポテンシャル図を構築し、水溶液中の安定性とドライな雰囲気下での安定性を比較した。このような解析によってペロブスカイト化合物電極のアルカリ溶液中での安定性の熱力学的特徴が次のように明らかになった。ペロブスカイト化合物 LaCoO_3 は水和・分解反応に対して熱力学的には不安定なはずであるが、金属イオン再構築型反応は室温近辺では起こりにくいという速度論的要因によって準安定状態を保持している。この準安定状態にある LaCoO_3 が溶解するか否かは、両方の金属成分とも溶存化学種として溶解する反応が重要な示標となり、その反応は本方法による化学ポテンシャル図によって良く表されることがわかった。

文献

- 1) 電気化学協会編、電気化学便覧第3版、丸善 p.115 - 126 (1985).
- 2) M. Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution," Pergamon, New York, 1966.
- 3) M. Pourbaix and A. Pourbaix (ed.) "Diagrams of Chemical and Electrochemical Equilibria: Their Setting-up and Applications," Proceedings of a NATO Advanced Research Workshop, Brussels, 2-5 September, 1981, CEBELCOR's Reports Techniques 142, RT 263, CEBELCOR, Brussels, 1982.
- 4) S. A. Newman (ed.) "Thermodynamics of Aqueous Systems with Industrial Applications," ACS Symposium Series 133, ACS, Washington, D. C., 1980.
- 5) T. I. Barry (ed.) "Thermodynamic data in Industrial Use," American Chemical Society, Washington, 1980.
- 6) P. B. Linkson, B. D. Phillips and C. D. Rowles Minerals Sci. Engng., **11**, 65 (1979).
- 7) B. C. Syrett, D. D. MacDonald, and H. Shih, Corrosion, **36**, 130 (1980).
- 8) T. I. Barry, ref. 4, pp. 681-699.
- 9) C. M. Chen and K. Aral, Corrosion, **38**, 183

- (1982).
- 10) J. C. Angus and C. T. Angus, *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 1014 (1985).
 - 11) J. C. Angus, B. Lu and M. J. Zappia, *J. Appl. Electrochem.*, **17**, 1 (1987).
 - 12) P. A. Brook, *Corrosion Sci.*, **11**, 389 (1971).
 - 13) M. H. Froning, M. E. Shanley and Verink, Jr., *Corrosion Sci.*, **16**, 371 (1976).
 - 14) Y. Imai, K. Osato and H. Nakauchi, *Boshoku Gijutsu*, **36**, 195 (1987).
 - 15) D. Cubicciotti, *Corrosion* **44**, 875 (1988).
 - 16) A. D. Pelton, C. W. Bale and W. I. Thompson, National Bureau of Standards SP-496, "Application of Phase Diagrams in Metallurgy and Ceramics," Proceedings of Workshop held at Gathersburg, MD., 10-12 January, 1977, p.1077.
 - 17) 小玉俊明、「化学ポテンシャル図の自動作画」、第77回腐食防食シンポジウム資料、pp 8-16、腐食防食協会、1989.
 - 18) 横川晴美、川田達也、土器屋正之、*電気化学*, **58**, 751 (1988).
 - 19) H. Yokokawa, T. Kawada and M. Dokiya, "Construction of Chemical Potential Diagrams for Metal-Metal-Nonmetal Systems: Applications to the Decomposition of Double Oxides," to be published in *J. Am. Ceram. Soc.*
 - 20) H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada and M. Dokiya "Chemical Potential Diagrams for Rare-Earth Transition-Metal Oxygen Systems: (1) Ln-V-O and Ln-Mn-O systems," to be published in *J. Am. Ceram. Soc.*
 - 21) 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、*電気化学*、印刷中。
 - 22) H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada and M. Dokiya "Generalized Electrochemical Potential Diagrams for Complex Aqueous (M-X-H-O-e⁻) Systems" to be published in *J. Electrochem. Soc.*
 - 23) 日本熱測定学会、「熱力学データベースM A L T」、科学技術社、1987.
 - 24) D. D. Wagman et al. 'The NBS tables of chemical thermodynamic properties,' *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **11**, Supplement No. 2, 1982.
 - 25) G. B. Naumov, B. N. Ryzhenko, and I. L. Khodakovsky "Handbook of Thermodynamic Data," translated by G. J. Soleimani, U.S. Geological Survey, PB 226 722, Ja. 1974.
 - 26) D. B. Meadowcroft, *Nature*, **226**, 847 (1970).
 - 27) T. Kudo, H. Obayashi, M. Yoshida, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 321 (1977).
 - 28) 三浦則雄、清水陽一、山添昇、清水哲郎、*日化*, 644 (1985).
 - 29) 似鳥泰平、中村悌二、御園生誠、*表面*, **21**, 206 (1983)
 - 30) L. G. Tejuca, *J. Less-Common Metals*, **146**, 251 (1989); **146**, 261 (1989).
 - 31) G. Eriksson, *Chemica Scripta*, **8**, 100 (1975).

Abstract

The electrochemical potential diagram for multicomponent systems has been applied to metal-metal-water system at 298 K. As an example, La-Co-H₂O system was selected since LaCoO₃-based perovskites are used as oxygen electrodes in aqueous solutions. The stability of LaCoO₃ has been discussed using various types of diagrams: (1) the log a(Co)/a(La) vs. log P(O₂) plot for La-Co-O-H system under a condition of a(H₂O)=1 shows the stability of LaCoO₃ against hydration; (2) the pE vs. pH plot under conditions of a(H₂O)=1 and a(LaCoO₃)=1 exhibits the whole stability area of LaCoO₃ in the Pourbaix diagram; and (3) the log a(Co)/a(La) vs. pH plot under a condition of P(O₂) = 1 bar shows the stability of the perovskites against dissolution; the double oxide/aqueous species equilibria show that La₂CoO₄ is less stable than LaCoO₃.