

企画講演

熱力学データに基づく新素材開発

2017年3月29日(水) 14:15 ~ 16:50 第1会場 (6号館 3階 631講義室)

[3112-14-03] 多元系化学ポテンシャル図作成ソフト Chestaの開発と応用 Development and application of Chesta, a software for creating chemical potential diagrams for multi-component systems

○畑田 直行¹、足立 善信¹、宇田 哲也¹ (1. 京都大学)○Naoyuki Hatada¹, Yoshinobu Adachi¹, Tetsuya Uda¹ (1. Kyoto University)

キーワード：化学ポテンシャル図、ソフトウェア、プールの図、エリンガム図、固体酸化物形燃料電池

Chemical potential diagram, Software, Pourbaix diagram, Ellingham diagram, Solid oxide fuel cell

化学ポテンシャル図とは、系の構成成分の化学ポテンシャル (分圧、活量) や温度を座標軸にとって種々の化学種の安定領域を示したものである。対象とする系の相平衡関係や起こりうる反応などを鳥瞰的に把握できる利点があり、エリンガム図や電位-pH図などの形で広く利用されている。多元系を対象とした考察には特に利用価値が高いが、その作図には煩わしい計算を必要とする。そこで、我々は化学種の熱力学データを入力することにより3次元の化学ポテンシャル図を生成するソフトウェアChestaを作成し、公開した。本講演では、その機能の概略を作図例とともに説明する。また、化学ポテンシャル図を利用し、固体酸化物形燃料電池SOFCの電極材料として期待される希土類-遷移金属複合酸化物の合成と物性評価を行った結果を紹介する。

1 化学ポテンシャル図作成ソフト Chesta の開発の背景

化学ポテンシャル図とは、系の構成成分の化学ポテンシャル（分圧、活量）や温度を座標軸にとって種々の化学種の安定領域を示したものである。対象とする系の相平衡関係や起こりうる反応などを鳥瞰的に把握できる利点があり、図 1 に示すようにエリンガム図や電位-pH 図などの形で広く利用されている。しかし、比較的単純な化学ポテンシャル図（金属と酸化物の平衡を示すエリンガム図や金属-水系の電位-pH 図など）は便覧など^{1,2)}に網羅的に掲載されているものの、より多くの成分を考慮したい場合や任意の温度・化学種活量を設定して検討したい場合には、その都度作図する必要があり、そのためには煩わしい計算を必要とする。

そこで、ユーザーが設定した条件のもと化学ポテンシャル図を作成するコンピュータプログラムが表 1 に示すようにいくつか公開・販売されている。その多くが熱力学データベースを内蔵し、多種の熱力学計算機能（状態図の作成、物質・熱収支の計算など）を有しているが、数十万円以上の高価なものが多い。また多元系の把握に適した図 1 (b) に示すような 3 次元表示をできるものは少ない。そこで我々は、3 次元化学ポテンシャル図を手軽に作成することを目的として Chesta を開発し、公開した³⁾。作図機能としては MALT に含まれる化学ポテンシャル図作成ソフト CHD に近いものとなっている。一方で、他のソフトのように熱力学データベースは付属せず、溶体を扱った複雑な計算もできないなど、手計算や電卓の感覚に近いソフトである。以下では Chesta で用いられている作図アルゴリズムの概略および Chesta を使用した作図例を紹介する。

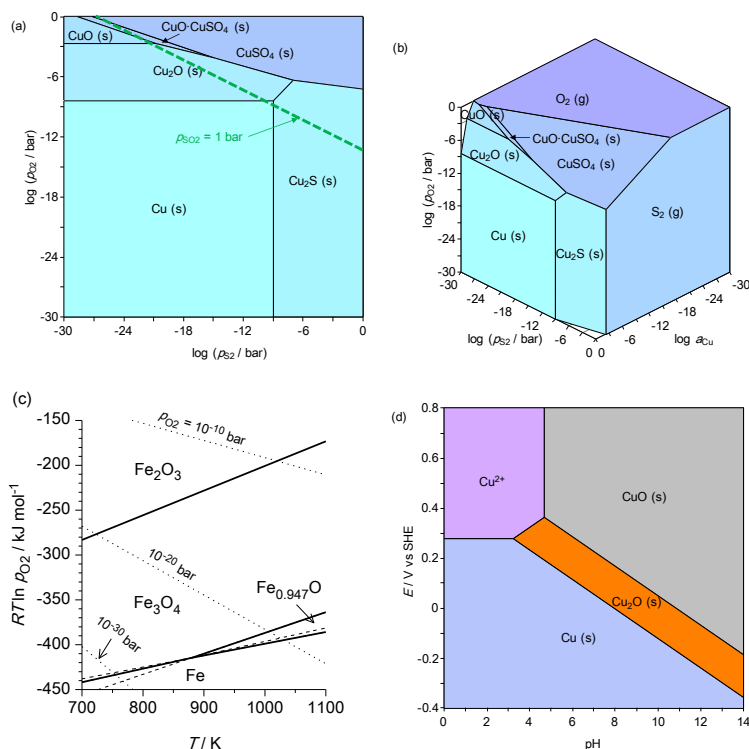


図 1 化学ポテンシャル図の例。(a) 1100K における Cu-S₂-O₂系化学ポテンシャル図 (b) (a)の 3 次元表示(SO₂は表示していない) (c) エリンガム図(Fe-O₂系のみ表示) (d) 298K における Cu-H₂O 系電位-pH 図。溶存化学種濃度（正確には活量）は 0.01 mol/L とした。

表 1 各種ソフトの化学ポテンシャル図作成機能の比較

ソフト名	費用	熱力学データ	化学ポテンシャル図の 3 次元表示
MALT ⁴⁾	有料	付属する	可
FactSage ⁵⁾	有料	付属する	不可
Thermo-Calc ⁶⁾	有料	付属する	不可
HSC Chemistry ⁷⁾	有料	付属する	不可
Geochemist's Workbench ⁸⁾	有料	付属する	不可
PhreePlot ⁹⁾	無料	付属しない	不可
Medusa ¹⁰⁾	無料	付属する	不可
Chesta 3.2.6.9 ³⁾	無料	付属しない	可

2 多元系化学ポテンシャル図の作成アルゴリズム

図 1 (a) の Cu-S₂-O₂ 3 元系の等温相安定図のような座標軸を 2 本使用した化学ポテンシャル図を手計算で作成する場合、典型的な手順は次のようである。まず系内の化学種の熱力学データ(標準生成ギブズエネルギー)を収集し、2 つの成分(図 1 (a) では S₂, O₂)の化学ポテンシャルで張られる平面上での各相境界の式を網羅的に計算し、安定な境界線のみを取捨選択して図中に示す。Chesta でも手順は基本的に同じだが、多元系への拡張を容易にするため、系のすべての成分の化学ポテンシャルを対等に扱い、Cu-S₂-O₂ 3 元系であれば、Cu, S₂, O₂ の化学ポテンシャルで張られる 3 次元空間で計算を行う。このような扱いは、横川らにより「一般化した化学ポテンシャル図」と呼ばれ、解説がなされている¹¹⁾。たとえば Cu-S₂-O₂ 3 元系において化学種 CuSO₄ が存在するとき、Cu, S₂, O₂ の化学ポテンシャルは次の式(1)を満たす必要がある。

$$\Delta\mu_{\text{Cu}} + 1/2 \Delta\mu_{\text{S}_2} + 2 \Delta\mu_{\text{O}_2} = \Delta_r G(\text{CuSO}_4) = \Delta_r G^\circ(\text{CuSO}_4) + RT \ln a_{\text{CuSO}_4} \quad (1)$$

ここで $\Delta\mu_X$ は、化学種 X の化学ポテンシャル μ_X とその標準状態における値 μ_X° の差 $\mu_X - \mu_X^\circ$ を示している。また、 $\Delta_r G(\text{CuSO}_4)$ は標準状態にある Cu, S₂, O₂ からの CuSO₄ 生成のギブズエネルギー変化であり、 $\Delta_r G^\circ(\text{CuSO}_4)$ は標準生成ギブズエネルギー、 R は気体定数、 T は絶対温度、 a_{CuSO_4} は CuSO₄ の設定活量である。式(1)より 3 元系では、ある化学種の存在できる領域は 3 個の成分の化学ポテンシャル $\Delta\mu_{\text{Cu}}$, $\Delta\mu_{\text{S}_2}$, $\Delta\mu_{\text{O}_2}$ を座標軸とした 3 次元空間において 2 次元の面で表される。これを図 2 (a) に例として示す。また二相平衡は 2 つの平面の交線として、三相平衡は 3 つの平面の交点としてそれぞれ表される。ただし実際には平衡状態において実現するのは無限に広がる面の集合ではなく、図 2 (b) の部分のみである。これは、平衡状態では系のギブズエネルギーが各組成において最小になる状態のみが安定であることによる。すなわち、化学ポテンシャル空間において各化学種を表す面のうち、他の化学種と比較して不安定になる領域を消去することで、平衡状態における化学ポテンシャル図が得られる。この操作は、3 次元空間に広がる立体を、各化学種を表す面で切り落としていき、化学ポテンシャルの低い側に凸多面体を残すという幾何学的操作と等価である。別の言い方をすると、他の面に切り取られない安定な三相平衡点のみを残し、それらの平衡点から凸多面体を構成する操作である。詳しくは参考文献¹¹⁾を参照して頂きたい。

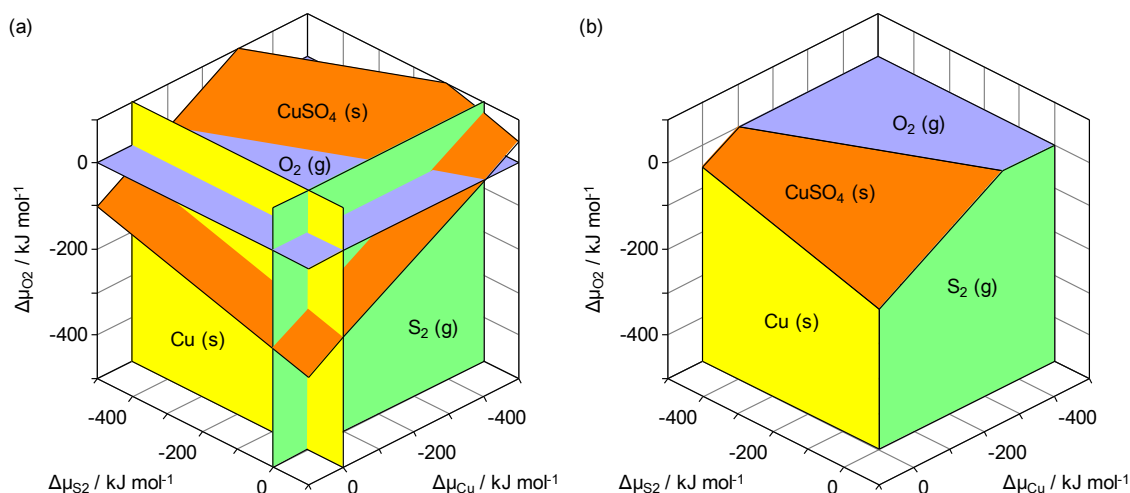


図 2 1100 K における Cu-S₂-O₂ 系化学ポテンシャル図の作成過程の説明。簡単のため、考慮している化学種は Cu, S₂, O₂, CuSO₄ のみとしている。(a) 各化学種の存在領域を無限に広がる平面として描いたもの。(b) 不安定となる領域を除去したものの。

Chesta では、このような考え方のもと、図 3 に示す流れで自動的に化学ポテンシャル図を作成する。なお、以下でも Cu-S₂-O₂ 3 元系の場合を例に説明する。まず「①データ読み込み」では、ユーザーが作成したデータファイルから系内の各化学種(CuSO₄, Cu₂O, Cu₂S, ...)の熱力学データ(標準生成ギブズエネルギー)を読み込む。次に「②各三相平衡点の座標算出」では、系内の各化学種 3 つを選んでそれぞれに式(1)と同様の式を立てて連立し、三相平衡点の座標 ($\Delta\mu_{\text{Cu}}^{\text{vertex}}$, $\Delta\mu_{\text{S}_2}^{\text{vertex}}$, $\Delta\mu_{\text{O}_2}^{\text{vertex}}$) を算出する。さらに「③各三相平衡点の安定性評価」ではこの三相平衡点が別の化学種を表す面に切り取られるかどうかを判定する。三相平衡点が切り取られず安定となる条件は、系内のすべての化学種 Cu_iS_mO_n(ただし三相平衡に含まれる化学種は除く) に対して次の式(2)が成り立つことである。

$$l \Delta\mu_{\text{Cu}}^{\text{vertex}} + m \Delta\mu_{\text{S}_2}^{\text{vertex}} + n \Delta\mu_{\text{O}_2}^{\text{vertex}} - \Delta_r G(\text{Cu}_i\text{S}_m\text{O}_n) < 0 \quad (2)$$

すべての三相平衡の組み合わせについて「②各三相平衡点の座標算出」「③各三相平衡点の安定性評価」の手続きを繰り返し、不安定な三相平衡点を除去したのち、「④三相平衡と、二相平衡、単相の相互関連付け」を行う。これは、安定な三相平衡点の情報をもとに安定な二相平衡、安定な単相を抽出するもので、それぞれ線、面として描画するためである。最後に、画面への三次元

図の「⑤描画」を行い、図 1 (b) のような図を表示する。

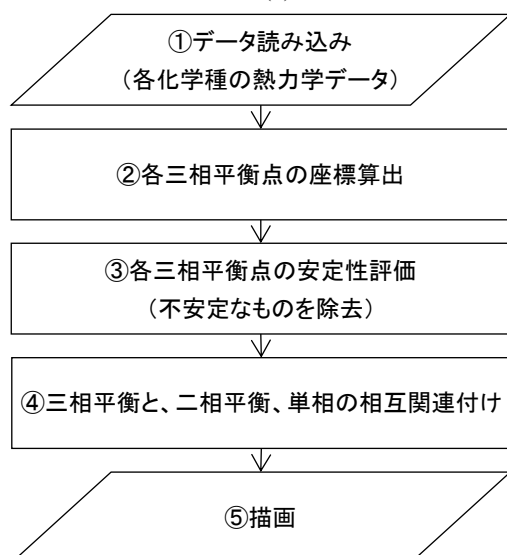


図 3 Chesta で 3 元系化学ポテンシャル図を作成する場合の内部処理の流れ

ここまでの説明は 3 元系を例に行ったが、2 元系や 4 元系でも手順は同じである。ただし、平衡する相の数と図形との対応は表 2 のようになる。さらに一般化して N 元系を考えると、ある化学種の存在できる領域は N 個の成分の化学ポテンシャルを座標軸とした N 次元空間において $N-1$ 次元の超平面として表される。しかし実際には、人間の認識能力や表現方法の点から、座標軸は 3 本、相平衡を表す図形は立体・超平面(3 次元)が限界であり、4 元系以上ではポテンシャル図を切断したり投影することにより座標軸の数と図形の次元を落として図示する必要がある。切断はある成分の化学ポテンシャルを固定して見かけの成分数を減らすものである。投影は、ある成分の化学ポテンシャルがどのような値でも許容し、その座標軸を表示しないものである。これらの違いを表 3 にまとめる。切断は何回でも行えるのに対し、投影は 2 回以上行くと各化学種の領域が重なり判別できなくなるため、基本的に 1 回のみ行うことができる。Chesta では、図 3 の手順①の次に切断操作を適用し見かけの成分数を 4 個以下に落としたのち、手順②③④を行い、その後投影操作を適用して手順⑤の描画を行っている。

なお、これらのコードは Object Pascal 言語で記述し、Windows OS 上で動作する実行ファイルにコンパイルされている。

表 2 化学ポテンシャル図における相平衡の表示のされ方。括弧内は相平衡を表す図形の次元を表す。

成分数 (座標軸の数)	単相	2 相平衡	3 相平衡	4 相平衡
2 元系	線 (1 次元)	点 (0 次元)	-	-
3 元系	面 (2 次元)	線 (1 次元)	点 (0 次元)	-
4 元系	立体・超平面 (3 次元)	面 (2 次元)	線 (1 次元)	点 (0 次元)
:	:			
N 元系	超平面 ($N-1$ 次元)			

表 3 化学ポテンシャル図の切断、投影操作の影響

操作	図示に必要な座標軸の数	相平衡を表す図形の次元
切断	1 つ減る (軸変数を固定したとき)	1 つ減る (例:線 → 点)
投影	1 つ減る (座標軸に沿って投影したとき)	不変

3 Chesta の使用法と作図例

Chesta を用いて化学ポテンシャル図を作成する際のユーザー側の手順の概略は次のようである。まず系に属する化学種を列挙し、それらの標準生成ギブズエネルギーを文献などから収集してデータファイル (CSV ファイル) を作成する。次に、Chesta でデータファイルを読み込み、座標軸の割り当て (X 軸、Y 軸、Z 軸、投影軸、切断軸) を行い、化学ポテンシャル図を描画する。最後に、化学種の活量や切断位置、座標軸の表示範囲などを、化学ポテンシャル図を確認しながら変更する。図 4 はこのようにして

Ni-O₂-H₂ 3 元系の化学ポテンシャル図を作成した際のスクリーンショットである。

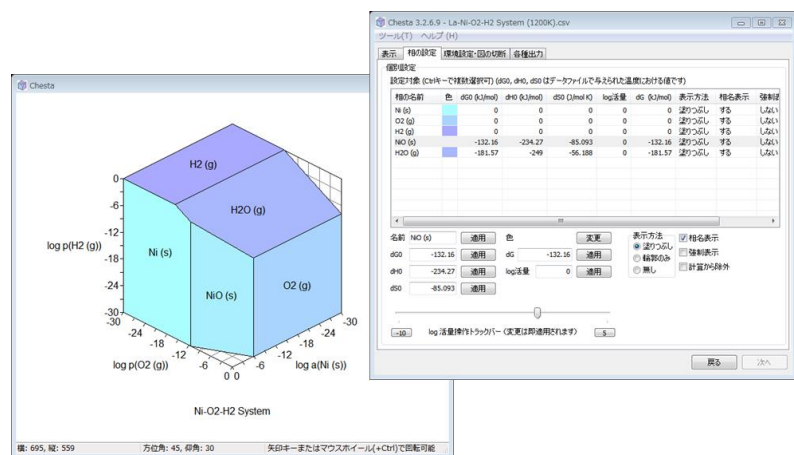


図 4 Chesta 3.2.6.9 で Ni-O₂-H₂ 3 元系の 1200 K における等温化学ポテンシャル図を作成した際のスクリーンショット。左は化学ポテンシャル図の表示画面、右は化学種の活量などを設定する画面である。

錯体を含む電位-pH 図の作図例として、Cu-NH₃-H₂O 系電位-pH 図を図 5 に示す。厳密には Cu²⁺-NH₄⁺-H⁺-e-H₂O 系 (5 元系) の化学ポテンシャル図として扱い、X 軸に log a_{NH₄⁺}、Y 軸に pH、Z 軸に E (SHE 基準の電位)、投影軸に log a_{Cu²⁺}、切断軸に log a_{H₂O} を割り当てて、本来 5 次元のものを 1 回ずつ切断・投影して 3 次元表示している。このような 3 次元図(3 本の座標軸を用いた図)では 2 次元図に比べて情報の一覧性が高く、錯イオンが生成する領域の広がりが見えやすい。

別の作図例として、Si-N₂-O₂ 系の化学ポテンシャル図を図 6 に示す。この図では温度軸を用いて各化学種の安定域の温度依存性を示しており、エリンガム図の拡張版と言える。X 軸に 1/T、Y 軸に log p_{O₂}、Z 軸に log p_{N₂}、投影軸に log a_{Si} を割り当てている。温度軸を用いた作図にはデータファイルにある温度における各化学種の標準生成ギブズエネルギー Δ_rG⁰、標準生成エンタルピー Δ_rH⁰、標準生成エントロピー Δ_rS⁰ のうち 2 つを与える必要がある。任意の絶対温度 T における Δ_rG⁰(T) は、Δ_rH⁰ および Δ_rS⁰ が温度に依存しない定数と近似すると次の式(3)により得られる。

$$\Delta_r G^0(T) = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0 \quad (3)$$

この近似により、温度軸を他の化学ポテンシャル軸と同等に扱って化学ポテンシャル図を構築できる。すなわち、Si₂N₂O を例にすると、等温化学ポテンシャル図を作成する際の関係式

$$2 \Delta \mu_{Si} + \Delta \mu_{N_2} + 1/2 \Delta \mu_{O_2} = \Delta_r G(Si_2N_2O) = \Delta_r G^0(Si_2N_2O) + RT \ln a_{Si_2N_2O} \quad (4)$$

に式(3)を代入して変形すると、式(5)または式(6)となり、各化学種の存在できる領域は温度軸 (T または 1/T) を含めた化学ポテンシャル空間における面(超平面)となることになる。

$$2 \Delta \mu_{Si} + \Delta \mu_{N_2} + 1/2 \Delta \mu_{O_2} + (\Delta_r S^0(Si_2N_2O) - R \ln a_{Si_2N_2O}) T = \Delta_r H^0(Si_2N_2O) \quad (5)$$

$$2 \log a_{Si} + \log a_{N_2} + 1/2 \log a_{O_2} - \Delta_r H^0(Si_2N_2O) / (R \ln 10) (1/T) = -\Delta_r S^0(Si_2N_2O) / (R \ln 10) + \log a_{Si_2N_2O} \quad (6)$$

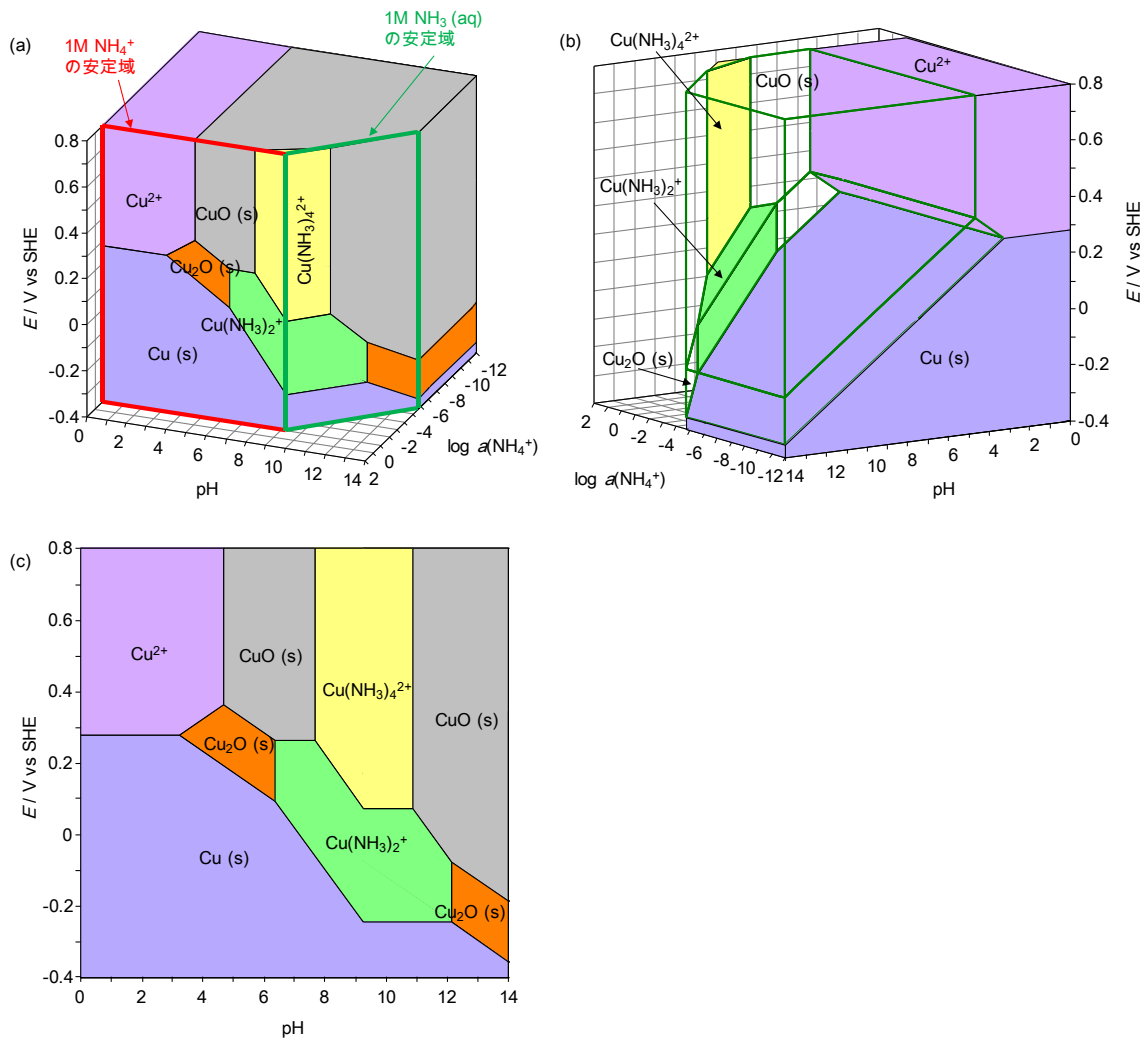


図 5 298 K における Cu^{2+} - NH_4^+ - H^+ - e - H_2O 5 元系の化学ポテンシャル図(電位-pH 図)。 H_2O の化学ポテンシャルは純水と等しいとし、 Cu を含む溶存化学種の濃度は 0.01 mol/L、 NH_4^+ と NH_3 の濃度は 1 mol/L に設定している。(a) $\log a_{\text{H}_2\text{O}} = 0$ で切断、 $\log a_{\text{Cu}^{2+}}$ 軸に沿って投影して 3 次元表示したもの。(b) (a) を別の角度から見たもの。 CuO と Cu_2O の領域は透明にしてある。(c) (a) を $\log a_{\text{NH}_4^+}$ 軸方向に見て、 1 mol/L の NH_4^+ または NH_3 と平衡する相関係のみを抽出し、 電位-pH 平面に表示したもの。

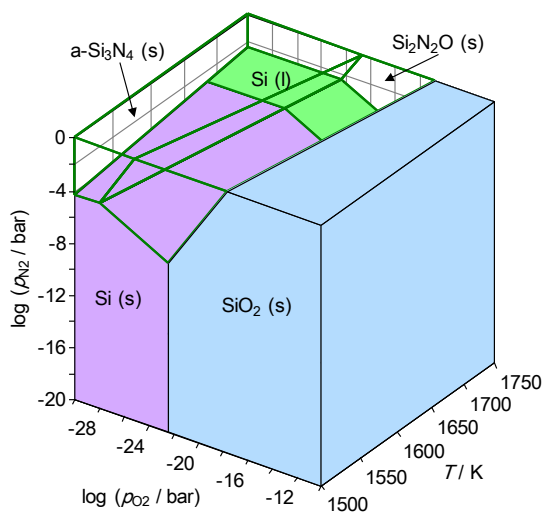


図 6 Si - N_2 - O_2 系化学ポテンシャル図。 なお、 Si_3N_4 および $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ の安定領域は透明(輪郭のみ表示)にしてある。 また、 温度軸は $1/T$ を用いているが、 利便性を考えて絶対温度 T の目盛りを表示しているため、 目盛りは等間隔ではない。

4 結言

本稿では化学ポテンシャル図作成ソフト Chesta の概略を説明した。現状では機能は少ないが、我々のグループにおいては、熱力学的検討の効率を高めるのにある程度役立っている。今後は、利便性の改善や組成を拘束条件とした図の切断などの機能が追加できればと考えている。3次元の化学ポテンシャル図を作成する手段の一つとして、興味を持っていただければ幸いである。

参考文献

- 1) 日本化学会: 化学便覧 応用化学編 第7版, (丸善出版株式会社, 東京, 2014).
- 2) M. Pourbaix: Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, (Pergamon Press Ltd., London, 1966).
- 3) N. Hatada: Chesta. <http://www.aqua.mtl.kyoto-u.ac.jp/chesta.html>
- 4) MALT グループ: 熱力学データベース MALT for Windows 製品情報. http://www.kagaku.com/malt/product_jp.html
- 5) CRCT - ThermoFact Inc. and GTT-Technologies: FactSage. <http://www.factsage.com/>
- 6) Thermo-Calc Software: Thermo-Calc Software - Computational Materials Engineering. <http://www.thermocalc.com/>
- 7) Outotec: HSC Chemistry. <http://www.hsc-chemistry.com/>
- 8) Aqueous Solutions LLC: The Geochemist's Workbench. <https://www.gwb.com/index.php>
- 9) D. Kinniburgh: PhreePlot. <http://www.phreeplot.org/>
- 10) I. Puigdomenech: Chemical Equilibrium Diagrams. <https://sites.google.com/site/chemdiagr/home>
- 11) 横川晴美: までりあ, 35(1996), 1025-1030, 1133-1139, 1250-1255, 1345-1351.