

## 熱力学データベースはどのようにやくだったか

横川晴美

元化学技術研究所/元物質工学工業技術研究所/産業技術総合研究所

### 要旨

化学熱力学は実験的な手段で熱力関数関数を定め種々の計算に用いることを実現する科学分野であるため、種々の実験データの収集、分析、評価値の確定、データベース化することが世界共通の課題として認識されている。他方、化学熱力学の計算法は計算機の未発達から種々の工夫がなされて必要な情報を簡単な計算結果から抽出する定式化が多く行われてきた。このことがかえって使い勝手の悪い面を作り出してしまった。近年の計算手段の発達によりその利用法が一変した。本研究課題では、著者が属するエネルギー分野で利用できる熱力学データをできるだけ多くの化合物について収集・データベース化して、最新の計算科学プログラムと連結して操作できる計算機システムを構築することを目的とした。著者の研究グループが携わったエネルギー分野での開発課題に関連した熱力学計算を実際に行う傍らで、熱力学データベースシステムの維持・検討を進めてきた。またこの方法の有用性を示すために、研究所に届いた技術相談テーマあるいは論文などで目にした興味ある現象に関する熱力学的解析の結果などを行い報告してきた。本稿では熱力学システムの話は簡便にし、どのような課題に対して熱力学が応用できることを示してきたかについてその概要を述べることにする。

### 1. 端緒

東京大学原子力工学科に在学中から熱力学データに触れる機会が多かった。卒論では EMF 測定を行い、大学院ではレーザーフラッシュ法によるウラン化合物の熱容量を測定した。また、恩師故高橋洋一先生が IAEA の化学熱力学データ編纂事業<sup>1)</sup>に関わっていたので、ウラン化合物の標準エントロピーを推算する作業にも加わった。当時応用化学科にいた山内繁先生も IAEA 事業に加わり関連する会合に出席し、熱力学データの測定・収集の他に、評価あるいは推算が重要であることを学んだ。大学院博士課程を終え、東京工業試験所に入所したときに、恩師から JANAF 熱力学表<sup>2)</sup>をお祝いに贈与された。職場でしっかりと熱力学を応用しなさいというメッセージであると認識した。

配属された研究室は、東京工業試験所の目黒分室にあり、研究室長は故土器屋正之氏で、熱化学法水素製造<sup>3)</sup>に携わっていた。基本的には水を分解して水素と酸素に分離するのであるが、それを数段の化学反応を組み合わせ、熱エネルギーのみを用いて水素という化学エネルギーを製造する技術を研究していた。彼がどのように熱力学計算を行っていたかという、当時便利な熱力学データブックとして有名であった Barin Knacke のデータ集<sup>4)</sup>のデータをすべて計算機に打ち込んで、そのデータから化学式を別個入力して各化学反応の熱力学諸量を計算することを行っていた。私の大学院時代はカード一枚に 80 文字をパンチング

する方式であったが、彼はテープにパンチングして、計算するたびにそのテープを読み込ませていた。入力されている化合物データから、反応式を構成し、反応に伴う熱力学的諸量の変化を出力し、この結果からどのような熱化学サイクルが可能かを検討する作業をしていたが、水素、酸素以外のどのような元素を組み込んで、熱化学サイクルを組み立てるかを検討していた。このような作業を見ていて、もっと簡便にしかもより有用な情報をとれる熱力学計算システムが構築できないかと思うようになった。

筑波に研究所が移転し、名前も化学技術総合研究所に変更になり、私の所属する研究グループも、開発課題を変えアルミニウム製錬の脱電力化を行うことになった<sup>5)</sup>。私が真っ先に取り組んだのは、アルミナを還元する過程を、多段の化学反応を逐次つないで電気を使わず熱エネルギーだけで達成できるかを検証することであった。そのために多くの金属精錬の反応を調査し、そのエネルギー源（電力か、外熱か、炭素還元か）を調べ、どの金属との交換反応をしながら、還元温度の低温化を図れるかを検討した。マンガン、亜鉛などとの組み合わせを調査したが、文献的に技術を調べるとともに、自分でも熱力学計算でその裏付けをとった。当時は小型の計算器があったので、片手で計算器をたたき続けて、計算してはグラフ用紙にプロットするというを行っていた。計算した結果から導かれた結論は、アルミナからアルミニウムを電力を使わずに製造するためにはモル数にして 10 倍以上の炭素（コークス）が必要となるというものであった。土器屋氏曰く、これは炭素の低温燃焼だと。したがって、直接アルミナの炭素還元を溶鋳炉法で行う方がより合理的で簡単(?)であると最終結論を導いた<sup>5)</sup>。

その後、私のメインの課題は 2000 度以上の高温を用いる溶鋳炉法によるアルミニウム製錬、1000 度近辺での固体酸化物形燃料電池の開発研究へと推移し、常に熱力学を応用する課題を行ってきた。その一方で、もっと熱力学の使い方を改善して研究室で手軽に使えるようにしたいという思いが強くなり、具体的な熱力学データベースシステム関連の作業を平行して行うようになった。

## 2. 熱力学データ収集、吟味、データベース化

### 2. 1 収集

最初に行ったのは、データ集の収集である（参考資料参照）。出入りしている洋書屋に依頼してできるだけ多くの世界で使われているデータ集を集めた。国によって様々であり、また分野によっても異なる。原子力では、いくつかのプロジェクト（参考資料番号（以後省略）D12, D19, D33）があり、その成果がデータ集として逐次刊行されている。製錬分野では元々 Rand, Kubachewski, Alcock の熱力学テキストブック“Metallurgical Thermodynamics”（D3）の付録に掲載されていたものを、拡張してデータブックとしたものが前述の Barin Knacke の本（D6, D7）であり、鋳物分野でも独自のデータ集が刊行されている（D8, D18）。米国では、NBS（National Bureau of Standard）（D1）、Bureau of Mines（D13, D14, D15,

D20) などの熱力学担当部門がそれぞれ特徴のあるデータ集を刊行していた。最初に引用した JANAF 熱化学表は Joint Committee of Army, Navy, and Air Force という米軍の合同委員会が作成したもので、後に NASA も加わっている (D2, D36)。ソ連 (ロシア) においても熱力学データの収集・評価活動は盛んであり、NBS 化学熱力学表、JANAF 熱化学表に対応するデータ集の刊行が行われている (D11, D34, D25)。

その他にも、元素 (D10)、カルコゲナイド (D4)、金属炭酸塩 (16) に特化したもの、有機化合物 (D9, D22, D24)、金属酸化物の蒸発 (D29) に焦点を当てたものが刊行されている。

## 2. 2 吟味とデータベース化の方針

様々なデータ集を集めて、比較することによって、各データ集の編集方針も様々に異なることが明らかになった。その様子は文献<sup>6,7)</sup>にまとめたが、そこからいくつか抜粋し以下に示す。

Table 1 Comparison of Thermodynamic Databook/Data Sources in Representations

|                                                 | Issued                 | Revise manner | Standard   | Conv. For Ref. State |             | Heat Capacity | Ref   |
|-------------------------------------------------|------------------------|---------------|------------|----------------------|-------------|---------------|-------|
|                                                 |                        |               | Pressure   | Phosphor             | Temperature |               |       |
| NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties | 1982                   | As a whole    | 100,000 Pa | White                |             |               | D1    |
| JANAF Thermochemical Table                      | 1971(2 <sup>nd</sup> ) | Sequential    | 101,325 Pa | Red                  | A           | C             | D2    |
|                                                 | 3rd                    |               | 100,000 Pa |                      |             |               |       |
| IVTAN table                                     | 1978,82                | Sequential    | 101,325 Pa | white                | C           | A             | D11   |
| Barin Knake                                     | 1973,77                | As a whole    | 101,325 Pa | white                | B           | A             | D6,D7 |
| Hultgren                                        |                        | As a whole    | 101,325 Pa | white                | A           | C             | D5    |
| US B. Mines                                     |                        | Sequential    | 101,325 Pa | white                | A           | B             | D20   |
| US Geol. Survey                                 |                        | Sequential    | 100,000 Pa | Red                  | A           | A             | D8    |
| IAEA I                                          |                        | Sequential    | 101,325 Pa |                      | C           | A             | D12   |
| IAEA II                                         |                        | Sequential    | 101,325 Pa |                      | A           | A(C for g)    | D19   |

エネルギー単位が J か cal、標準気圧は 101.325MPa か 100MPa、リンの標準状態として赤リンか白リンかどちらかが選択される。また、標準温度は 298.15K と定義するデータ集が多いが、標準温度でどの関数の変化を定義し、標準温度以外ではどうするかについては、

A、全温度領域で元素の標準状態を定め、この値からの変化として生成熱力学諸量を定める。JANAF 熱化学表は各温度での、化合物の生成ギブズエネルギー変化、 $\Delta_f G(T)$ 、生成エンタルピー変化、 $\Delta_f H(T)$ 、エントロピー、 $S(T)$ を記載している。

B、標準温度 298.15 K でのみ定義する。NBS 化学熱力学表が対応する。

C、標準温度での生成エンタルピー変化、 $\Delta_f H(298)$ 、のみ定義しギブズエネルギー

は、

$$G(T) = \Delta_f H(298\text{K}) + \{H(T) - H_{298}\} - T \cdot S(T)$$

で定義する。 $\Delta_f H(298\text{K})$  以外は生成量ではなく化合物のみで定義される値を用いる。

Barin & Knacke で採用されている。

注意すべきことは、JANAF 熱化学表の  $\Delta_f G(T)$  と Barin & Knacke の  $G$  とは同じ温度でも全く値が違っているので、混在して使うことはできない。

また、高温熱容量の与え方として、

A, 数値のみの場合、

B, 数値と整合する温度依存式の係数、

C, 数値と一致しない温度依存式の併記

などの違いがある。

これらの規約にはそれぞれ一長一短があるので、データベースの構築方針を次のように決めた。

- 1) 標準温度の生成熱力学諸量の採用に当たっては、熱化学的整合性を追求した NBS 化学熱力学表(D1)の値を最も重要視し、最優先に採用することとした。地図でいえば、三角点の情報に対応する。ポテンシャル関数として定義されているので、化学量論数（経緯度）を決めると一意的に関数値(標高)が決められる。実際に測定値から関数値を決めるには、3角法のように、近隣の化合物との組み合わせで決まる化学反応式に対応する反応熱から決める。当該化合物以外の化合物の関数値が既知であれば、当該化合物の関数値はそれらの既知の値を用いて導出することができる。もし既知の関数値がなければ、端から決めていく必要がある。熱化学的整合性を維持するのが難しいのは、一つでも測定値の正確度が悪いものが間違って評価されていたとすると、その影響はそれ以降の作業に大きく影響することになる。反応熱の測定値の報告者には、どのような誤差が含まれるかを自ら考察し報告することが義務づけられる。評価するものは、それぞれの研究者が採用する測定手段の特徴を知り、測定されるデータの系統誤差などに熟知している必要がある。多くの場合評価者は測定者でもあるので、常に正確な判断が求められる。
- 2) 現在の NBS のデータ集が 1982 年に刊行された後、NBS から改訂データ集は出されていない。他方で、CODATA<sup>8)</sup> は三角点に対応する標準生成熱力学量データについて新たな評価値を国際的な委員会方式で決定する活動を開始した。地図でいえば、基準点の異なる 2 枚目の地図が用意されつつある。CODATA のより新しい基準値に合わせるべきであるが、CODATA の標準体系に整合する化合物データの数が未だ少ないことから、本データベースでは NBS データを基準とした。新しい化合物をデータベースに追加するときには、どちらの体系に整合するかを確かめられるときには常に NBS 値に合わせることにしたが、多くの場合は記載がないので、なるべく NBS の基準値と整合するように、報告された絶対値を採用するのではなく、関連する化合物からの安定化エネ

ルギーを再現出来るように加工して追加した。

- 3) NBS 化学熱力学表は熱化学的整合性を最も広範に追求したデータ集として知られているが、どの程度整合性が満足しているかを、3 関数間の整合性でチェックした。通常の関係式では、

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

この関係がゼロとなるべきであるが、実際にはエントロピーは低温熱容量を積分し絶対値として評価され、エンタルピー変化は熱測定、ギブズエネルギー変化は蒸気圧測定、

emf 測定から前述の熱化学的整合性を加味して導出される。このように異なる実験技法で導出されるため、3 関数をどれだけ上の関数式を満足させながら評価できるかが最大の課題となる。特に熱化学ネットワーク的整合性の確保が面倒な作業となる。反応熱の測定値は熱容量などを用いてすべて 298.15 K の値に変換されるが、それから各化合物の生成エンタルピー値に割り付けるためには、現状では一括で最適解

| Table 2 Interconsistencies among $\Delta H$ , $\Delta G$ and $S$ |  |                          |     |      |       |
|------------------------------------------------------------------|--|--------------------------|-----|------|-------|
| $\Delta / u$                                                     |  | $u / \text{kJ mol}^{-1}$ |     |      |       |
|                                                                  |  | 1                        | 0.1 | 0.01 | 0.001 |
| 0                                                                |  | 79                       | 349 | 83   | 2     |
| 1                                                                |  | 27                       | 238 | 61   | 2     |
| 2                                                                |  | 6                        | 106 | 29   | 2     |
| 3                                                                |  | 1                        | 39  | 23   | 0     |
| 4                                                                |  | 0                        | 23  | 11   | 0     |
| 5                                                                |  | 0                        | 14  | 11   | 1     |
| 6                                                                |  | 0                        | 9   | 8    | 0     |
| 7                                                                |  | 0                        | 7   | 5    | 0     |
| 8                                                                |  | 0                        | 4   | 3    | 0     |
| 9                                                                |  | 0                        | 1   | 1    | 0     |
| 10 - 20                                                          |  | 0                        | 6   | 9    | 0     |
| 20 - 50                                                          |  | 0                        | 8   | 7    | 2     |
| 50 - 100                                                         |  | 0                        | 1   | 2    | 0     |
| > 100                                                            |  | 0                        | 2   | 7    | 1     |

を求める手段が望めないので、逐次的に端から決めていく。NBS 化学熱力学表では、3 関数が別々に記載され、かつ正確度を表すのにその有効桁で表している。結果を表 2 に示す。評価作業は酸素から始まり、次に水素と順次元素を増やして進めていくので、最初は整合性をとることに困難はないので、この表で差( $\Delta$ )がゼロとなる値を導出することができる。例えば、有効桁数が下 3 桁の場合 ( $U=0.01 \text{ kJ/mol}$ , 整合性はその桁で満足している。元素を増やし評価済みの化合物の数が増えると、一つのデータを追加するときに整合性をとらなければならない相手が多くなる。このため、差( $\Delta$ )をゼロとすることが出来なくなることが生じる。アルカリ元素までいくとこの 3 関数の整合性の縛りを緩和せざるをえないことが頻出する。表でいえば、有効桁数が下 2 桁以上になると、差( $\Delta$ )が大きくなり、時には 10 を超えることが出てくる。NBS 化学熱力学表にはこのような措置をした化合物にはその旨の記述がある。これが熱化学関数の整合性に関する評価の現状なので、データベースではこの値をそのまま使うことにした。ただし、標準状態は昔の 1 気圧、101,325 Pa を採用し、すべてのデータをこの条件に変更した。また

リンの標準状態も NBS 化学熱力学表に合わせることにした。

- 4) 高温熱容量の格納方式として、表形式ではなく温度依存性の係数を保存することにした。

- i) 温度依存は Kelley の式<sup>9)</sup>(次式 3 項まで)を基本とし、 $T^2$  項と  $T^{-3}$  項を追加した。

$$C_p = a + bT + cT^{-2} + dT^2 + eT^{-3}$$

他の温度依存性を採用しているデータ集からの採録に当たっては、再フィッティングを行い収録した。

- ii) ラムダ相転移のように急激に温度変化する相転移では、忠実に熱容量を再現するよりも、簡単な温度依存式を採用してカバーできない部分は相転移エンタルピーとしてカウントする方式を採用した。ギブズエネルギーが程よく再現できれば良いという考えである。

- iii) JANAF 熱化学表の熱容量は、無機材質研究所の和泉氏の協力を得て係数化した<sup>10)</sup>。

このデータ集の熱容量は、結構係数化するのが厄介な温度依存性を示しているので、一苦労も、二苦労もした。

- 4) エントロピー、高温熱容量の推算

高温で熱力学データを用いるためには、少なくとも生成エンタルピー、エントロピー、高温熱容量がそろっていることが必要である。これらの諸量がそろっている化合物はまれであり、特にエントロピーと高温熱容量の推算は重要となる。横川は大学時代、アクチナイドプニクタイトのエントロピーを網羅的に推算<sup>1)</sup>したことがあり、その後の低温熱容量測定からその正確さが実証されたものもあった。したがって、推算にあたっては、格子力学、スピノンに関するエントロピー考察など物理化学的根拠に依拠した推算を行うようにした。

また、横川は大学時代に高温熱容量を測定し解析を行った経験<sup>11-13)</sup>があったので、物理化学的に妥当な推算を行うように心がけた。特にエントロピーを正確に推算することは重要である。実験的には EMF 測定、蒸気圧測定でギブズエネルギーを評価するケースが多いが、これらの測定値の温度依存性からエントロピー変化を導出するのは危険であり、報告値の中にはあり得ないほどの大きなエントロピー値を示すものがある。また、状態図計算の中でも想定された状態図情報を再現するのにあり得ないエントロピー値を設定する報告例も散見される。化学熱力学データの役割は、どのような反応が起こりえるかを正確に予想することであるため、どのような温度変化を与えるかも極めて重要である。このため、エントロピー値の評価・推算にはその妥当性を常に検討しながら行った。

## 2. 3 データ集の刊行

このようにデータベース化を目指して収集・吟味・評価して作成した熱力学関数の集合を作った後、これをデータ集の形式で発刊する準備をした。最も重要な室温における 3 関数がそろっているもの、更には高温熱容量が与えられているもの、相転移がある場合には相転移温度、相転移エンタルピー変化が記載されているものをデータ集に格納することとした。

化技研では化学技術研究所報告という論文誌を定期的に刊行していたので、編集委員会と相談して別冊号<sup>14)</sup>としてこのデータ集を刊行することにした。何故化技研報告を選んだかということ、その発刊情報が Chemical Abstract に記載されること、世界中の研究機関（少なくとも化学系の研究機関）に配布されることが魅力的であったためである。

化技研報告の別冊として刊行されたが、冒頭にはデータベースの構築と同時に構築を進めていた化学熱力学計算システム (CTC: Chemical Thermodynamic Calculation System) の概要を記述し、その参考資料としてデータを掲載した。

このデータ集の波及効果については、Google Scholar を用いて行った考察を最後に記す。

## 2. 4 データベース化

このようなデータの集積の中から、標準温度で 3 関数が揃っていてかつ高温熱容量がある化合物を選び出し、データベースとした。

通常データベースの構築・運用・管理するにはデータベースマネジメントシステム (DBMS) を作るのであるが、今回は試作的性格が強かったので、高度なシステムは使わず、簡便な検索法を採用した。検索がかかった時にファイルの冒頭からすべてのデータを読み込んで該当するデータを抽出するシステムを作り、実際の端末での操作速度を見ながら速度的には十分であることを確認した。つまり、利用者が入力する時間が長くなるのに対し、入力後の処理には計算機の性能にもよるがほとんど時間がかからないことがわかった。このことは利用者が的確な入力を短時間で行えるように Man-Machine Interface を事前によく吟味・設計することの重要性を示唆している。

## 3. 化学平衡計算と化学ポテンシャル図構築

データベースである以上、検索して熱力学関数を知ることが、重要な機能のひとつになるが、多くの場合熱力学計算を行って対象とする化学過程、加熱・冷却などの熱過程に関連する数値データを取ることが重要な操作となる。更に高度な利用法として化学平衡計算と化学ポテンシャル図構築とがある。

### 3. 1 化学平衡計算の適用

熱力学の初期の発展は計算手段が不十分な時からすでに始まっていたので、複雑な計算をせずに、熱力学関係式・法則をフルに展開してからデータを当てはめるような使い方が多く発明されていた。このことがかえって煩雑さの原因となり、事前に熟知すべき項目が多くなり、熱力学データ利用の全体像を見失わせることにも繋がっていた。

他方で熱力学の良さは平衡の概念が対象とする系のギブズエネルギーが最小値をとる状態と定義されているので、この状態を計算から導くことが出来るのであれば、容易に平衡状態を理解することができる。このような計算は第 2 次世界大戦中のドイツが V ロケットの

推進力を計算するために適用したとされているが、戦後では NASA がロケットの推力計算に熱力学データと平衡計算とを結びつけたインハウス型のシステムを構築した<sup>15)</sup>。JANAF 熱化学表が軍の影響下で評価を行うようになったのもロケット等の推力の計算を行うことが要因のひとつであろう。

一般的に化学平衡計算<sup>16)</sup>が注目を集めるようになったのは、G. Eriksson が Solgas<sup>17)</sup> というプログラムを書いて、気体中の平衡計算ばかりでなく、固体と気体との異相間の平衡に拡張した取り扱いをしてからである。彼はさらに Solgasmix<sup>18)</sup> というプログラムを書いて、どのような融体、固溶体でも取り扱える基盤を提供した。

このプログラムとデータベースを結合すれば、飛躍的に熱力学データの利用法が進展することが容易に見て取れたので、Eriksson 博士に連絡を取り、Solgasmix の source program を購入し、データベースと一体化するシステムを構築した。

しばらく試運転してみたところいくつかの改善するところが出てきたので、Solgasmix のアップグレードを自力で行った。Solgasmix は Fortran で書かれていたので、変更も Fortran で行った。Solgasmix は未定定数法という手法で最小化問題を解くのであるが、未定定数を解く行列が化学ポテンシャル<sup>1)</sup>を与えるので、その改変も容易にできた。変更の主な点は

- i) 混合物の取り扱いは、Factor という Subroutine で活量と組成との関係を定義することによって行っているが、その中で取り扱う混合物の熱力学モデルとして次の 2 種類をコーディングした。
  - a) 理想会合モデル：複数の構成化合物から成る混合物で、ペロブスカイト型混合物などの取り扱いを可能にした。必要なことは構成化合物を選択することだけなので、実質的な coding は無し。すなわち、活量は組成と一致する。
  - b) Redlich-Kister<sup>19)</sup>型混合物。正則溶液型の混合物を一般化したモデルで、3 元以上の混合物に対して Maggiani の式を用いる。このモデルは状態図計算によく使われるモデルで組成を変数としているのでどの混合物にも適用出来る。
  - c) 状態図でよく使われる副格子モデルは採用しなかった。その理由は使う変数に直感性がないためである。つまり、計算をすれば必要なデータは導出できるが、値そのものの妥当性がわかりにくいことが上げられる。
- ii) Solgasmix の基礎的な関係式は行列で表されるが、その行列に条件を加えて、化学ポテンシャル一定の条件も付け加えられる様に改良した。実際の計算条件として、酸素分圧一定の条件が頻出するので、この条件があるのとないのでは使い勝手が全然ちがうことになる。この背景として、圧力一定下での平衡はギブズエネルギーの最小化を取り扱

---

<sup>1)</sup>系の全ギブズエネルギーは  $G = \sum_i n_i \mu_i$  で与えられ、成分 i の化学ポテンシャル  $\mu_i$  は全エネルギーを  $n_i$  で微分した量になっている。

うことに対応するが、個別の化学ポテンシャル一定の条件（例えば酸素分圧一定）で行うには、体積一定下でのヘルムホルツエネルギーの最小化を取り扱うことになる。

後日、G. Eriksson 氏を化技研に招聘して、しばらくの間、机を並べて研究、討議などを行ったが、そのとき次のような話を聞いた。

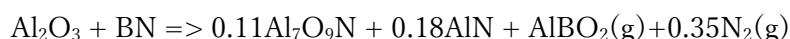
- 1) Solgasmix プログラムは大学関係者の間で有名になったためか、著者に無断でコピーが流布してしまった。事実、Eriksson 博士を連れだって出席した状態図計算の研究会で、solgasmix を友人からコピーして使っていると本人の目の前で述べる人まで現れた。何故か solgasmix は Free だという誤情報が蔓延していた。私自身は本人に連絡を取り、購入した。更に、CTC システムでの利用の許可も頂いた。
- 2) Original の Solgasmix を改変してまでも使っているのは、私以外ほとんどいないとのことであった。カナダの F\*A\*C\*T でも比較的早くから Eriksson と連携し solgasmix とデータベースの連結に着手していたが、solgasmix の計算条件の変更までは取り組んでいない。Eriksson 自身は常に改良し機能の拡大を行っていて、新たなプログラムは sage と名付け、著作権管理をするようになった。
- 3) Eriksson は、特定の大学にポストは持たず、ドイツの Aachen にいた Spencer 博士の庇護下であり、F\*A\*C\*T と連携を強めていた。Aachen には熱力の教科書で有名な Kubachewskii が引退後住んでいて、熱力学の拠点の一つである。Aachen にある GTT Technology が Sage と熱力学データを連結したシステムを提供するようになった。2002 年に、FACTSage<sup>20)</sup>と称して公開している。

計算例を示す。化学平衡計算の初期値として与えるのは、構成元素のモル数、温度、圧力

Table 3 Results of Solgasmix for  $\text{Al}_3\text{N}_4 + \text{BN}$  at 1673 K and  $P = 10^{-4}$  atm

|    | Compound | phase | Initial/mol | Last /mol  | Activity   |
|----|----------|-------|-------------|------------|------------|
| 30 | AlBO2    | G     |             | 9.9998E-01 | 7.1500E-05 |
| 5  | N2       | G     |             | 3.5604E-01 | 2.5457E-05 |
| 22 | Al       | G     |             | 3.3897E-02 | 2.4237E-06 |
| 26 | Al2O     | G     |             | 8.6440E-03 | 6.1805E-07 |
| 16 | BO       | G     |             | 1.6979E-05 | 1.2140E-09 |
|    |          |       | Total       | 1.3986E+00 | 1.0000E-04 |
|    |          |       |             |            |            |
| 42 | AlN      | C     |             | 1.7776E-01 | 1.0000E+00 |
| 43 | Al7O9N   | C     |             | 1.1015E-01 | 1.0000E+00 |
| 38 | Al2O3    | C     | 1           | 0          | 6.7890E-01 |
| 36 | BN       | C     | 1           | 0          | 2.2870E-02 |
| 37 | Al       | C     |             | 0          | 1.4183E-02 |
| 33 | B        | C     |             | 0          | 2.0660E-03 |

である。通常解は一つ与えられるので、結果は受け入れやすい。Table 3 に典型的な結果を示す。表の上部に掲載してあるのは、平衡下での各気相種の分圧を大きい順に並べ替えたものであり、下段には凝縮相の存在モル数が表示してある。出発原料の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  のすべてが BN と反応し、その半分は  $\text{AlBO}_2(\text{g})$  として揮発し、残りがナイトライドあるいはオキシナイトライドとして固相として残っている。他方、BN の B 成分はすべて揮発し、N 分は Al の窒化に使われている。反応式であらわすと、



と記述できるが、複数の反応が起こっていることがわかる。

このように複雑な反応でも唯一の解を与えてくれるので理解しやすく、熱力学計算の初心者でも利用可能な、パワフルなツールであることがわかる。Table 3 に示した例は化技研への技術相談として提起された問題であるので後述する。

### 3. 2 化学ポテンシャル図構築法の確立

Eriksson 氏の solgasmix に接して以来、熱力学計算法の中で化学ポテンシャルが重要な役割をしていることを理解するに至り、従来から進めていた化学ポテンシャル図の構築法の検討（特に一般化）を更に進めた。特に化学平衡計算と対となるべき化学ポテンシャル図構築法<sup>21)</sup>では大きな進展がなかったので、新しい構築法の開発に着手した。

当時の大型計算機端末でのグラフの利用はかなり煩雑であったので、CTC とは統合しない計算法として検討した。PC とその付属描画システムを用い、言語は BASIC とした。描画にはスクリーンを用いる場合と XY プロッターを使う場合を用意した。後に、使用言語を Pascal(Delphi)に移行した時には、更なる一般化を行い Polyhedron 法<sup>22)</sup>と称したが、出力に対しても window meta file の取り扱いを採用し、どのような媒体に対しても対応可能とした。

計算法自身は化学平衡計算より化学ポテンシャル図構築の方が容易であるが、多元系への適用性・難易性が異なる。化学平衡計算では、投入原料のモル数が指定されれば、どのような多元系多相間の平衡でもギブズエネルギー最小化のアルゴリズムで計算可能であるのに対し、化学ポテンシャル図では多元系になればなるほど、計算量は多くなり計算結果も複雑に込み入ってくるので、表示方法が煩雑になる。

#### (1) 座標軸の解釈の一般化：化学ポテンシャル図の新しい作図原理の提案

従来から提案され使用されていた平衡図（安定図）の考え方は、環境変数が変化するのに対応して指定された元素がどのように化学状態を変化させるかを示すものと定義されてきた。そのため、高温では酸素分圧、硫黄分圧などの気相種の分圧（あるいは分圧の対数）が座標として選ばれてきた。水溶液系ではプールベ線図のように  $pH$  と電位が選ばれる。他方で高温では考察対象となるのは一つの元素だけとは限らず、複数である場合も多く頻出する。合金あるいは複合酸化物は日常的に取り扱われている。従って、特定の元素を指定す

この表示法は高温化学の特徴を良く表している。つまり、どの元素も反応ばかりでなく拡散にも関与しているので、反応と拡散の駆動力を同時に扱うことの出来る化学ポテンシャルを用いて相平衡を記述することは理にかなっている。化学ポテンシャルの差は、拡散ポテンシャルと呼ばれているし、ある相が析出可能であるかは、化学ポテンシャル値と生成ギブズエネルギー変化から求めることができる。図 1 に示したのは、初めて 3 元系の一般化された化学ポテンシャル図を構築した時のもので、Fe の  $\text{SO}_2(\text{g})$  下での劣化を解析するためのものである<sup>23)</sup>。

数学的には、化学平衡計算と化学ポテンシャル図構築は双対の関係にあると指摘された。初期モル数を指定した時のギブズエネルギーの最小化を求めるのは化学ポテンシャル空間内の図(多面体)と初期モル数に対応する面との交点を求めることに対応することになる。この指摘は PC 用データベースに用いる化学平衡計算プログラムを勾配ベクトル射影法という Solgasmix とは別のアルゴリズムで開発された科学技術社の松本氏に教えてもらった。

使用言語を BASIC から Pascal に変更したのに伴い、高度な取り扱いが可能となったので、計算法の工夫を試みた。特に末端処理は、多元系になるほど面倒になるので、その克服を試みた。末端効果を取り除くため、多面体法<sup>22)</sup>と名付けた新たな方法を提案した。

11

ヤルの領域をあらかじめ設定し、多元系化学ポテンシャル空間の限られた領域を表す多面体（3次元であれば立方体）を用意する。この面を化合物と類似の面と取り扱おうと、すべてのプロセスが多面体と新たな面との交差を求める課題に変換できる。つまり、この（多元的）立方体を点と稜とで表し、全体をグラフとして一括して取り扱うことにする。

- (ii) 多元系化学ポテンシャル空間では化合物は平面で表されるので、現在得られている多面体の各構成点に対して、新たな面が上か下かに判定できる（Beyond—Beneath 関係）。
  - (iii) 多面体を構成する稜の中で、片端が beyond 他端が beneath となる稜を選んで、この線分と平面との交点を求める。
  - (iv) 求められた交点が存在する稜に隣接する稜で同じ条件を満足するものを探し、次の交点を求める。
  - (v) この操作を推し進めると、求められた点と点が構成する稜が求められ、稜が構成する新たな面が現れる。
  - (vi) このように求められた面が取り扱っている化合物の安定域をしめす面となる。
- (3) 表示の工夫

この多面体法はどのような多元系にも応用でき、計算結果も導出することができ、失敗する可能性も低い。ただし、求められた多面体を表示するには一工夫必要である。

- (i) 表示変数の工夫：化学ポテンシャル空間では凸型の多面体になるので、表示法によっては重なってしまうことも生じる。重なりを避けるためには、化学ポテンシャルの差をとるとうまくいく。この異なる元素の化学ポテンシャル差は不可逆過程の熱力学では拡散ポテンシャルと呼ばれる。

例 1 Fe-S-O 系 金属と非金属の系では、金属元素の活量対数と非金属元素に関する活量対数が有用であるが、非金属元素が 2 種類ある場合には、活量係数の比の対数が有用である（図 1 参照）。

例 2 Fe-Cr-O 系 複合酸化物のように金属元素が 2 以上ある場合で、どちらも重要な場合には、 $\log a(\text{Fe}) - \log a(\text{Cr})$  のように活量比の対数あるいは化学ポテンシャルの差が有効である（図 2 参照）。

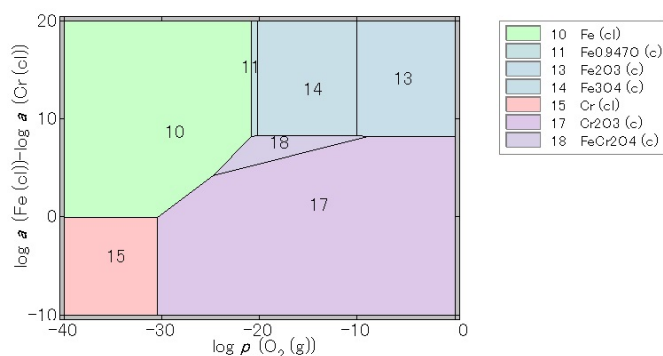


図 2 Fe-Cr-O 系の化学ポテンシャル図

このような取り扱い

は一般化できるので、多くの系で有用な化学ポテンシャル図を構築できる。

(余談 1) 活量比の対数あるいは化学ポテンシャルの差を座標として使用することを提案したのであるが、私が学会発表したときは一度も質問を受けたことはないが、他の人がこの標記を用いて発表したときは、従来の活量の用い方とは異なるので、おかしい取り扱いをするべきではないとクレームを受けたとの報告を受けた。従来法から一般化された手法へ飛躍したときに、新たに獲得された積極的な面と、従来法からはずれてしまう点をきちんと説明しなかったためと思われる。2 元素の化学ポテンシャルの差は拡散ポテンシャルと呼ばれるほどなので、拡散に馴染みのある人には容易に受け入れてくれるであろう。活量比は、びっくりする人が多いかもしれない。更に溶液論では構成化合物の活量を 1 として定義することが普通なので、たとえば、 $\text{LaCrO}_3$  中の Cr の活量を定義すること自体違和感があるのは想像がつく。他方で、鉱物分野で熱水中を拡散する陽イオンが種々の異なる結晶を生成する駆動力になるため、熱水中の陽イオンの活量比あるいは活量の積などを用いて安定域を議論することは、Helgeson などによって提唱されている<sup>26)</sup>。私が神田の古本屋で見つけたロシアの鉱物の教科書<sup>27)</sup>でも一般化された化学ポテンシャルを用いている。

計算熱力学が発達してはつきりしたことは、化学ポテンシャル空間上の一点（それぞれの元素の値が一意に決められている状態,  $(\mu(\text{A}), \mu(\text{B}), \mu(\text{C}))$ ) では、どのような化合物( $\text{A}_l\text{B}_m\text{C}_n$ )の活量  $a(\text{A}_l\text{B}_m\text{C}_n)$  も次のように定義できる。

$$\begin{aligned}\mu(\text{A}_l\text{B}_m\text{C}_n) - \mu^\circ(\text{A}_l\text{B}_m\text{C}_n) &= RT \log a(\text{A}_l\text{B}_m\text{C}_n) \\ &= \{l \mu(\text{A}) + m \mu(\text{B}) + n \mu(\text{C})\} - \mu^\circ(\text{A}_l\text{B}_m\text{C}_n)\end{aligned}$$

ここに  $\mu^\circ(\text{A}_l\text{B}_m\text{C}_n)$  は化合物( $\text{A}_l\text{B}_m\text{C}_n$ )の純相の化学ポテンシャルである。この計算は化学平衡計算でも、化学ポテンシャル図計算でも頻出するものであるが、この時用いられる元素の化学ポテンシャルを

$$\mu(\text{A}) = \mu^\circ(\text{A}) + RT \ln a(\text{A})$$

と表して、活量をその温度で定義される標準値を用いて定義することを陽に説明しなかったのが間違いだったか？ JANAF 熱化学表でも採用されている各温度で元素の標準状態を定めそのときの生成ギブズエネルギーをゼロとする定義を採用していたので、暗黙の了解があるとして説明しなかったのは不親切であっただろう。一方で、化学ポテンシャルの温度変化を取り扱う時には、元素化学ポテンシャルの標準値は標準温度 (298.15K) でのみ定義した方式を採用した方が便利なので、この時は元素の活量は用いないようにしている。

(余談 2) 熱力学的計算・解析・考察が進んでいる分野ほど、データの収集、解析法の提案・普及が進んでいるため、分野独自の取り扱いをする場合が多い。最もよくそのような特色が現れるのはデータ集であり、データを取り扱うモデルなどである。CTC では化合物のデータに焦点を当てているので、おもに化学的な取り扱いを目指

している。

(ii) 3次元多面体図の取り扱い：座標変数が3つ以上必要な場合には、特別な取り扱いが必要となる。

A) 断面の生成：3次元多面体が複数存在する図形で、特定の化学ポテンシャルを指定して断面を作り、平面上に図示することができる。化学ポテンシャル値を変更すると、その値に応じて断面の内容が変化する。

B) 多面体の一部透明化：化合物に関連付けられている一つの多面体を透明化することによって、他の化合物間の相平衡に対応する多面体構造が出てくるので、考察したい相平衡を浮き彫りにすることができる。

このプログラムの入力ファイルは、CTC データと類似ではあるが同等の構造とし、化学平衡計算に用いるデータを用いて化学ポテンシャル図構築を行えるようにした。CTC データベース内の化合物のデータが、既存の平衡状態図と矛盾がないかを調べるには化学ポテンシャル図構築は便利であった。化学平衡計算でも化学ポテンシャル図構築でも、一群のデータセットの中に一つだけ間違ったデータが混入していると、その間違いは容易に見つけ出しやすい。例えば、ある化合物のギブズエネルギーが極端に大きな負値をとると、その影響が周辺の化合物の安定性に影響（その化合物だけが常に安定な様に振る舞う）を与えるし、仮に本来とるべき値よりも正に変位していると、安定域が出てこないことにもなる。

このような意味でも、化学ポテンシャル図の構築・検証は新たにデータベース化したデータの既格納のデータ群との整合性を確かめる良いツールを提供する。ただし、初心者にはハードルが高いので、それなりの習熟期間が必要になろう。

### 3. 3 状態図計算用プログラムの開発

Solgasmix で、Redlich-Kister<sup>19)</sup>融体・固溶体を取り扱い可能にしたので、簡単な計算プログラムを用意し、これらの融体データと定比化合物との平衡関係を計算し、状態図情報と融体データとが整合するようにフィッティングを行った。前述のように多くの状態図計算を行うときに採用される副格子モデルは採用しなかった。

この部分の目的は、2元状態図で固溶体・融体が関与する平衡関係を逐次的に計算するもので、多元系多相間の化学平衡を計算する準備のためである。具体的には、アルミニウム製錬、固体酸化物燃料電池の研究開発で必要となる状態図計算を行った。

### 3. 4 統合システム CTC/SOLGASMIX<sup>14)</sup>

化学熱力学計算システム（CTC/SOLGASMIX）では、熱力学データベースと化学平衡計算ソフト SOLGASMIX を連結したシステムとしたが、世界的にもみても比較的早く構築されたほうであり、特に全画面での入出力方式の採用は多分初めてであった。

このシステムを設計するにおいて考えたことは次の通りである。

- 1) 当時利用可能になった全画面編集機能を活用すること。フォートランのソースコードを全画面編集で行うことはもちろんのこととし、データベースの諸機能も全画面入出力機能を用いる。
- 2) 通常、計算ソフトは汎用性を考慮して、機械依存的な部分は排除して書き下されている。例えば、solgasmix はフォートランで書かれているが、どのコンパイラでコンパイルしても実行可能なファイルに変換できることに配慮されている。
- 3) 他方、Man-Machine Interface を改善しようと思えば、より先進的だが機械依存性が強い機能を使うことが望ましい。当時、富士通のシステムでは IPF という全画面での入出力を可能とするプログラミングをサポートしていたので、このソフトを使うことにした。この採用により、このソフトを他の場所に移植することにはほぼ困難となることが予想された。
- 4) それでも、このソフトの利用に踏み切ったのは、なるべく全画面の入出力になれておきたかったからである。事実、Man-Machine Interface の構築には何を入力するかわからない利用者に対して大枠で、どのような入力に対してもソフト的に防御し、かつなるべく利用者に入力させないこと、選択肢を選ぶ操作を多用するなどのテクニックを学んだ。
- 5) 化学ポテンシャル図構築法の機能はこの CTC では付与しなかった。得られる結果が即理解出来ることを優先したため、SOLGASMIX を主要な計算ソフトとした。ただし、データの集積・評価作業では化学ポテンシャル図の構築は重要なツールなので、CTC システム外で利用することとした。
- 6) この CTC システムの移植に関する後日談は最後に述べる。

このシステムは早期に稼働開始し、運用しながらシステムの追加・補修を行うこととした。全体の説明は文献 14) に詳述した。

### 3. 5 運用時の実際の利用者

熱測定学会、熱物性シンポジウムなどの会合がつくばで行われたときは、CTC のデモンストレーション<sup>28)</sup>を行ったが、実質的にこのシステムを用いたのは上司の土器屋氏と筆者自身である。

土器屋氏はエネルギー化学者であり、触媒屋であるので、常にどのような化学式が進行可能であるかを知りたがった。冒頭で記したように、自分で Barin Knack のデータを計算機上で活用していた人間であるので、CTC が使えるようになってからは、重宝であることはすぐに理解し、良く端末の前にすわって活用する姿が見られた。化学反応についてはアイデアマン的な様相が強かったので、何か思いついたら端末の前に座って CTC を利用していた。

私自身の研究では、アルミニウムの溶鋳炉法の開発研究、固体酸化物燃料電池の開発研究

ともに熱力学計算は必須であったため、CTC をフル活用しながら、研究成果を上げてきた。ときには当時のシステムでは達成できないことにも遭遇したので、自分の必要に応じて、データベースに格納されているデータの不十分さを補うために、自分が必要とするデータを新たに生成するなり、自分が必要とする操作ができるように solgasmix に入力するファイルの編集が出来るように新たなサブシステムを構築しながら検討を進めた。詳細は 4 応用で述べる。

化学平衡計算を自分の研究に使って見たいという人がいたので対応した。所内では触媒関係の葭村氏<sup>29)</sup>が使った。外部では実際に筑波まできて計算をした中では東京都清掃研究所の占部氏がもっとも正統的な利用を行った。その内容は後述する。

### 3. 6 歴史的な位置づけ

#### (A) 評価活動

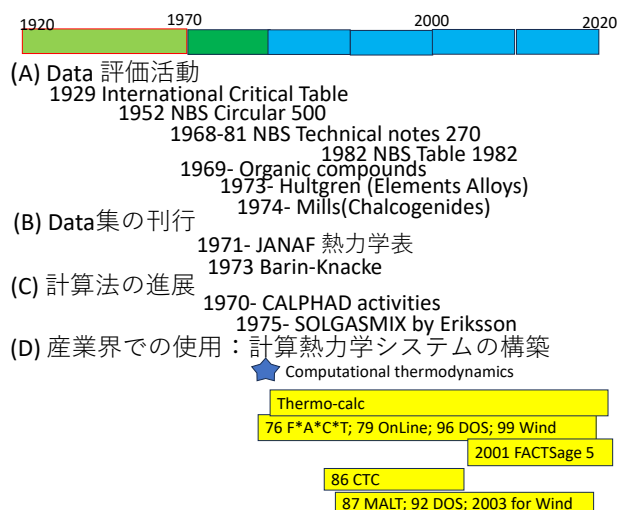
熱力学データの評価活動は、1920 年代の International Critical Tables<sup>30)</sup>に始まるとされる。幸いにも化学技術研究所の図書館にあることを突き止め一読したことがある。その後米国の NBS (National Bureau of Standards, 後の NIST (National Institute of Standards and Technologies ))が継続的な評価活動<sup>31-33)</sup>を開始したが、このシリーズは 1982 年で断絶した。

NBS 以外でも、元素・合金に関する Hultgren の評価値(参考文献 D5), Mills によるカルコゲナイドに関する評価値 (D4) などが 1970 年以降刊行されている。

#### (B) データ集の刊行

より実用的なデータ集あるいは分野を限ったデータ集の発刊が 1970 年代から始まる。最も代表的なものは JANAF 熱化学表 (参考文献 D2) である。Barin & Knacke のデータ集(D6, D7)は、Kubachewski Alcock の冶金熱力学の教科書(D3)の付録として掲載されていたデータをより広範な化合物に拡大したものである。

ロシアでも同様なデータ収集評価活動が行われた(D11)。イギリスでは National Physics Laboratory がデータ収集活動を行っていたが、本としての発刊はなかった。MTDATA と呼ばれる冶金用のデータベースを構築している。



(C) 他方で、熱力学データを用いた

図 3 熱力学データベース関連活動の歴史的展開

計算法の発展も 1970 年代以降めざましいものがある。前述のように、1975 年に G. Eriksson が solgasmix<sup>18)</sup>を公表して以来、化学平衡計算が手軽に行えるようになった。Eriksson 自身は、GTT 社に依拠して、より高度な ChemSage<sup>34)</sup>を構築している。またカナダの F\*A\*C\*T と緊密な連絡を取り合って、お互いに協力関係を築いている。オンライン利用システムで 1983 年頃からすでにデータベースと solgasmix との統合したサービスを行っている。2002 年から FACTSage<sup>20)</sup>の運用開始している。

1970 年から CALPHAD (Calculation of phase diagrams) 活動が始まり、年 1 回の会議と年数冊の同名の科学論文誌が発刊されるようになった。最初は合金分野で開始されたが、その後セラミックスなどの他の材料系にも広がった。単に熱力学データを用いて状態図を計算することを奨励するだけでなく、最も基本となる合金、化合物の生成エンタルピー変化について、CALPHAD による推算値 (最適値)、熱測定による測定値、量子力学計算値、経験的な推算値をお互いに比較検討して、それぞれの得失を理解し合う作業も行うなど、幅の広い活動をしていた。特に異なる手法で得られたエンタルピー値の比較は合金系で盛んであり、化合物系ではやや進展は遅れている。

(余談：Calphad で用いる溶液モデルを巡る大論争)

筆者がシカゴ大学 Kleppa 教授の下で高温熱量計を用いて、Cs-CsX 系、Cu-Ti 系の反応熱を測定していた時期に、Wisconsin 大学の Y. A. Chang 教授が熱力学関係の会議を開催、恩師の高橋先生が熱測定分野で招待されたので、シカゴから案内がてら小生も出席した。熱測定関係では、他に Kleppa などが出席しており、計算熱力学の勃興期だったので、多くの研究者が参集していた。その中に半導体関係の融体の取り扱いで Associated Solution model の先進型に関する発表があり、大論争が勃発した。最初の質問者との間でアグレッシブなやりとりが始まると、発言希望者が大勢出てきて、座長も時間遵守は諦め、発言したい人には全員発言させる方針に変更し、それから延々と議論が続いた。

その後の Calphad 世界では、どのようなモデルでもほぼ受け入れられるようになった。前述の様に、熱測定値、その他のギブズエネルギー関連測定値、理論計算値、経験論的予測値などを横断的に比較検討する場として生成エンタルピーが選ばれ、アプローチの違う値でも比較検討するという気風が確立された。雨降って地固まるか？

状態図計算技法は飛躍的な発展を遂げたのに比べ、化学ポテンシャル図構築法の発展はやや寂しい印象をうける。Linkson ら<sup>21)</sup>は図構築法として、一点一点法、線消去法、凸多角形法に分類しているが、ほとんどが凸多角形法を採用していた。筆者が開発した凸多面体法<sup>23)</sup>は、いろいろな点で一般化した方法である。多くの凸多角形法は描画平面に直接描画する多角形を書いていく方法を採用しているが、凸多面体法は多元化学ポテンシャル空間で多面体を形成し、その後描画領域を含む関数空間に投影する方法を採用している。この方式を採用することによって、座標の物理化学的意味も一般化され、適用範囲を広げることができた。残念ながらこのような貢献をしても、分野としての盛り上がりは小さかった。

#### (D) 工業的利用

1970 年代後半から工業的に熱力学データを積極的に利用していこうという意識が高まり、シンポジウムも開催された。前述のようにロケット分野ではデータベースの構築と計算ソフトの統合した In-house 型のシステム構築から始まったが、徐々により一般的なシステムを構築し、より広い工業的な目的に用いることに関する会議が開催されたのが 1978 年から 1980 年<sup>35-37)</sup>にかけてである。

その当時にはすでにデータ収集はいくつかの主要な研究機関等で行われていたが、データセンターとして機能する活動も始まった。カナダの F\*A\*C\*T (Facilite du Analysis Chemical Thermodynamique) はどちらかというと化学的な側面を強調し、スウェーデンの ThermoCalc も 1970 年代後半から主に製錬分野での合金系の状態図活動を中心に開始している。ともに、大学のセンターとしての活動を継続する形で続けている。大学での研究活動として行っているのが人材的には途切れることなく継続している。国内では東北大学が状態図計算の拠点として活動を行っているが、センター的役割はあまり強くない。実際に大学院卒業後民間会社に勤めることを前提として、状態図計算と同時に実験的な研究も並行して行っているのが特徴的である。不思議なことに米国ではこのようなデータベース計算システムが設立されていない。ロシアでは IVTAN の個別熱力学表をベースにした計算システムを後に構築した。英国では国立物理研究所が MTDATA という製錬からはじまったデータベースの構築を行っているが、F\*A\*C\*T、ThermoCalc と比べると活動は少ない。ドイツではデータ集の刊行では先んじていたが、データベースの確立と計算ソフトとの統合という観点では進展はない。GTT Technology が Solgasmix を中心に活躍しているが、本格的なデータベースとの統合は F\*A\*C\*T に依存している。横川は Eriksson と個人的なつながりがあったので、Sage 等の入力データ構造と同じファイルを読めるようにした。フィンランドのグループによる HS Chemistry<sup>38)</sup>は PC 用システムとしては早くから公開されてきたが、そのデータの内容あるいはソフトについては否定的な意見が散見される。従来の熱力学データ活動に関与してグループあるいは研究者によるものではないので、初歩的なミスが多かった。熱力学計算に用いるデータをどのように準備するかに習熟していないグループと思われる。後に、IVTAN の Iorish の論文<sup>39)</sup>を紹介する。

このように見てくると、F\*A\*C\*T、Thermo Calc には負けるが CTC/SOLGAMIX の開発・運用は比較的早くに立ち上がったと認識することが出来る。

#### 4. CTC/SOLGASMIX の応用例

ここでは CTC/ SOLGASMIX がどのように使われてきたのかを横川が関与してきた研究開発課題を例として概観する。

##### 4. 1 アルミニウム溶鋳炉法<sup>40)</sup>の開発

与えられた課題が電気を使わずにアルミニウム製錬を行う方法を開発することであった

40)。石油ショックによって電力代が跳ね上がったために出てきた課題である。当時は知らなかったが、元東大教授増子昇氏がこの方法に激しく批判的であったという<sup>41)</sup>。増子先生の後、研究室を継いだ山口周先生が教えてくれた。増子先生は化学ポテンシャル図についても一家言ある人で、私の開発したプログラムは評価してくれた。先生の前でアルミ製錬の話をした記憶はあるが、批判めいたことは言わなかった。熱力学的に裏打ちされた成果であったので良しとしたのか？いずれにしても CO<sub>2</sub> 排出を削減しようという現在の視点からすると真逆の課題であった。

最初に Al-O-C 系の熱力学データの評価を行い、次に Al-Si-Fe-C 系の熱力学データの評価を行った<sup>42)</sup>。

Al-O-C 系の高温状態図は Norway, Trondheim の Motzfeldt 博士が実験的に決めていたので、この状態図挙動を再現出来るように、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Al<sub>4</sub>O<sub>7</sub> などの定比化合物の熱力学データの評価値を導出するとともに、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> 系融体の熱力学的データを推算した。

後に Motzfeldt 博士を筑波に招待し、氏が携わってきた高温化学の興味深い現象などをお聞きすることができた。

(余談：Motzfeldt 博士から学んだこと) 熱力学計算を行うと、真空中での蒸気圧と、不活性気体中での蒸気圧は同じと計算されるが、実際に実験を行ってみると、様相は全く異なってくるとのこと。不活性ガスといえども、存在することによって、分子間の相互作用（衝突）によるエネルギー状態の伝播が激しく、例えばアルミナと炭素をある距離を挟んで置いた場合でも、アルミナの表面からの揮発反応が起こるとのことであった。逆に真空中では何も起こらない。その後長く熱力学計算に従事することになるが、計算だけで物事を断定的に言うてはいけなと心するようになった。後に、燃料電池などの流速の遅いガス流にさらされる状態でも長年保持すると揮発反応が顕著になるとの視点をもつことができたのはこの話の示唆があったからである。

アルミの溶鋳炉法といって

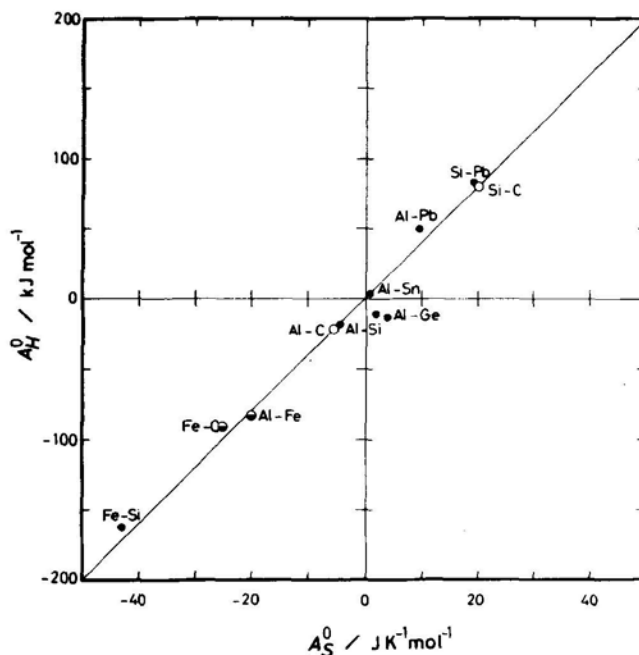


図4 アルミニウム製錬に関連した合金状態図計算で推算した Redlich-Kister 係数第1項のエンタルピーとエントロピーの相関<sup>42)</sup>。勾配は 4000 K に相当。

も生成できるのは Al-Fe-Si 合金なので、Al-Fe-Si-C 系の状態図計算を行い、炭素を含有する合金の熱力学諸量を推算した。関連する合金系の状態図計算を行い、合金融体の熱力学的性質は Redlich-Kister 方式に基づいて 2 項で表現する方法を採用し、状態図を再現するようにパラメータを決めた。この時第 1 項のエンタルピーとエントロピーとに図 4 で表されるような相関があることを前提としてフィッティングした。この相関の勾配は 4000 K となっている。第 1 項は 2 元素間の相互作用の大きさを表しているので、4000K 近くになると第 1 項の大きさはほとんどゼロになることを仮定していることになる。第 2 項は非対称性を表すパラメータなので、各 2 元系で様々な挙動を示すので、ここでは更なる相関は求めなかった。

必然的に Fe-C 系を中心にして、当時入手可能な熱力学データを集めると、否応もなく鉄冶金学で蓄積されたデータ群に向き合うことになった。

(余談：金属製錬から学んだこと) 今回の命題はアルミニウム製錬において電力を使わないということなので、最初に熱化学的な手法を検討するに際し、他の金属がどのような方法で製錬されているか、特にどのような高温熱源を用いて製錬に必要な吸熱を与えるかを考察した。安定な金属酸化物の炭素還元、金属ハロゲン化物の電解、マンガン酸化物と塩化物の化学形態の変化を伴う Toth 法、MgO の Si 還元法など興味深いプロセスが多い。

(余談：鉄冶金熱力学から学んだこと) 鉄合金関連のデータの蓄積は豊富であり、同じ取扱法で整備してあるので、求められている融体を記述する係数が綺麗に元素の周期律表との相関が見事に現れている。ただし、鉄中心の取り扱いなので、一般的な取り扱いとは異なる溶液モデルが採用されているため、そのまま用いることが出来なかった。しかし、その精神はくむことが出来た。取り扱った系は僅かであったが、Redlich-Kister 係数を導出時に、なるべく相関性を考慮した係数になるように考慮したのも背景には鉄冶金学がある。その結果が図 4 である。もう一つ鉄冶金熱力学から学んだことは、実用的であることに注力していることである。鉄冶金で特殊な取り扱いをしていると痛感したものの、これも実用的な見地から行っていることに気がつき、感心したことがある。多くのデータ集、データセンターではデータを取りそろえることに注力するが、どのように使われるかまで配慮しているケースは限られている。やはり、鉄鋼分野は人も多いし、種々の熱力学的検討もしなければならないので、そのような配慮がされているとの思いに至った。

次に取り組んだのが、化学平衡計算をアルミニウム溶鋳炉法に適用することである。溶鋳炉では、コークス（炭素）を燃焼させ、高温を得ると同時にボーキサイトなどの鋳石を還元するのに必要な反応熱を供給することになる。生成したアルミニウムを金属（合金）として取り出すためには、再酸化を防止する必要があるため、コークスを完全燃焼することができない。CO までの部分燃焼であると、燃焼熱は  $1/3$  に成ってしまうので、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  を炭素還元するのに必要な炭素 3 モルに加え、この反応に必要な熱を供給するためにさらに多量のコ

ークスを燃焼する必要がある。その結果、多量の CO が発生する中での還元になるため、生成物として  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (g) 生成などの揮発反応、炭化物 ( $\text{Al}_4\text{C}_3$ ,  $\text{SiC}$  など) 生成、再酸化を抑えながら、どれだけの収率で還元出来るかが勝負となる。

Al-Fe-Si-O-C系の熱力学データを前述のように取りそろえて化学平衡計算を行った。最初に、実験室的な坩堝実験で行った結果を解析するために、化学平衡計算を行い、比較検討して、データの有効性を確かめた<sup>42)</sup>。溶鋳炉内での現象に適用

するためには、炉内でどのような現象が起きているかを予め把握しておく必要がある。コークスの酸素燃焼域をどう形成するかは実験的にも大きな問題で、何度も試行錯誤的実験が続けられた。このコークス燃焼域の直上に還元域を作り、合金を生成することになる。実験用溶鋳炉から数回湯だしすることができ、得られた合金組成を高温平衡の関係から炭素との共存組成と比較した<sup>43)</sup>。

鉄溶鋳炉と比較した時のアルミニウム溶鋳炉の特徴を以下で示す。

鉄溶鋳炉はコークスを酸化して一酸化炭素を生成し、そのときの反応熱で炉を暖め、出来た一酸化炭素で鉄鉱石を還元して、鉄と二酸化炭素を生成するものである。高炉と呼ばれるほど背の高い炉となるのは、上昇する一酸化炭素が降下してくる鉄鉱石を徐々に還元する領域を上下に長くとるためである。

アルミニウム溶鋳炉では、コークスを空気ではなく純酸素で酸化させて一酸化炭素を得

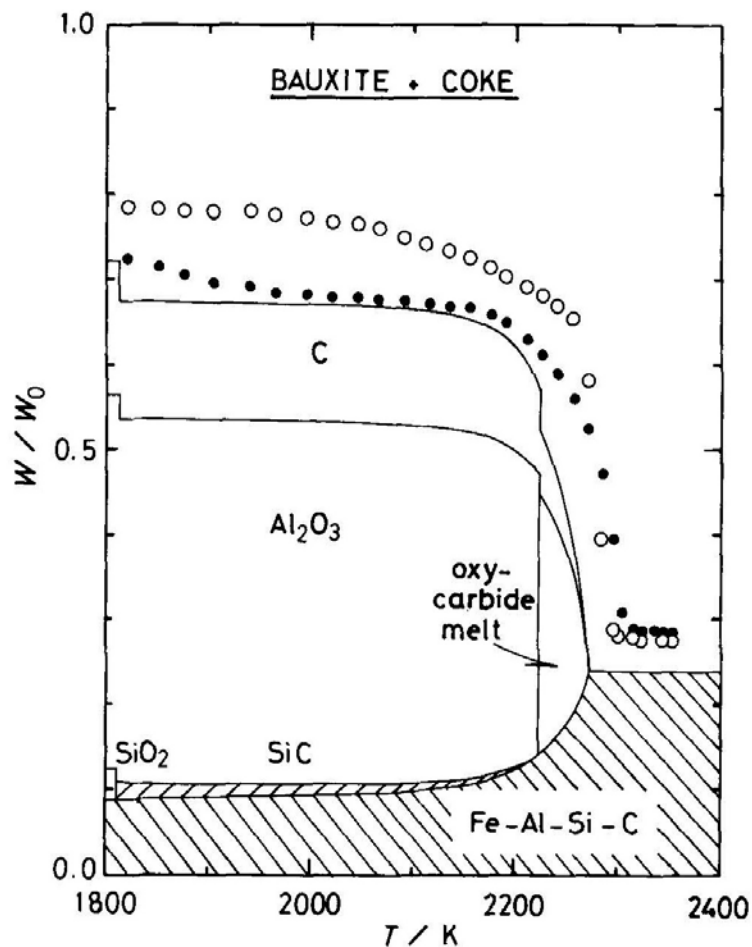
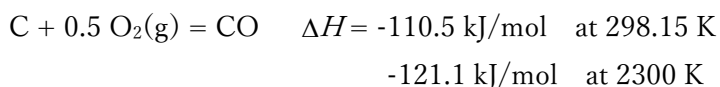


図5 CO 流通下でのボーキサイトの還元実験の重量変化と化学平衡計算結果の比較：<sup>24)</sup>黒丸（ボーキサイトとコークスの粉末混合）白丸（粒での混合物）

ときの反応熱で、一酸化炭素とコークスを高温まで熱する。炭素の CO への断熱火炎温度は、室温の反応生成熱



を CO の加熱に使えるので、3490 K までに達する。アルミナの還元温度まで CO を加熱するのに、67.8 kJ/mol 必要なので、生成 CO 当たり、2300K で 42.7kJ/mol 供給出来る。実際には還元に使われるコークスとアルミナの加熱分も含めると

$$H(2300) - H(298.15)(0.5\text{Al}_2\text{O}_3 + 1.5\text{C}) = 0.5 \times 250.9 + 1.5 \times 43.1 = 190.1 \text{ kJ/mol}$$



合計して炭素 1 モルで使える熱量で割ると、 $(190.1 + 655.89)/42.7 = 19.8$  モルのコークスがアルミニウム 1 モル製造するのに必要となる。つまり、アルミナ団鉱とコークスの反応は CO の激しいガス流の中で行わなければならない。

他方で、アルミナの還元は還元反応ばかりでなく、コークスとの反応による炭化物生成あるいはアルミナとコークスの反応による揮発性アルミニウム化合物の揮発反応とも競合しなくてはならない。従って、溶鉱炉の姿は、CO 生成によって高温域が生成したら速やかに還元を進行させ、揮発あるいは炭化を防ぐために液体を生成して分離、湯だしをすることになる。実際には団鉱には鉄、シリコンを含んでいるので、アルミニウム-鉄-シリコン合金として取り出すことになる<sup>42)</sup>。湯出しした合金の組成が平衡計算で得られる炭素と平衡する液体合金の液相線上にのることから<sup>43)</sup> いくつかの実験ではほぼ温度一定で還元過程が進行していたことがわかった。

(余談：研究開発の仲間について) 5 年以上を費やしてアルミニウム溶鉱炉法の基本的な可能性は実証することが出来たが、この間あまり他の研究機関と議論することもなく、民間で同じ溶鉱炉法を行っていた三井系の会社とも議論も出来ず、フラストレーションがたまっていた。米国の製錬関係(Light Metals)で発表したときには、好意的な Alcoa(Aluminum company of America)と批判的な Alcan(Aluminum company of Canada)とに挟まれたが、Alcoa の人とは良い議論ができた。国内では後に私の耳に増子先生<sup>41)</sup>の批判的論評が届いたが、実際に議論したことはなく研究に生かすことは出来なかった。後日、増子先生の後を継いだ山口先生が企画したマシコシンポジウムの 1 分野が計算熱力学だったので、私自身が行ってきた化学ポテンシャル図の研究成果を発表<sup>44)</sup>した折に増子先生に座長をして頂いた。増子先生は日頃から若いときにすでに 3 次元図を提案したことを自慢しておられた。前述のように私の方は既に一般的なアルゴリズムを発明しどのようなポテンシャル図でも構築できるプログラムを開発し、3 次元図も構築できることを示していた。その成果に関する講演であったが、直接には私の成果には言及せず、私が予稿で引用したコルジンスキー「鉱物共生の物理化学」<sup>27)</sup>のことをしきりに述べておられた。残念ながら今回もまともな

議論はさせてもらえなかった。研究開発の仲間という観点では、次の固体酸化物燃料電池では状況は真逆で、良い成果を出せば国内外からすぐに反響が伝わってくるようになり、有意義な討論も頻発に行えるようになった。

#### 4. 2 Solid Oxide Fuel Cells (SOFC) の開発研究での適用

1989 年より固体酸化物燃料電池の研究開発を開始したが、この開発研究は現在でも続けられているので、ここでは国研時代となる 1999 年までの事項について主に述べる。

##### 1) SOFC 技術の概要

SOFC は高温型の燃料電池であるので、用いられる材料も高温での熱的安定性、化学安定性、機械的安定性が要求される。機能的には、図 6 に示すようにイオン伝導性を持つ電解質の片側に空気などを流して空気極上で酸素と電子から酸化物イオンを生成する。電解質の反対側には燃料を流して燃料極上で水素などの燃料と電解質を通して輸送された酸化物イオンとを反応させて水蒸気を発生させる。二つの電極反応を合わせると水素の酸素による酸化・燃焼反応となっている。他方で電気は、電子あるいは酸化物イオンとして流れ、かつ空気極と燃料極には電位が発生するので、発電していることになる。燃料電池は熱エネルギーを経ずに直接発電する技術である。セパレータは空気と燃料を分けるという意味で用いられているが、電氣的にセルとセルをつなぐという意味ではインターコネクトとも呼ばれている。

##### 2) 熱力学データの収集の本格的開始

固体酸化物燃料電池の場合には、電解質、空気極、インターコネクト材には複合酸化物が用いられ、燃料極には Ni が用いられる。熱力学的検討には、電解質として用いられる蛍石型のジルコニア系固溶体の熱力学と、主にペロブスカイト型酸化物の熱力学が必要となる。先のアルミニウム製錬のところで記したように、鉄冶金を参考にして、なるべく広範な化合物を対象にして、データ

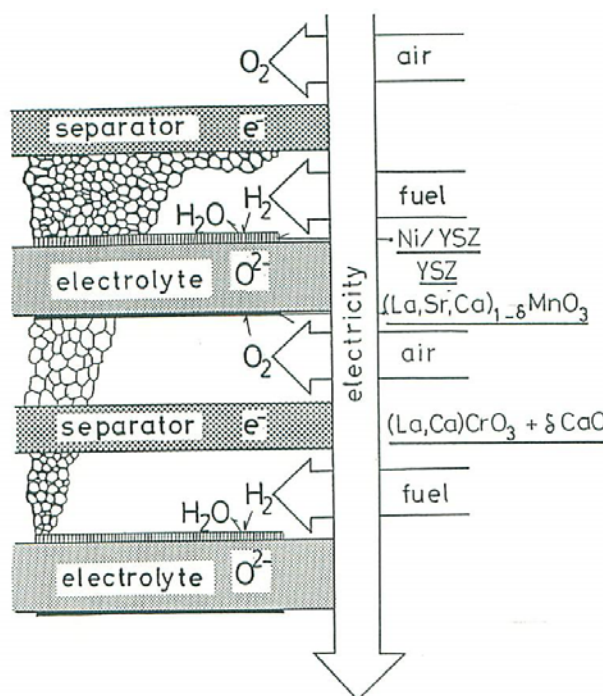


図 6 SOFC の模式図。燃料極(Ni/YSZ)、空気極 (LaSrMnO3) は多孔質。電解質 (YSZ) 緻密なイオン伝導体。セパレータ/インターコネクトは緻密な電子伝導体

の集積、評価、解析を行い、燃料電池以外の関連する高温電気化学で必要なデータも収集評価し、実際に熱力学を適用してみたような解析結果が得られるかを確認しながら作業を進めた。

### 3) 蛍石型固溶体<sup>45)</sup>

燃料電池に使われる代表的な電解質は、イットリア安定化ジルコニアと呼ばれるが、 $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ 系固溶体を形成し、イットリア組成の異なる（例えば3%あるいは10%）材料が主に用いられている。ガスタービンのサーマルバリアコーティングとしても同様な材料が用いられるが、この分野では $\text{ZrO}_2\text{-YO}_{1.5}$ 系での $\text{YO}_{1.5}$ 成分の濃度で表すので、同じ3YSZでも分野が異なると組成の違うものを示しているので注意が必要である。

これらの固溶体は蛍石型構造をとるが、固溶する酸化物は多く、 $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ などがドーパントとして実際に電解質として検討されている。電解質は形態的な安定性と共に化学的安定性も重要である。 $\text{ZrO}_2$ が反応する場合もあるし、ドーパントの $\text{Y}_2\text{O}_3$ などが反応する場合があるので、固溶体の熱力学的記述が重要となる。

固溶体を表すのに $\text{YO}_{1.5}$ を固溶体の構成酸化物とし Redlich-Kister 式の2項( $A^0$ ,  $A^1$ )までを使い、さらに第1項、第2項ともに価数別の相関が適用できるようにパラメータを決

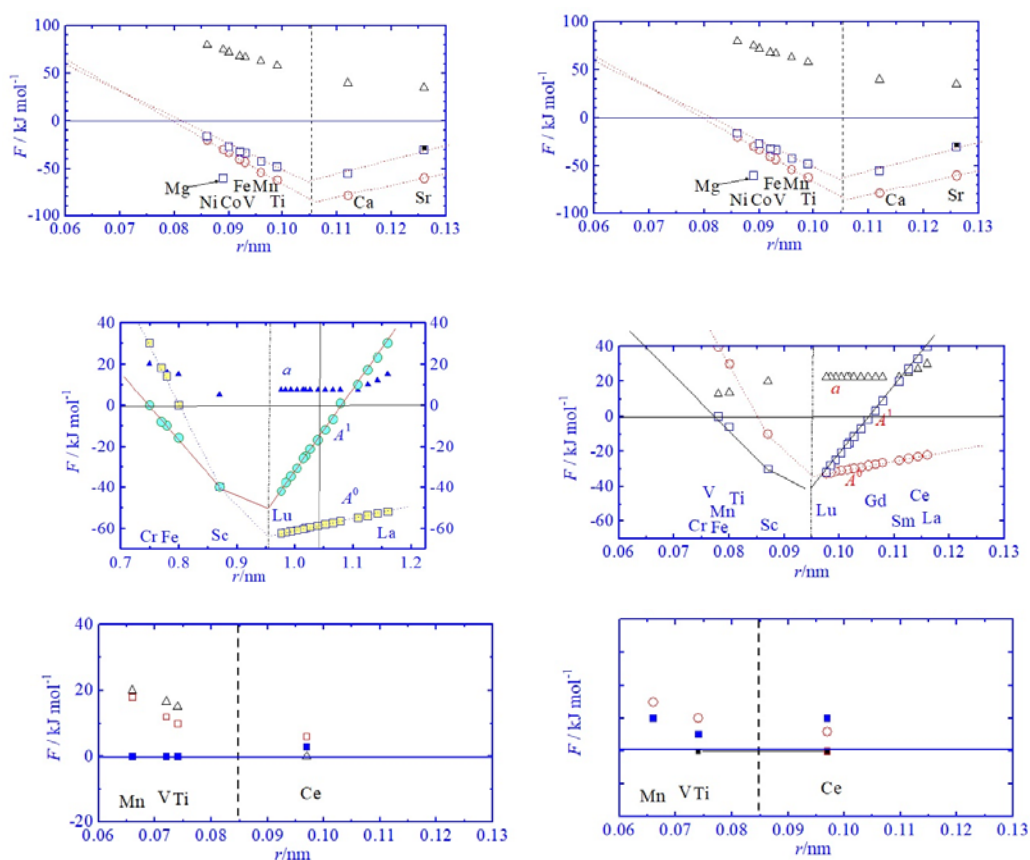


図7  $\text{ZrO}_2\text{-MO}_x$  ( $x=1, 0.5, 2.0$ ) 系の状態図計算用固溶体相互作用パラメータ<sup>45)</sup>

めた<sup>45)</sup>。

$$G^{\text{total}} = (1-x)\{G_{\text{Zr}}^{\circ} + RT \ln(1-x)\} + x\{G_{\text{M}}^{\circ} + RT \ln(x)\} + x(1-x)\{A^0 + A^1(2x-1)\}$$

$$G_{\text{M}}^{\circ} = a + bT \quad (\text{assumption: } b=0)$$

ここに、 $x$  はドーパントを  $\text{MO}_n$  として表したときの組成、 $G_{\text{Zr}}^{\circ}$ 、 $G_{\text{M}}^{\circ}$  は  $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{MO}_n$  の最安定相を基準としたモル生成ギブズエネルギー変化、 $a$  は所謂格子エネルギー。従って、簡単な近似では  $A^0$ 、 $A^1$ 、 $a$  の 3 パラメータで  $\text{ZrO}_2$ - $\text{MO}_n$  固溶体の特徴が表される (図 7 参照)。

ジルコニアには 3 種類の構造があり、蛍石型と呼ばれるものは立方体(cubic)であるが、それ以外に長方体(tetragonal)、単斜構造(monoclinic)が存在する。単斜構造はドーパントの固溶量は小さく、燃料電池ではあまり出現しない。従って、立方体と長方体固溶体のパラメータを選ぶと、状態図の基本的な特徴を再現することができた。(図 8 参照)

状態図計算が盛んになったころは、多くのパラメータを用いて実験値を精緻に再現する

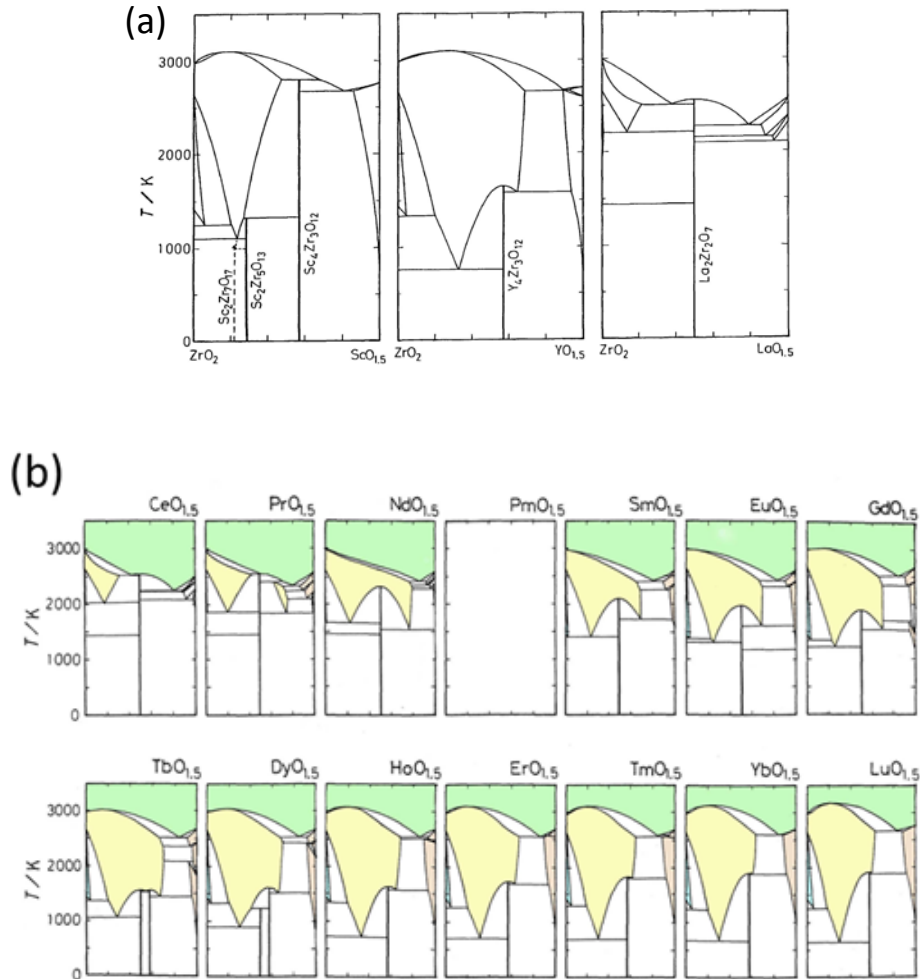


図 8 (a)  $\text{ZrO}_2 \cdot \text{MO}_{1.5}$  ( $\text{M}=\text{Sc, Y, La}$ ) 系状態図; (b)  $\text{MO}_{1.5}$  ( $\text{M}=\text{Ln}$  系)<sup>45)</sup>

手法をとる人が多かったが、実際の材料問題に適用する場合には、あまり細かいことは必要ないので、今回の最適化でも最も少ないパラメータで基本的な化学的特徴を再現出来るようにした。例えば、 $\text{ZrO}_2$  中の  $\text{YO}_{1.5}$  は  $\text{SiO}_2$  と反応しないが、 $\text{CeO}_2$  中の  $\text{YO}_{1.5}$  は反応して粒界に  $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  を生成するなどの化学的性質が再現出来るようにした。 $\text{CeO}_2$  系の固溶体も同じように取り扱った。

図 8(b) には希土類をドーパントに選んだときの状態図の変化を示す。系統的ではあるが複雑な相平衡の違いを示す状態図ではある。そのような特徴を再現できる熱力学関数、パラメーターの希土類イオン半径依存性は極めて規則正しい変化をすると仮定しても十分状態図挙動を再現出来ることがわかる。

状態図を再現出来るパラメーターの組み合わせは無限にあると言われているが、化学熱力学データベースと併用するときに最も重要なことは、化学的性質との整合性である。この意味で、他の類似系との相似性・整合性は重要であり、今回のイオン半径との相関も、他の物性でイオン半径は重要な働きをするので、それに習って状態図用パラメータもイオン半径との相関を重視して決めた。前述のように相互作用の大きさと非対称性を  $A^0$ ,  $A^I$  で表すが、図のように単純なイオン半径依存性を仮定しても状態図を再現できることがわかった。

#### 4) ペロブスカイト型化合物の熱力学データ<sup>46)</sup>

SOFC の空気極材料、酸化物インターコネクト材がペロブスカイト型酸化物で、空気極は  $(\text{La}, \text{Sr})\text{MO}_3$  ( $\text{M}=\text{Mn}, \text{Co}, \text{Fe}, \text{Ni}$ )、インターコネクトは、 $\text{La}(\text{Mg}, \text{Cr})\text{O}_3$ ,  $(\text{La}, \text{Ca})\text{CrO}_3$ ,  $(\text{La}, \text{Sr})\text{CrO}_3$  等が検討されていた。また、新しい電解質として石原等は  $(\text{La}, \text{Sr})(\text{Ga}, \text{Mg})\text{O}_3$ <sup>47)</sup> を提案し、すでに岩原はプロトン伝導体として  $\text{Sr}(\text{Ce}, \text{Yb})\text{O}_3$ <sup>48)</sup> などを発見していた。

図 9 の価電子安定性は各酸化物の安定域を決める値であり、価電子毎の変化は各元素に特有な挙動をする。右図は 1273K における各酸化物の安定域を示している。

ペロブスカイト型結晶格子は図 10 に示されているように、A-サイトイオンと B-サイトイオン、更に酸化物イオンの半径を用いて、トレランス因子

$$t = \{r(\text{A}) + r(\text{O})\} / \sqrt{2} \{r(\text{B}) + r(\text{O})\}$$

を定義すると、どの程度幾何学的にパッキングが良いかを表せる。図 10 には、希土類系の III-III ペロブスカイトと II-IV ペロブスカイトの複合安定化エネルギーをトレランス因子の関数として示す。 $\text{ABO}_3$  の生成ギブズエネルギーは元素の基準値からどれだけ安定しているかを表しているが、ここではそれぞれの構成酸化物の生成ギブズエネルギーからの安定化エネルギーを次のように定義する。

$$\delta = \Delta_f G(\text{ABO}_3) - \Delta_f G(\text{AO}_{1.5}) - \Delta_f G(\text{BO}_{1.5})$$

前述のように構成酸化物の生成ギブズエネルギーは元素によって大きく異なる。他方、複合安定化エネルギーはトレランス因子によってほぼその大きさが決まり、構成している遷移金属の価電子安定性には依存しない。

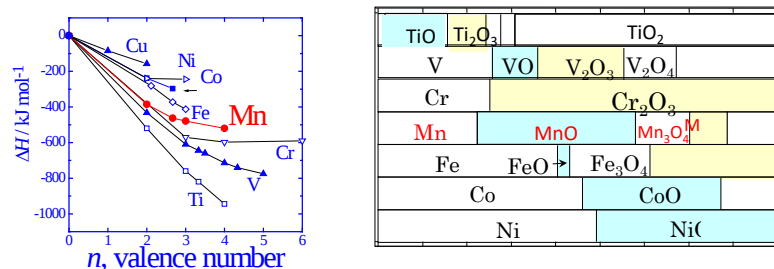


図 9 遷移金属酸化物の価電子安定性と 1273 K での安定酸素分圧領域

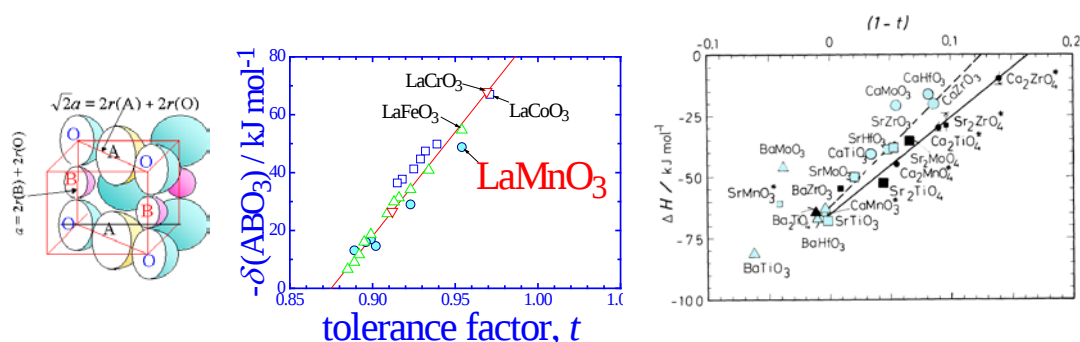


図 10 ペロブスカイト型酸化物の複合安定化エネルギーとトレランス因子<sup>46)</sup>

この相関はすでに Navrotsky<sup>49)</sup>など多くの研究者によって指摘されているところであるが、ここでは III-III でのグループとしてとりまとめ、II-IV 系ではペロブスカイトと  $\text{A}_2\text{BO}_4$  型も同時に相関を取りその適用性も検討し、良好な結果を得たので、他の熱力学データが未知のペロブスカイト型酸化物に適用し、推算値とした。

個別の化合物の熱力学関数が決定すると、固溶体としての取り扱いには次のような方式を採用した。

- i) 固溶体を、 $\text{LaMnO}_3$ ,  $\text{SrMnO}_3$ などの単独ペロブスカイト型酸化物が構成する理想混合モデルで表されたとした。
- ii) ペロブスカイト型構造の A サイト、B サイト、O サイトに欠損がある状態を仮想し、その仮想化合物との固溶として不定比性を表すことにした。例えば、酸素の欠損は  $\text{SrMnO}_3$ ,  $\text{SrMnO}_{2.5}$ を仮定することによりマンガンの 4 価が 3 価に還元するときに生成する酸素欠損を表した。通常酸素欠損を表す  $\text{SrMO}_{2.5}$ などの熱力学データは、酸素欠損の実験データを再現出来るように決める。ただし、La-Co-O 系のように酸素欠損を取り入れる場合に、熱重量変化を再現できるように考慮すると、かえって  $\text{LaCoO}_{3-d}$  相と  $\text{La}_2\text{CoO}_4$  との相関係が崩れる場合には、固溶の再現よりも相平衡の

再現を優先した。

- iii) A サイト置換は、 $\text{LaMnO}_3$  と  $\text{SrMnO}_3$  のように置換元素の構成するペロブスカイト型化合物との混合物をもって表すことにした。B サイト置換も同様に  $\text{LaMnO}_3$  と  $\text{LaCrO}_3$  の混合物として表した。

##### 5) ペロブスカイト型酸化物の安定域

図 9 に示されている価電子安定性を例えば 3 価の遷移金属で見た場合、図のように大きく  $-100\text{kJ/mol}$  のオーダーで変化する。他方で希土類酸化物と遷移金属酸化物から構成されるペロブスカイト型酸化物の安定化エネルギーをプロットすると図 10 のようになる。価電子安定性の遷移金属が変わることによる変化幅は数  $\sim 100\text{kJ/mol}$  であるのに対し、複合酸化物の安定化エネルギーは数  $\sim 10\text{kJ/mol}$  のオーダーなので、どのような構成酸化物から構成されているかが、複合化による安定化の違いよりも大きいことがわかる。このことはランタン系遷移金属酸化物のペロブスカイトでは B サイトの遷移金属の選択によって、そのペロブスカイトの化学的挙動が大きく左右されることがわかる。

SOFC で問題となる酸素分圧を変化させた時の安定性を化学ポテンシャル図で比較する (図 11 参照)。安定酸素分圧領域は、元々の遷移金属の価電子安定域に近いが、複合安定化エネルギー分だけより還元側に安定域が伸びている。ただし、その原子価以外で安定な複合酸化物を作る場合には、影響をうける。例えば、 $\text{LaVO}_3$  は  $\text{LaVO}_4$  の方がより大きな安定化を受けているので、酸化側の安定域が狭まっている。

この図を用いるとペロブスカイト酸化物がどのよう

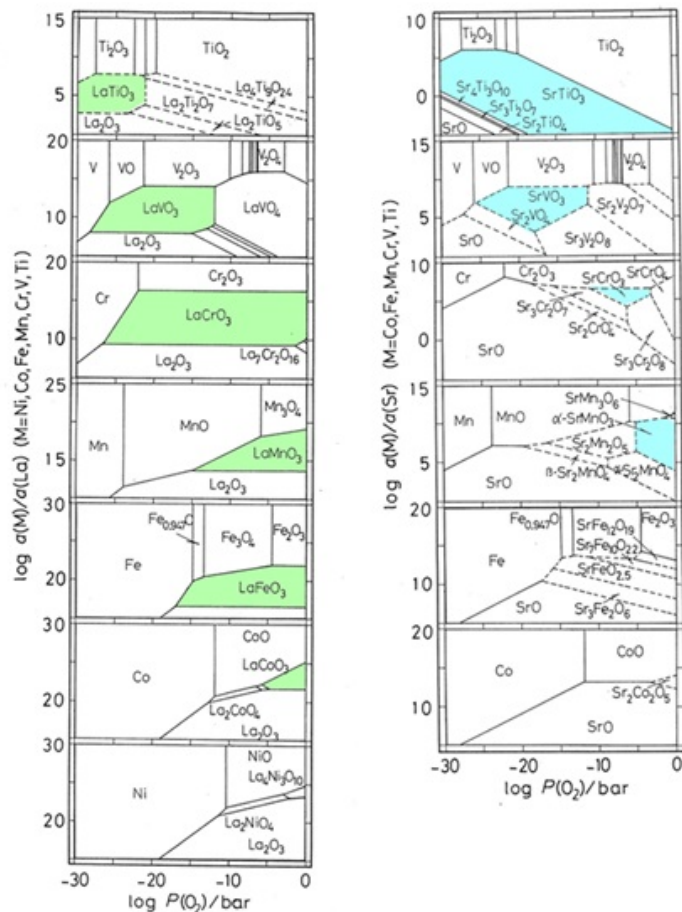


図 11  $\text{LaMO}_3$  系および  $\text{SrMO}_3$  系ペロブスカイト酸化物の安定領域<sup>46)</sup>

に酸化還元されるかが明確に理解できる。 $\text{LaMO}_3$  の安定存在域は  $\text{Ti}$  の強還元雰囲気から  $\text{V}$ 、 $\text{Cr}$  と徐々に酸化側に移行し、 $\text{LaNiO}_3$  では空气中 1000 °C では安定ではないことがわかる。SOFC の酸化物インターコネクトとして利用出来るのは  $\text{LaCrO}_3$  系、 $\text{SrTiO}_3$  系が有力であること空気極用ペロブスカイトとしては  $\text{LaMnO}_3$  系、 $\text{LaFeO}_3$  系、 $\text{LaCoO}_3$  系が有力であることがこの図から読み取れる。

以下では 1980 年代後半から 1990 年代にかけて明らかになった YSZ 電解質と空気極の化学的安定性の課題と酸化物インターコネクトの難焼結性の克服について、如何に熱力学考察が役に立ったかを示す。

#### 6) YSZ とペロブスカイト型酸化物との界面の化学的安定性

Westinghouse 社<sup>50)</sup>、Dornier 社<sup>51)</sup>の 1980 年代の研究開発によってペロブスカイト型酸化物の中ではマンガン系が比較的安定に使えるのではないかとということが明らかになった。次の課題として、如何に低コストで高性能の空気極を湿式法で実現するかが浮かび上がってきた。実験的には  $\text{LaMnO}_3$  に  $\text{Sr}$  を置換固溶させた  $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$  を対象にすることが多かったが、界面に  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  が生成することが見いだされたり<sup>50)</sup>、性能も一定しないなどの兆候もあった。他方、ドーピングしてない  $\text{LaMnO}_3$  と  $\text{ZrO}_2$  の反応を熱力学的に調べると反応しないと予測された。これらの一件矛盾する現象を解くために、当時東大笛木研で行われていた A-サイト欠損  $\text{La}_{1-x}\text{MnO}_{3-z}$  の合成および熱重量測定の結果<sup>52)</sup>を参照して、 $\text{Mn}$  が 3 価ばかりでなく 4 価も取り得て A-サイト欠損を生じることを熱力学的に表すことにした。化学ポテンシャル図構築と化学平衡計算を援用して作成したのが、図 12 と図 13 である<sup>53-55)</sup>。A-サイト欠損の小さい領域では、 $\text{La}_{1-x}\text{MnO}_3$  と  $\text{ZrO}_2$  は直接接触することではなく、間に

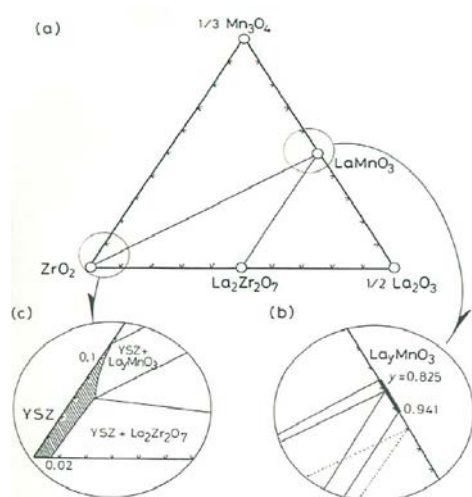


図 12  $\text{LaO}_{1.5-1/3}\text{Mn}_3\text{O}_4\text{-ZrO}_2$  系状態図と  $\text{LaMnO}_3$  の不定比性に関する相平

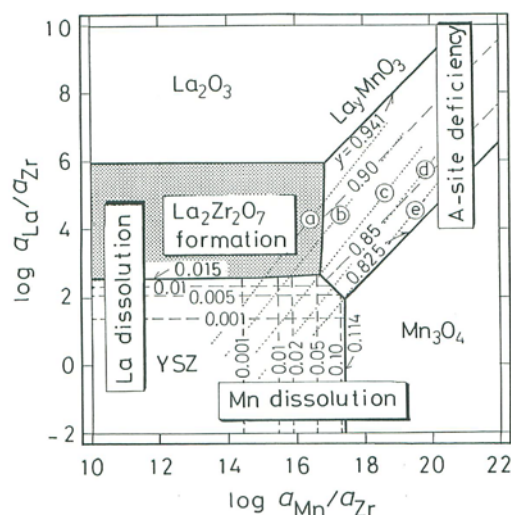


図 13 空气中 La-Zr-Mn-O 系化学ポテンシャル図：A-サイト欠損考慮<sup>36)</sup>

$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  を生成するが、A-サイト欠損が大きいと直接安定な界面を形成することを明らかにした。この手法は、Sr や Ca を置換固溶させた系に拡張することができる。図 14 に 3 角組成状態図<sup>55)</sup>として示す。

Westinghouse (WH) 社は SOFC 用に、Dornier 社は電解 (SOEC) 用に開発していた。WH が採用

した組成では製造時に  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  が生成してしまうが、SOFC を稼働させると空気極過電圧によって空気極/電解質界面の酸素分圧が還元側に変化するため、生成していた  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  は消失するように反応が進行して安定な界面となる。この効果は通電効果と呼ばれた。この現象は同じく (LaSr)MnO<sub>3</sub> 系を採用していた Siemens 社においても観測されている。この変化では Mn の価数が変化するが、はじめから A-サイト欠損にしておけば Mn の価数変化も起こらないので、安定な性能・界面が最初から得られる。

Dornier 社が提案した組成は Zirconate が生成しない領域であり、SOEC の稼働下で界面が酸化側に変化してもうまく界面の安定性を保持できる組成を見いだしていたことになる。

三菱重工業では、Sr と Ca をともにドーピングする組成を選び、どちらの運転モードでも安定な稼働が出来るように組成調整した。最近では SOEC が大々的に開発されるようになっていくが、三菱重工業が採用した (La,Sr,Ca) MnO<sub>3</sub> 系を用いたセルで SOEC の長期運転にも成功している。

(余談： $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  の熱力学データの評価値について)

研究当初から LSM と YSZ の反応性をどのように熱力学的に考察するかが焦点であったので、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  の評価は慎重に行った。私が評価した当時、ロシアで熱測定により  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  の生成エンタルピーを測定した例があった<sup>56)</sup>。 $\text{La}_2\text{O}_3$  と Zr 金属を燃焼させ  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  を生成する時の反応熱を測定した研究である。ロシアで使う 2 元酸化物の生成エンタルピー変化は NBS の値とは違うので、彼らの実験値から再計算して値をだした。この値を用いると上述の様に、綺麗に  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  生成が Mn が 3 価から 4 価になる酸化反応であることがわかり、多くの燃料電池関連の開発で蓄積されてきたデータ (企業における努力も含む) を説明できた。その後、オランダの研究者 (Bolech) が Navrotsky の研究室に行き測定したところ、この評価値よりも大きな負値となった<sup>57)</sup>。彼は以前土器屋グループに滞在していた Bart von

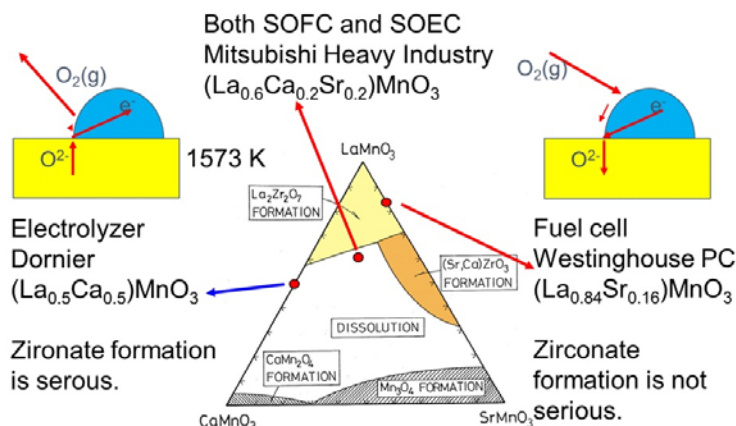


図 14  $\text{SrMnO}_3$ - $\text{LaMnO}_3$ - $\text{CaMnO}_3$  系 3 角組成図におけるジルコネート生成域と SOFC 用、SOEC 用、両用空気極<sup>55)</sup>

Hassel 博士の友人であったので、発表前に私に連絡を取ってきた。私は先の事情を述べて自分の評価値に自信がある旨伝えたが、彼はこの値のまま発表した。後日、スイスの ETH に Stockholm の Thermocalc で学位をとった B. Hallstedt が Gauckler グループに移籍してきて、新たに SOFC 関連化合物の calphad 的評価を始めた。私自身すでにほとんどの化合物についての評価・推算を終えていたので、彼らはその後追いをしたことになる。彼等が再評価した値はほとんど私の評価値と同じであった。ところが、彼らが  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  の評価にたどり着いたとき<sup>58)</sup>、かれらは Navrotsky のデータを発見し、鬼の首を取ったかのように私を非難し始めた。あるときは口頭で罵倒もした。私自身は確信していたので、Navrotsky と連絡を取って、再測定を依頼した。前の値より私の値に近い値を出した<sup>59)</sup>。 $\text{LaMnO}_3$  のデータも私の評価値より更に負の値であったので、この程度の差は実験的誤差範囲であると判断し、自分のデータは変更しなかった<sup>60)</sup>。

(余談：SOFC 関連課題での熱力学的考察の意義)

このような熱力学的解析の意義を最も早く最も深く理解してくれたのは Imperial College の Steele 教授であった。同じく高い評価をしてくれた S.C. Singhal 博士が、ECS の高温材料部会の Outstanding Award に私を推薦してくれたとき、Steele 教授は強力な推薦状を書いてくれたとのこと。また、IUPAC の高温化学の Workshop<sup>61)</sup>がドイツの Julich 研究所で開催され氏が基調講演を行った時にも、図 13 の私が描いた化学ポテンシャル図から話を始め、御自身が推進していた低温 SOFC 特にセリア系電解質の話に移り、最後の締めにも私が描いたセリア系の化学ポテンシャル図を皆に示して講演を閉じた。もっと自身の功績を述べれば良いところを、私の活動への激励をしてくださった。感謝。

(余談：民間会社の対応)

国内で最も早く対応したのは大阪ガス<sup>62)</sup>であり、円筒縦縞を WH と同じように EVD(Electro-chemical Vapor Deposition)法で作成していたが、基体管に A-サイト欠損の LSM を用いてセルを作成し、性能を測ったところ、酸素を酸化剤として用いると空気極の過電圧がゼロとなり、空気を酸化剤に用いると酸素が拡散するのに対応する僅かな過電圧を示すのみであった。このデータをみた Pennsylvania 大学の Wayne Wolle 教授をして「究極の電極と呼べるので、私はもう空気極の研究はやめて、燃料極の研究に集中する」と言わしめた高性能のセルであった。このセルはまた、高耐久性を示し、1100°Cでの耐久試験でも全く劣化しなかったことから、途中で耐久性試験をやめてしまったほどである。Westinghouse でも A-サイト欠損を採用し、稼働初期の通電効果で性能が上がる現象を克服した。通電効果は初期に  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  が生成していたために性能が落ちており、通電すると過電圧により還元反応が促進し、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  が消失するためである。

(余談：Siemens の流儀)

Siemens でも定比の LSM から出発して稼働させると、初期に生成していた  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  が消失し、残された LSM が A-サイト欠損になっていることを確認している。面白いことに、

この検討の成果は、SOFC 分野の人が通常アクセスしない雑誌に目立たないように発表されていた<sup>63)</sup>。Siemens Munich 研究所から Karlsruhe 工科大学に移った E. Ivers Tiffée 教授に教えられ初めてこの論文に気がついた。

(余談：Rolls Roys の流儀)

ある年、イギリスからエネルギー関連の使節団が来筑し、空気極と電解質の反応性について簡単な説明をしたことがあった。その中に SOFC 開発を担当していた部長クラスの人があった。それからしばらく経ってから Rolls Roys の人から訪問したいとの連絡を受け、対応したところ、なんと前任者からつくばの我々のグループを訪問するように引き継ぎを受けたとのことであった。人とのつながりを重んじる社風のように、その後も SOFC 担当者との交流は長く続いた。

## 7) 酸化物インターコネクトの空气中焼結性、酸素透過、還元膨張

SOFC の開発初期には、酸化物インターコネクトの湿式焼結法の確立が急務であった。最初期の WH のインターコネクトは EVD という物理的手法で製膜されていたため、性能は良いもののコストが高いため、低コストが見込まれる製膜の開発が課題となった。

化学技術研究所で SOFC 開発研究を開始したときの課題の一つが  $\text{LaCrO}_3$  系インターコネクトの難焼結性の克服であった。その当時様々なグループが添加元素を変えたり加えたりして焼結性の改善を試みていたが、化技研では添加物をドーパント以外は用いず組成調整<sup>64)</sup>で焼結性をコントロールする因子を探した。その結果明らかになったのは、

- i) ペロブスカイト組成の A-サイトの非化学量論性（つまり、A/B 比）が重要で、A-サイト元素が僅かに過剰なときに焼結性が著しく改善すること(図 15)、
- ii) 過剰な A-サイト元素は平衡関係にある第 2 相として析出すること
- iii) La-Ca-Cr-O 系では、Ca 組成が 10%以上で  $\text{La}_2\text{O}_3$  ではなく CaO が析出し、La-Sr-Cr-O 系では Sr 組成が 30%近くまで  $\text{La}_2\text{O}_3$  が析出し、SrO が析出するのは

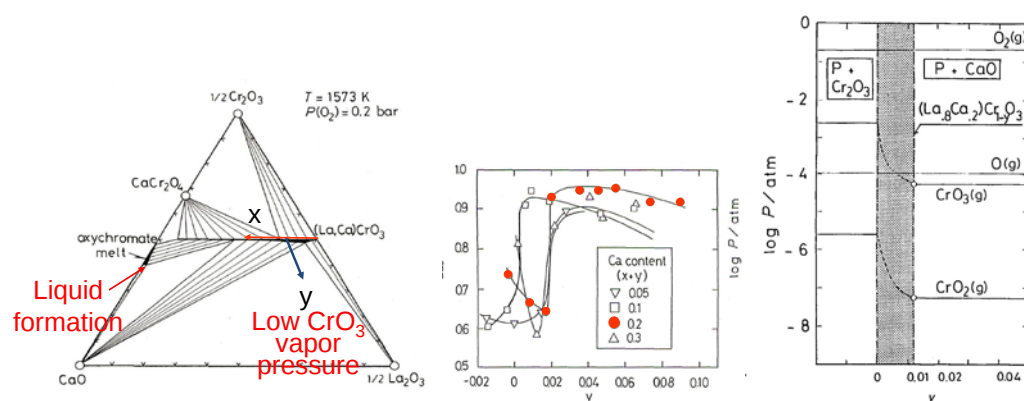


図 15 La-Cr-Ca 系状態図と A サイト組成依存する焼結度<sup>64)</sup>

30%以上となる領域となった。

- iv) セラミックスの中に  $\text{La}_2\text{O}_3$  相が僅かでも存在すれば、水蒸気と反応して水和物となり膨張のために崩壊することが知られているので、 $\text{La}_2\text{O}_3$  が析出する領域は用いることができない。

などである。どれも熱力学的性質が支配する特性であった。

酸化物インターコネクトは空気側と燃料側の雰囲気を維持する役割があるので、酸素ポテンシャル勾配下でも機能を維持する必要がある。酸素分圧が還元側に変化するとドーパントの Cr が 4 価から 3 価に還元され、酸化物イオン空孔を生成する。その結果、 $\text{Cr}^{4+}$  の安定領域ではホール伝導があるものの、還元側ではホール伝導が低下するとともに酸化物イオン伝導も生じる。全体として酸素透過現象が起こる。更には空孔が出来ることによって体積膨張する。Ca-ドーパ系では残念なことに酸素透過が Sr ドープ系よりも大きく、Sr ドープ系では体積膨張が大きいという欠点が認められた。

(La,Sr) $\text{CrO}_3$  を選択した三菱重工業神戸の MOLB では、Sr のドーパ量を 30% にして開発を開始したが、還元膨張を抑えるために種々の添加物を調整して還元膨張を抑える努力をした。その結果、図 16 に示されているように還元膨張の低下<sup>64)</sup>には成功したものの、Sr 組成は低下したために、熱膨張係数、 $\text{La}_2\text{O}_3$  析出の回避などを同時に満足することが出来ず、中断した。

TOTO は (La,Ca) $\text{CrO}_3$  系の酸化物イオンターコネクトを採用し、更には A-サイト欠損の LSM を基体管にして湿式法で円筒形セルを製造する技術を開発した。このセルは Pitzberg にて性能検定を受け EVD セルよりも良い性能を示したと伝えられた。ただし、残念ながら他の要因で中断に追い込まれた。

現在も  $\text{LaCrO}_3$  系インターコネクトを開発・利用しているのは京セラだけである。当初は非常に高い温度で焼結していたが、近年では他のセラミックス並みの温度まで焼結温度が下がってきたと聞いている。

(余談：熱力学的考察の失敗)

一時期、村田製作所などによって (La,Sr) $\text{CrO}_{3-d}$  に Co を添加して焼結性などの改善する手法が報告された。熱力学的には、(La,Sr) $\text{CoO}_3$  の熱力学的安定性が還元域では良くないので、(La,Sr) $\text{CrO}_3$  中に存在する Co でも還元域では Co が 2 価を取るようになり格子外に析出されると予想し、この Co 添加に反対した覚えがある。その後、東北大の研究で示されているように Co が 2 価になることにより、Cr の 4 価が安定化され単独のコバルトタイトよ

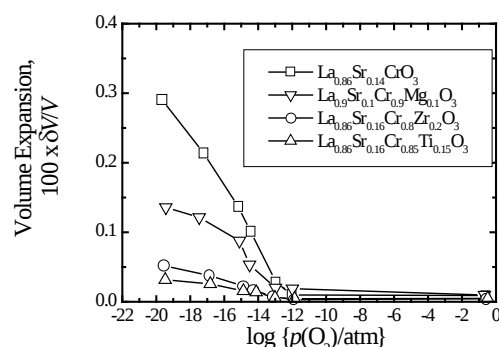


図 16 還元膨張の低下と Sr 濃度（三菱重工業神戸造船所製 MOLB 用）<sup>65)</sup>

りも還元されにくいことに気がついた。私の勇み足であったと今では自戒し、当時の担当者へのお詫びを言付けたことがあった。

以上見てきたように、SOFC の開発にはそれぞれの材料あるいは材料界面の化学的安定性、稼働下での安定性が多くの機能発現機構に深く関与しているため、熱力学的考察は不可欠であった。蓄積した熱力学データベースと開発現場で適用するために必要な準備を行えば、極めて有効な知見が得られることがわかった。SOFC の開発は 1989 年頃から開始したが、このような熱力学的考察を踏まえて研究開発するグループは世界中でも例がなく、特に Imperial College の B. C. H. Steele 教授からはすぐに高い評価を頂き、横川が The Electrochemical Society, High Temperature Materials Division の Award を受けたときにも強力な推薦文を寄せてくれた。また、European Fuel Cell Forum で Award を受けたときも、Yokokawa Group として表彰され、個人の評価ではなく、グループとして寄与を認めてもらった。研究手法として評価されたのがうれしい。

## 5 熱力学的考察の普及

### 5. 1 武者修行

熱力学データの収集を行う一方で、本業の研究開発に加え、高温材料化学・高温エネルギー化学に関する熱力学的考察を可能なかぎり多く行い、その有効性の検証を行うと共に、どのような考察をすればより有用な工学的な情報を得ることができるかを自分で検討し調べてみた。

#### (1) 異種材料界面の熱力学的安定性と反応経路<sup>24,66)</sup>

合金の分野では、古くから接合が頻繁に議論の対象となったために、異種合金を拡散接合させ界面に生成する新たな相をどのように記述するかの検討が行われてきた。特に 3 角相図上に反応経路を記述するときの規約が提案されてきた<sup>67)</sup>。図 17 の (b) (c) が提案された規約を表す界面反応の微構造と相図である。同じ拡散経路を化学ポテンシャル図上に描くと (a) のようになる。模式的なものではあるが、何故化学ポテンシャルを考察の基礎に置くのかがわかりやすく示されてい

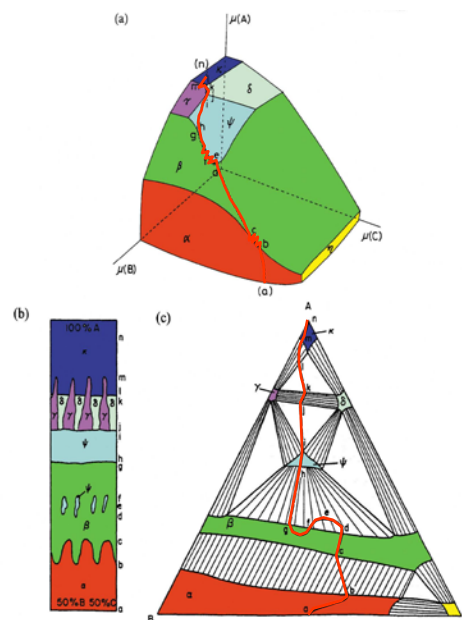


図 17 A vs  $B_{0.5}C_{0.5}$  拡散対の固々界面反応微構造 (b) と反応経路<sup>67)</sup> (c) および化学ポテンシャル図上の経路 (a)<sup>24,66)</sup>

る。

本研究課題では熱力学的データの活用方法として、化学ポテンシャル図の構築と応用を図ってきた。その背景には、不可逆過程の熱力学では反応の駆動力とともに拡散の駆動力も化学ポテンシャル勾配として定式化されていからである。

例えば、析出反応の平衡論的駆動力は、ある相  $A_mB_n$  が固溶体中の元素を用いて析出するとしてそのギブズエネルギー変化が負であるかを判断する。

$$\Delta_f G(A_mB_n) < m\mu(A) + n\mu(B)$$

ここに、 $\mu(A)$ 、 $\mu(B)$  は固溶体中の元素 A, B の化学ポテンシャルである。更に、拡散のフラックスは以下の様に与えられる。

$$J_i = -C_i B_i (1/N) \nabla \mu_i$$

ここに、移動度  $B_i$  は拡散係数  $D_i$  と次の関係がある。

$$D_i = B_i k T \left( \frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln c_i} \right)$$

従って、化学ポテンシャル図上に拡散経路を書くのは、理にかなっているし、想定した経路が熱力学的に正常であるかの検討ができる。

拡散経路の記述法の規約のために使われている図 17<sup>67)</sup> とそれを化学ポテンシャル図上に書いたもの<sup>24,66)</sup> を比較しておく。図では三角線図上で逆戻りしている経路は、合金系ではアップヒルディフージョンと呼ばれるもので、3 元系以上の多元系で良く出現する。組成の勾配に逆らった拡散現象である。一方同じ経路を化学ポテンシャル図上で描くと、逆戻りするようなことはなく、化学ポテンシャルが常に低くなる方向に進んでいく。三角線図上で出発点と終点とを直線で結んだ線と拡散経路を比較すると、直線からずれることがあると、必ず直線をよぎるように拡散経路が形成される。これは拡散時における質量が保存する条件から導かれる。

複合酸化物を扱っていると、組成が連続的に変化する固溶体よりも組成が変化しない定比化合物を取り扱うことが多い。そこで拡散経路の話を化合物系の化学ポテンシャル図で展開する。化合物系では化合物中の拡散性が物質系によって大きく変わるので、種々の反応経路（界面反応（接合）微構造）が現れる。文献には種々の拡散対実験結果が報告されているので、化学ポテンシャル図上で反応経路を考察してみた。結果は上々であった。

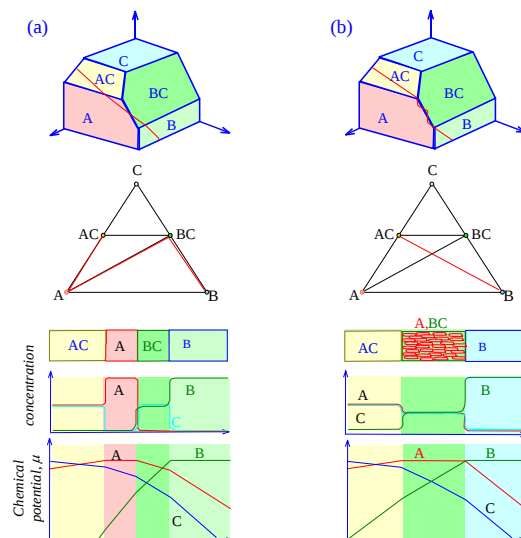


図 18 定比化合物系の拡散経路 2 種

図 18 に典型的な 2 ケースについて化学ポテンシャル図上の反応経路、界面反応微構造、各元素の化学ポテンシャルの変化を示す<sup>66)</sup>。

当時、広範に行われていたのは、SiC/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> と遷移金属との接合面の解析であった。半導体の端子としては金が用いられるが、より低コストの金属を探すため遷移金属が選ばれ、その接合面が広く検討された。例えば、JC. Schuster 教授は大阪大学の奈賀正明教授と共同で SiC と遷移金属の接合面の解析を行っており、私の化学ポテンシャル図に強い興味を示してくださり、大阪大学接合科学研究所との連携も進めてくださった。Calphad グループの強力なメンバーであったので、calphad 会議に出た折にはよく議論していただいた。

また、Y. A. Chang は化合物半導体 GaAs と Pt の拡散対実験を系統的に行い、拡散初期では組成線図上を直線的にひいた線上の化合物が現れ、時間がたつと拡散が支配的になり、化学ポテンシャル図上で直線に近い線上に並ぶことを見いだしている<sup>68)</sup>。異種材料間の拡散現象を考察する上での基本的な特徴を提示している。

冶金分野では、金属の種々の雰囲気下での反応、金属酸化物の拡散に伴う現象などに適用できることがわかった。特にドイツの Schmalzried グループが行った面白い実験結果<sup>69,70)</sup>も化学ポテンシャル図を用いると簡単に理解出来ることがわかった。図 19 では酸素勾配下においた CoTi 複合酸化物が内装図のように 5 相に分解した結果を示しているが、生成した相を化学ポテンシャル図でつなげていくと赤い線のようになる。興味深いことに相が異なってもほぼおなじ勾配（右下がり）を示す。この勾配は、Co<sub>l</sub>Ti<sub>m</sub>O<sub>n</sub> 相のなかの Co と Ti の拡散係数の比を

$$\gamma = D(\text{Co})/D(\text{Ti})$$

と表すと、ポテンシャル図の赤線の勾配は

$$d(\mu(\text{Ti}) - \mu(\text{Co})) = \frac{l\{(\pm \gamma - 1)\}}{(n+m(\pm \gamma - 1))} d\mu(\text{O})$$

と表せる。通常、酸化物が酸素勾配下に置かれるとカチオンは高酸素分圧側に拡散するが、この場合のように複数の陽イオンがあると、拡散速度の早い陽イオンが遠くまで拡散するので、その陽イオン濃度が高くなる。この例では Co の方が Ti よりも早い拡散係数を持ち、この傾向がどの相でもほぼ同じであったので、図 19 のようにほぼ直線の拡散経路が得られた。

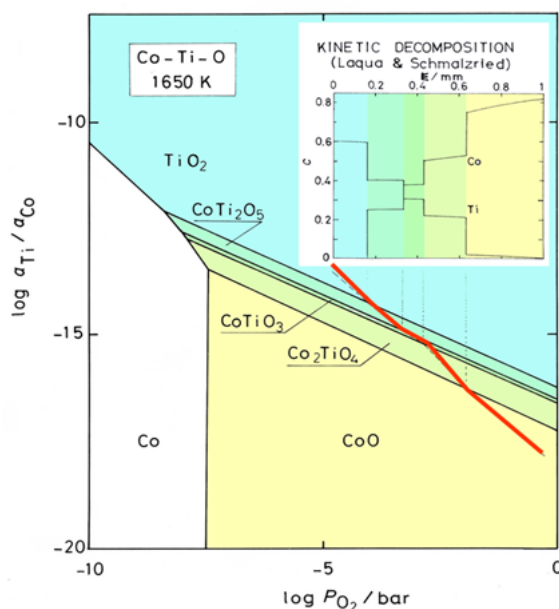


図 19 酸素分圧勾配下においた CoTi 複合酸化物の速度論的分解。内装図実験プロファイル；赤線:予想される反応経路<sup>69)</sup>

もう一例 Schmalzried グループからの実験<sup>70)</sup>を考察する。NiO を中央にして CaO と TiO<sub>2</sub> で挟んで高温拡散実験をしたら NiO 膜の中央付近に CaTiO<sub>3</sub> が生成したという結果である (図 20 左上)。彼らはこの現象を説明するのに数式を数ページにわたって展開して結論を得ている<sup>70)</sup>が、化学ポテンシャル図を使うと簡単に理解することができる<sup>24)</sup>。

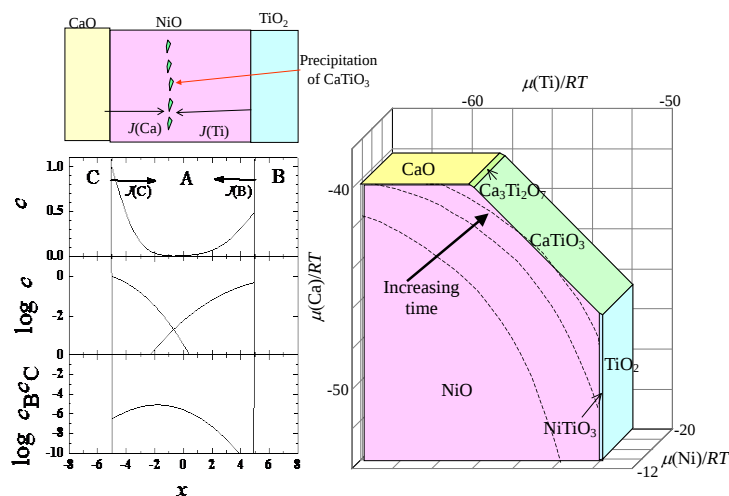


図 20 NiO を挟んだ CaO-TiO の拡散反応<sup>51,53)</sup>。

まず最初に半無限媒体の拡散現象を考える。地点  $x$  における時間  $t$  における濃度は

$$C(t, x) = C_0(1 - \operatorname{erf}(x/2\sqrt{D_i t}))$$

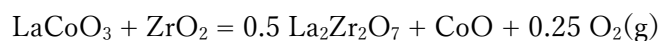
と表されるので、図 19 の左側には  $B = \text{CoO}$ 、 $A = \text{TiO}_2$  として、濃度、対数濃度、対数（濃度の積）を示す。ポイントは濃度では上に凹の曲線だが、対数濃度では上に凸になることである。化学ポテンシャルと濃度との関係は濃度が小さい領域では、

$$\mu(A) = \mu^0(A) + RT \ln a(A)$$

と表されるので、CaTiO<sub>3</sub> が析出するときに重要となる CaTiO<sub>3</sub> の化学ポテンシャルは  $\log c(\text{CoO}) \cdot c(\text{TiO}_2)$  に比例するので、この関数は NiO 中では常に上に凸となり、界面近傍ではなく NiO の中央付近で析出の可能性が高くなる。時間の経過とともに析出できる条件が満足されると、NiO 内部で析出する。拡散プロファイルの特徴を知っていれば、ごく簡単に現象の本質が理解できる。

SOFC の分野では、電解質/電極界面、インターコネクト/空気極界面など多元系酸化物同士の界面が重要となるので、種々の工夫をしながら解析を試みた。

最も典型的な系は LaCoO<sub>3</sub> と YSZ (ZrO<sub>2</sub>) との反応であろう<sup>71)</sup>。



この反応のギブズエネルギー変化は負なので、1273K 付近で進行するのだが、その反応の結果として現出する構造は綺麗な層状で、LaCoO<sub>3</sub> の次に CoO 相が出現し、その隣に La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 相が出てくる (図 21 参照)。明らかに La は CoO 相中を拡散し ZrO<sub>2</sub> と反応して La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 相を生成している。この層構造は安定で、反応が進行するにつれ、この構造を維持しながら各生成層が成長していく<sup>72)</sup>。特に注目する点は、Co の化学ポテンシャル変化を見

ると、生成層 Co のところで化学ポテンシャル値が最大になっているので、Co 化学ポテンシャルの勾配に逆らって拡散したように見えるが、実際は  $\text{LaCoO}_3$  中の La が生成した  $\text{CoO}$  中を拡散して反応が進んで、残された  $\text{CoO}$  が

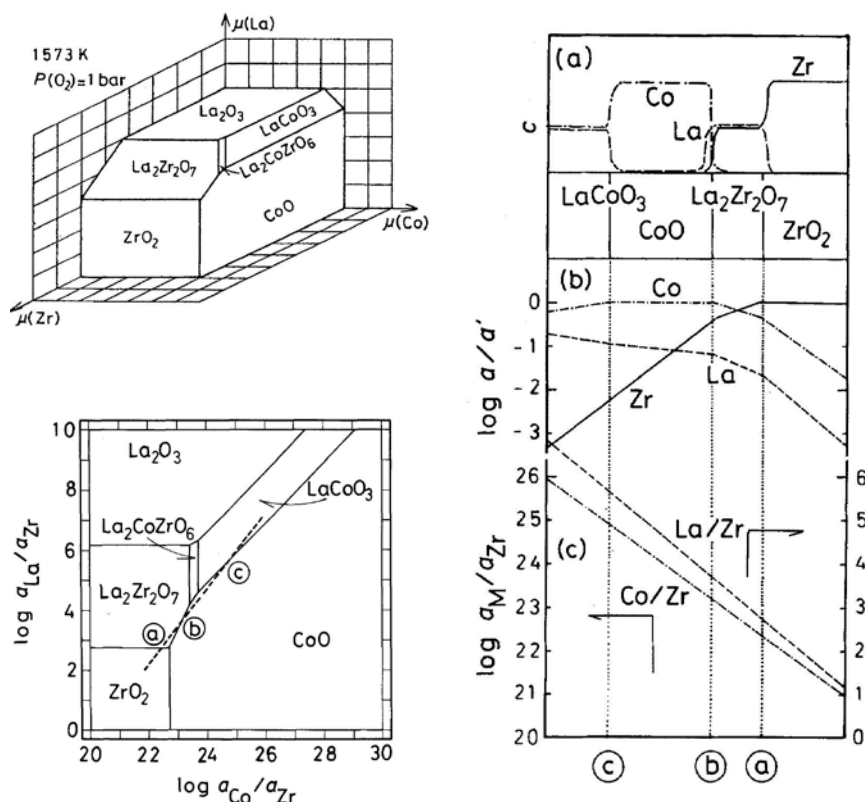


図 21 La-Co-Zr-O 系 3 次元化学ポテンシャル図、2 次元図および反応経路に沿った組成変化並びに化学ポテンシャル変化<sup>54)</sup>

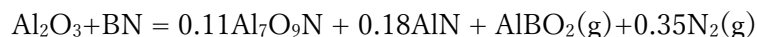
拡散はせずに残留した結果である。CoO 中の La の濃度は低くかつ拡散が早いので不思議な様にみえるが、化合物系の拡散では頻繁に出現する。合金系と比較するなら、合金系のアップヒル拡散は固溶体中の組成変化として現れるのに対し、化合物系でのアップヒル拡散は濃度の極端に異なる相の接続として現れることが多い。濃度の極端に低い相の中を拡散し濃度の高い（構成元素の一つになっている）化合物として出現する。

## (2) 揮発反応

固体では限られた原子価をもつ化合物が安定であるが、気相種ではエントロピーが大きくなるため所謂異常原子価をもつ分子も比較的安定に存在する。そのため固体では現れない価数の気相種として揮発する可能性が出てくる。典型的な例はシリコンで、Si-O 系では Si と  $\text{SiO}_2$  が固体で安定であるが、シリコン 2 価の気相化学種  $\text{SiO}(\text{g})$  が比較的安定なので、Si と  $\text{SiO}_2$  の界面で  $\text{SiO}(\text{g})$  発生反応が起こる。低温では  $\text{SiO}(\text{g})$  のエネルギーがまだ低いので揮発はしないが、温度が高くなると揮発が起こる。

実際の材料系でも似たような現象が起こる。ある真空装置メーカーからの技術相談で、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  と BN の界面で腐食のような反応が起こるが、どのような機構で進行するのか知れた

いという事案であった。相談日までまだ日があったので、化学平衡計算を行ってみた。その結果は既に Table4 に示してあるが、典型的な界面からの揮発反応であった。化学反応式で表すと



となる。低原子価の  $\text{AlBO}_2(\text{g})$  が発生し、余った N 分がアルミナと反応して窒化物あるいは酸窒化物になり、アルミナがあった界面側では腐食されたような表面形状になったためと思われる。基本的な駆動力は揮発反応なので、界面の温度を低温化することが解決法となる。

もう一件揮発反応に関与していると思われる技術相談は炭素材の焼成に関してであった。原子炉級の黒鉛を製造するためには  $4000^\circ\text{C}$  を超える高温で焼成するが、より安価な炭素材料を製造するときには、アルミナを焼結助剤に用いる。前述のように、アルミナと炭素の反応は  $2000^\circ\text{C}$  を超えてくると、酸化炭化物融体が生成されるので、液相焼結が可能となる。この反応は CO 発生反応なので、電気炉内に CO が排出する経路ができる。アルミナと炭素との反応には  $\text{Al}_2\text{O}(\text{g})$  というアルミニウム 1 価の気相種が発生する反応も起こる。 $\text{Al}_2\text{O}(\text{g})$  が炭素の多い領域に運ばれると  $\text{Al}_3\text{C}_4$  という炭化物が生成する。 $\text{Al}_2\text{O}(\text{g})$  は CO と一緒に移動するので、炉内の温度分布などが関連してきて  $\text{Al}_3\text{C}_4$  が生成することになる。結果として、アルミナを均一に分布させたとしても焼結時には、アルミ酸化炭化物融体の生成分布および  $\text{Al}_4\text{C}_3$  の分布が炉内の温度分布、CO 分圧分布などに強く依存することになる。従って、製造された炭素材料の欠陥の分布は焼結炉の形状、気相の抜け方などに強く影響を受けることになる。このようなお話をすると、訪問された会社の技術者から鱗が何枚も剥がれたようだと言ってくれた。

燃料電池でも揮発反応は起こりえる。燃料も空気も流速は低いのが常に流れているので、思ってもいない揮発反応が進行する場合がある。複合酸化物の場合、構成元素には水蒸気と反応して気相化学種を生成するものもある。特に Sr, Mn などは  $\text{Sr}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mn}(\text{OH})_2$  として揮発しやすいので、 $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$  が水蒸気を含むガスに晒されると表面から揮発が起こり  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{LaMnO}_3/(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$  のような組成構造に変化する。特に表面から組成が変化するので、長い時間かけて進行する劣化挙動を解析する場合には気をつけなければならない現象である。この場合では  $\text{La}_2\text{O}_3$  が単独で存在する領域は色が白くなり、出発物質の黒い LSM と見分けることができる。

中温 SOFC で良く用いられる LSCF  $\{(\text{La}, \text{Sr})(\text{CoFe})\text{O}_3\}$  -空気極では、Sr、Co の表面組成が最も重要であり、水蒸気との反応、硫黄被毒、クロム被毒を受けた場合にも表面組成が変化すると劣化の原因となるため、慎重に表面組成を計測することが望まれる。

TG-Mass は熱重量分析を行いながら発生ガスを質量分析するもので、揮発反応を含む場合には重宝する分析手段である。以前、TG-MS の分析を行っていた東レリサーチの好意で  $(\text{La}, \text{Sr})\text{MnO}_3$ 、 $(\text{La}, \text{Ca})\text{CrO}_3$  を測定<sup>73)</sup>してもらったことがあったので、化学平衡計算をして比較してみた<sup>74)</sup>。

化学平衡計算の前提は、ある温度に保持した試料に保持時間中に流通するキャリアガスにそのときの平衡組成のガス組成に対応する成分が揮発し、平衡組成となった気体はそのままの状態です料との接触を終え排出され、新たな温度に保持された残りの試料が同じ量のキャリアガスと接触し、新たな平衡に達するという仮定を設ける。このような流通系に化学平衡計算を適用することは報告例はあまりないが、適用してみると意外とその適用が良いことがわかる。

実験結果では、水蒸気、酸素ガス、 $\text{CO}_2$ のガス発生量を観測したが、計算ではLSMの酸素不定比量のみ取り扱えるモデルを採用したので、酸素発生量のみ比較対象とした。

図22(a)では酸素発生が2段階で生じることが観測されているが、計算でも2段階で起こること、1段目は所謂“過剰酸素”と呼ばれるもので、LSM中の $\text{LaMnO}_3$ と $\text{SrMnO}_3$ の和を1とした場合に酸素化学量論数が3以上の値を示しその過剰な酸素をさすが、それは $\text{LaMnO}_3$ 中のMnが3価ばかりでなく4価も取ることに起因している。計算に用いた出発試料は $(\text{LaMnO}_3)_{0.95} + (\text{La}_{0.667}\text{MnO}_3)_{0.05}$ で、過剰酸素の代わりにA-サイト欠損の状態を仮定している。これらの過剰酸素が温度とともに放出されるのが第1段である。2段目は、高温になるに従いペロブスカイト相中に存在していた正常な3価、4価のマンガンが還元して酸素を放出する過程である。基本的によく現象を再現出来ている。

計算では、熱分析でよく行われる昇温速度を変化させる測定条件を再現してみるために、同じ温度において平衡するガスの体積を変化させて計算したものである。昇温速度をゆっくりするとより多くの体積の気相と接するので、揮発量は多くなる。これは平衡論を仮定した計算結果である。通常、熱分析結果は速度論として解析される場合がほとんどであり、昇温速度を変化させると、速度論的效果特に活性化エネルギーの効果で差が生じるとされる。平衡論を適用しても似たような昇温速度依存性を再現できることは非常に興味深い。特に揮発反応は吸熱過程であるので、元熱測定学会会長の近藤良夫先生の指摘を思い出す。先生とは熱測定学会の幹事会でご一緒させてもらった。先生の主張は、多くのアレニウス型のプロセスは熱供給律速で起こるというものである。熱が十分に供給される時間内に反応が早く進行すれば、上記の平衡計算結果

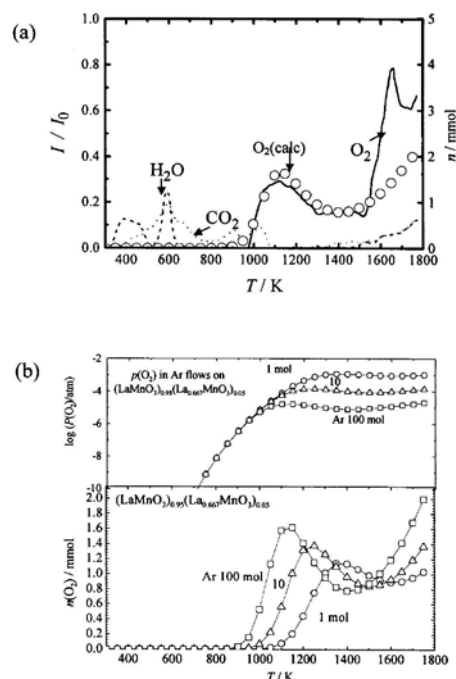


図22 TG-MS測定結果と化学平衡計算との比較<sup>73,74)</sup>

でも熱分析結果の昇温速度依存性を理解することが出来ることになる。

### (3) 多元系相平衡：ハロゲン化物浴中での酸化物の影響

多元系相平衡の中で、酸化物、硫化物のように異なる非金属元素が関与する場合、更にはカルコゲナイドばかりでなく、ハライドとの混在がある場合などは、平衡関係が複雑さを増す。俯瞰的な理解のためには各化学系の特徴を捉えておくことが重要となる。

セラミック誌を見ていたら、面白い例が報告されていた。Ti 源として  $Ka_2TiF_6$  をアルミナ管と一緒にグラファイト管の中にいれて  $1300^{\circ}C$  で窒素を導入すると TiN が生成するというものである。いろいろ反応機構について議論されていたが何故そうなるか興味があったので、早速化学平衡計算を試みた<sup>75)</sup>。その結果を図 23 に示す。結果はかなり複雑なので、焦点となっている Ti (実線) と Al (破線) の化学形態別存在量を図上部に示し、下部には気相化学種の分圧を示す。

最も興味深いのは炭素の挙動である。炭素は金属ハロゲン化物と反応しないので、ハロゲン化物用の容器として重宝されている。ところが、アルミナのような酸化物と炭素を共存させると、CO を発生させる時の還元力でアルミナを還元し、 $Al_2O(g)$ 、 $Al(g)$  発生させる。どちらも不安定な化学種なので  $Ka_2TiF_6$  と反応して  $TiF_4$  を還元して  $TiF_3$  を生成するとともに、 $KAlF_4(g)$ 、 $K_2AlF_5(l)$  を生成する。アルミナの反応量が増えて発生する CO 量が増えるに従い、 $TiF_4$  が消費してなくなると、今度は TiN まで還元するようになる。

炭素-ハロゲン系では、CO に対応する  $CCl_2$ 、 $CF_2$  の安定性は高くないので、C と金属ハロゲン化物が共存しても、炭素は還元剤としては機能しない。他方、アルミナと炭素が共存すると炭素は CO を発生して大きな還元能を発揮でき、生成した還元 Al がまた金属の中では還元力の高いものであり、金属ハロゲン化物を還元することが可能となる。この例は高温化学的に面白い系を提供している。

### (4) 多元系相平衡：ハロゲン化物系と酸化物系との化学的性質の違いとその応用

化学系が異なると複数の元素の関与する反応の様相が異なってくる。熱力学的には生成エンタルピーの差で理解できるが、一般的な化学用語でいえば、酸塩基性で議論される。

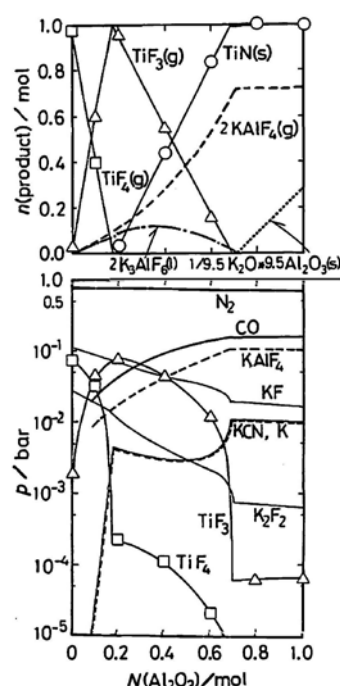


図 23 TiN 生成の機構。アルミナ + C の役割<sup>58)</sup>

燃料電池の分野で 1 番顕著に表れたのは EVD (Electrochemical Vapor Deposition) で、CVD (Chemical Vapor Deposition) と同じように塩化物蒸気で元素を供給し、反応場において空気あるいは水蒸気で酸化して酸化物固体

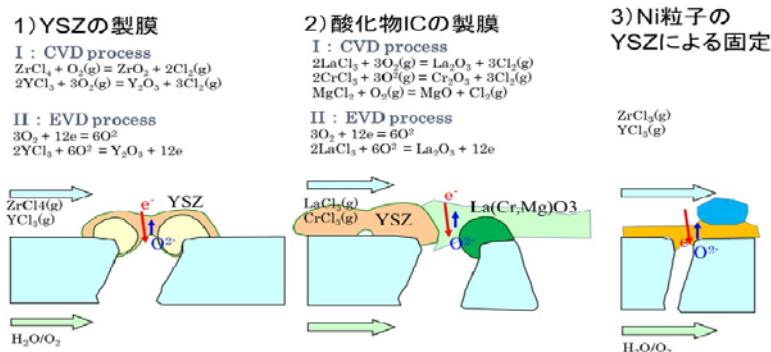
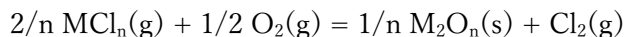


図 24 SOFC の製膜で用いられる CVD/EVD の原理<sup>59)</sup>

を析出させる技法（製膜法）である(図 24 参照)。EVD と CVD の違いは固体内のイオン・電子の拡散を含むか否かである。この方法が成功するかどうかは、塩化物系蒸気から固体の酸化物を生成する反応



のギブズエネルギー変化が正か負で決められる。気体の関与するモル数は元素が変わっても価数が同じであれば同じなのでエントロピー変化は元素によらずほぼ一定である。従って、元素によって異なるエンタルピー変化が焦点となる（図 25 参照）。

SOFC では、YSZ とインターコネクトのランタンクロマイトが対象とされた。

YSZ の場合、Y も Zr もこの反応は進むので、成功裡に製膜できる。他方、ランタンクロマイトではドーパントが、Sr, Ca, Mg の中からの選択になるが、これらの元素は図 25 に示されているように大きなエンタルピー差の違いがある。Mg は製膜可能であるが、Sr は成膜出来ない。SrCl<sub>2</sub>(g)の方が安定で酸化物として析出しない。この方法を試みた Westinghouse 社は実験的に失敗した後、プロセッシング法をプラズマスプレー法に変更している。

高温超伝導体 Y-Ba-Cu-O 系材料の場合、研究開発時でも酸化物膜を製造できる条件を探す試みが行われた。開発当初は熱力学データは未知であったので、スウェーデンの研究者が構成する酸化物の純物質が同時に生成する気相化学種のハロゲン組成条件を探した。関与する元素の中で Ba のハロゲン化物は気相の方が安定なので、複数の元素を取り扱うメリットを生かして、それぞれの元素を導入するハロゲンをいろいろ変えて化学平衡計算を試みている。平衡計算上はどの元素がどのハロゲン化物として導入したかは関係なく、平衡達成時に気相中の各ハロゲン元素の相対的な量だけが問題とな

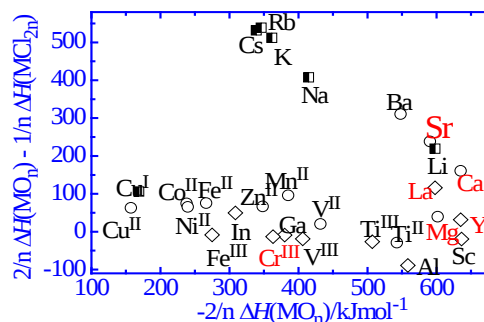


図 25 酸化物生成エンタルピーと塩化物生成エンタルピーの差<sup>60)</sup>

る。彼らは、種々試みて、酸化物が同時に析出する条件を見だし、実験的にも CVD で製膜に成功した。一件困難に見えるプロセスを、種々の試みで最適解を見いだした好例となっている。何故この試みが成功したか？それは構成酸化物から複酸化物の生成エネルギー変化（-数～数 10 kJ/mol）と比較して、各元素のハロゲン化物と酸化物のエネルギー差（数 100 kJ/mol）がはるかに大きかったからである。

#### (5) 多元系の相平衡：複合酸化物の水溶液中での安定性

複合酸化物の合成・処理ではよく水溶液中での安定性が問題となる。

残念ながら今まで複合酸化物の水溶液中での安定性を評価する方法が提案されてこなかった。多元系のプルベ線図の提案はあったものの腐食分野での適用であったので、複合酸化物に焦点を当てた図は提案されてこなかった。ここでは、高温化学と室温近傍での化学との違いを見極めて、複合酸化物の水溶液中での安定性を判断する方法を示す。

最も重要な違いは、高温では、界面反応、核形成、拡散などの速度論的速度は十分速く化学ポテンシャルあるいは化学ポテンシャル差が反応および拡散の駆動力をよく表すのに対し、室温水溶液化学では、必ずしも反応・拡散が常に起こるとは限らず、特に固体中では拡散が起こるとは電解質以外では望めない。他方、固々反応が起こるときには、必然的に拡散を伴うことを想定しているので、拡散がほとんど起こらない室温では固々反応は直接起こらないと前提した方がよい。ではどのように室温では反応が進行するのか？

高温状態図でよく出てくる、Congruent Reaction（相合反応などと訳される）が参考になる。反応（溶解など相変態）で元の組成が相変態後も維持される過程を言う。通常、固気、固液反応で適用される。ここでは、固体と水溶液の反応を想定し、固体の構成元素がすべて溶解する反応が起こるとする。この過程は関与する固体は当該物質のみとし、他方水溶液中では拡散は十分に早くおこるので、どのような化学種でも平衡に関与しえるとする。一度化合物が溶解した溶液から他の相が析出可能であるかどうかは、前述した方法で個別に平衡論的に取り扱える。

図 26 に  $\text{SrCeO}_3$  の例<sup>78)</sup>について示す。この物質は岩原ら<sup>79)</sup>が見いだしたプロトン伝導体でアルミニウム浴中の水素濃度を測定するセンサーなどに使われ

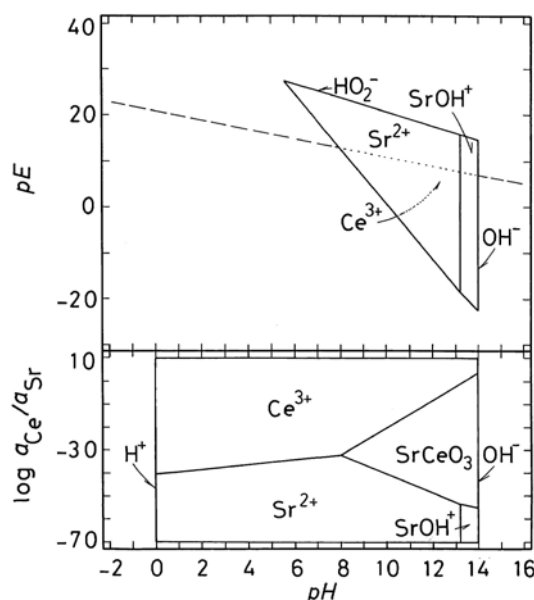
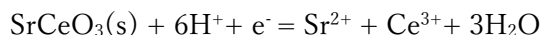


図 26 Sr-Ce-O 系水溶液に対する  $\text{SrCeO}_3$  の安定性<sup>78)</sup>

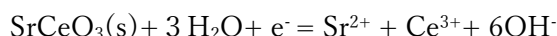
ている。図 26 下部は酸素 1 気圧下での  $\text{SrCeO}_3$  と水溶液化学種との平衡を示している。Congruent Dissolution (相合溶解) というのは  $pH=8$  近傍で  $\text{SrCeO}_3$  と  $\text{Sr}^{2+}$  と  $\text{Ce}^{3+}$  とが平衡すること、つまり反応式で書き下すと



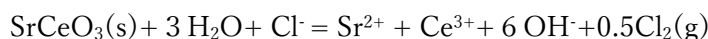
となり、 $pH = -\log(a(\text{H}^+))$ ,  $pE = -\log(a(\text{e}^-))$  の座標を用いると図 26 上部のように

$$6pH + pE = \text{const.}$$

となり直線で表される。この反応は  $pH = 8$  近傍で起こっているため、 $\text{H}^+$  の代わりに  $\text{OH}^-$  を用いると



と標記される。他方、内田ら<sup>80)</sup>は  $\text{SrCeO}_3$  の塩酸溶液への溶解反応を行い、次のような反応式を得ている。



この反応式は完全に化学ポテンシャル図から導かれるものと一致している。違いは水溶液の  $pH$  を担う塩酸部分が化学ポテンシャル図にはないだけである。

図の良いところは、溶解反応として上記以外に、アルカリ性が強くなった場合には、 $\text{Sr}^{2+}$  の代わりに  $\text{SrOH}^+$  が生成する反応が優位になることを示していることである。

#### 8) 電気化学デバイス：アルカリ溶液中での $\text{LaNi}_5$ 電極の安定性

SOFC では複雑な材料問題が現出するが、関連する近接領域でも、材料の安定性・反応性と機能性に関する面白い現象が報告されているので、いくつか考察してみた。

$\text{LaNi}_5$  は水素吸蔵合金としてよく知られている。水素と親和性のない金属(Ni)と親和性の強い金属 ( $\text{LaH}_3$ ) とから構成される合金は水素吸蔵合金には適し、よく水素を吸収しかつ水素濃度の広い領域で安定に吸蔵・放出ができると言われていて、 $\text{LaNi}_5$  はその典型である。熱力学的な観点からは、水素吸蔵特性が良いと言っても、水素化・脱水素化の過程で、相分離しないかという点が気になる。これを検証するため La-Ni-H 系の化学ポテンシャル図を構築してみると、図 27<sup>81)</sup> が得られ、馬の背のように辛うじて安定域を維持して水素化・脱水素化していることがわかる。ここでは便宜上  $\text{LaNi}_5\text{H}_x$  を単一相としてではなく、 $\text{LaNi}_5$ ,  $\text{LaNi}_5\text{H}_{0.36}$ ,  $\text{LaNi}_5\text{H}_{6.2}$  のように

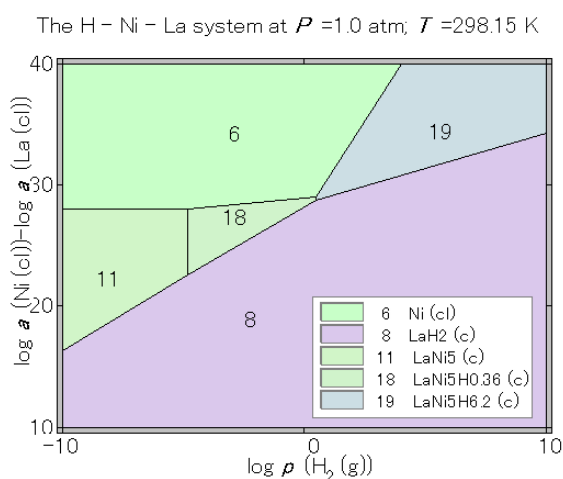


図 27 La-Ni-H 系の化学ポテンシャル図<sup>81)</sup>

特定の組成のみ表示してある。 $\text{LaNi}_5\text{H}_{0.36}$  と  $\text{LaNi}_5\text{H}_{6.2}$  の界面近傍の水素分圧が水素吸蔵量が大きく変化するプラトーに対応する。この当たりで  $\text{Ni}$  と  $\text{LaH}_2$  とが迫ってきて  $\text{LaNi}_5\text{H}_x$  の幅が狭くなっているのは、 $\text{Ni}+\text{LaH}_2$  への分解反応が起こる間際であることを示している。事実、温度を低くするとこの分解が起こる。

もう一つの熱力学的な観点からは、アルカリ 2 次電池のようにどうして  $\text{LaNi}_5$  電極がアルカリ溶液中で安定に電極として稼働できるのかという疑問である。高温の熱力学的立場からこの  $\text{La-Ni-O-H}$  系をみると、 $\text{LaNi}_5$  と水とは平衡に接すること

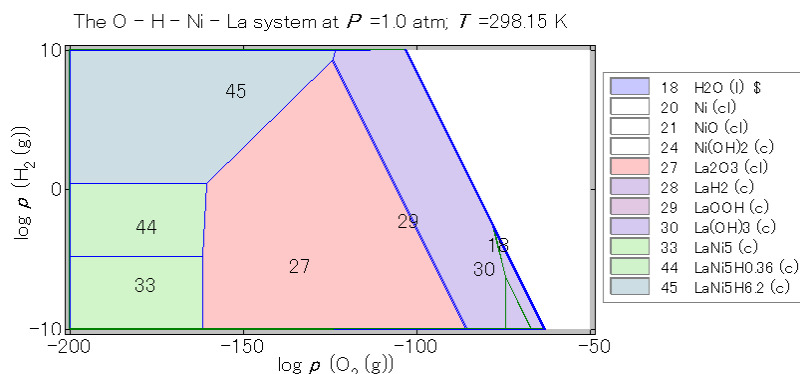


図 28  $\text{La-Ni-H-O}$  系の 3 次元化学ポテンシャル図<sup>82)</sup> ;  $\text{Ni}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Ni(OH)}_2$  相は透明化している。

ができない。図 28 に示したように、水素が出入りする水素分圧領域(図中で  $\text{LaNi}_5\text{H}_{0.38}$  と  $\text{LaNi}_5\text{H}_{6.2}$  の境界領域)では  $\text{LaNi}_5\text{H}_x$  は水に接することではなく間に  $\text{La}_2\text{O}_3$  あるいは  $\text{La(OH)}_3$  の薄膜が生成する。室温空气中で金属例えばアルミニウムが安定に存在できるのは表面にアルミナ薄膜が生成して内部と空気中の酸素分圧差を維持しているのと同じ原理である。この薄膜が水素透過性も示さないと電極機能は発揮できないはずである。逆に言えば、この表面被膜にプロトン透過性があるから  $\text{LaNi}_5$  が電極として作用できることになる。

$\text{LaNi}_5$  については水素吸蔵性能の制御のためにいろいろ添加物を加えることが試みられているが、あまりこの酸化物薄膜のプロトン透過性という物性制御の観点からは材料設計されていないように思える。酸化物中のプロトン伝導性についてはオスロー大学の Norby らが大方の酸化物について調べている。このように考えると水素吸蔵用としての合金組成調整が必要なのに加えて表面に生成する酸化物/水酸化物の水素透過性も極めて重要である。事実、ある学会発表で  $\text{Mg}$  を添加物に選んでいた報告があったが、高い耐久性は得られておらず、多分  $\text{MgO}$  の薄膜が成長するに従い水素透過性が悪くなるのが原因ではないかと思いつながり聞いていた。

#### 8) 電気化学デバイス： カチオン伝導性酸化物の特性と酸素の影響

ベータアルミナのように酸化物でありながらカチオンの伝導度が高い物質は電解質として用いることができる。このような物質と電極との界面では、当然カチオンの関係する化学ポテンシャルが重要となる。ベータアルミナであれば、 $\text{Na}$  イオンの伝導体であるので  $\text{Na}$

の化学ポテンシャルが焦点となる。ところがベータアルミナは、 $\text{Na}_2\text{O}-11\text{Al}_2\text{O}_3$ の組成をもち、その熱力学的安定域は図28の様に示される。図29にはNa-Al-O系の相平衡と、Na-Mo-O系の相平衡が同じ対数Na蒸気圧並びに対数酸素分圧で構成される図に重ね合わされている。点線で示されているNa-

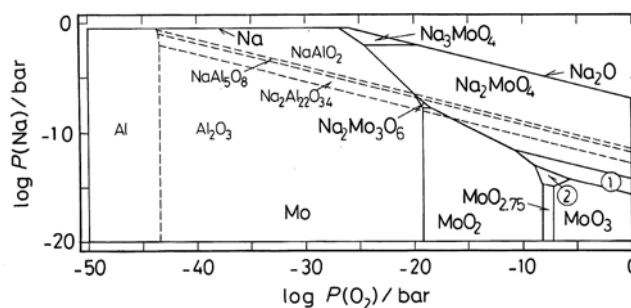


図29 Alkali Metal Energy Converter (AMTEC)のベータアルミナ電解質とMo電極<sup>83)</sup>

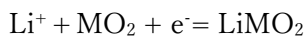
Al複酸化物の安定域は細長い帯状に分布している。Naの化学ポテンシャルが変化するとそれに応じて酸素ポテンシャルが変化しないと結晶構造が維持できないことがわかる。逆に言えば、酸素ポテンシャルが変化すると、カチオンの化学ポテンシャルも変化することになる。このことは、電気化学的な過程に焦点をあてていると見落としてしまうことがある。

ベータアルミナを用いたデバイスにAMTEC (Alkali Metal Electrochemical Converter)がある。ベータアルミナを電解質として用いて電極にMo( $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ )などを用いる。当時(1995年頃)電総研でもAMTECの開発を行っていたので、興味をもちその電解質/電極界面について調べてみた。図29には、Na-Al複合酸化物の安定域が平行線で表現されているが、 $\text{NaAlO}_2$ 以外の複合酸化物はいずれも狭い安定域を示す。AMTECの電極は、 $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ か $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ -Moが用いられる。これらMoに関する相平衡は実線で示されている。

面白いことに、当初の性能は良いが稼働している内に急激に性能劣化を起こす。不思議なことに劣化したセルを空気にさらすと性能が一部回復するという<sup>84)</sup>。図29をみると、ベータアルミナの安定域とMo, $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ の安定域が重なり合っているものの、安定な界面を形成しておらず、 $\text{Na}_2\text{Mo}_3\text{O}_6$ が生成したり、 $\text{MoO}_2$ が析出したりする可能性がある。特に、これらのMo電極の挙動については詳しく分析されているが、見落としがちな点は、電流の流れないOCV (Open Circuit Voltage)下ではNa蒸気圧で規定される条件が界面で実現するが、電流を通すと過電圧に該当する分が界面でのNa蒸気圧を押し下げることになるので、同時に酸素分圧も上げてしまうことである。同じグループが電極材料の改良としてMo系に替え、 $\text{TiO}_2$ 系を試してより耐久性の良い結果を出している。電極と電解質との界面での安定性を見るとこの系の方がより安定な組み合わせに見える。

同じようにカチオン伝導体を用いたデバイスにリチウム電池があり、広く研究されていたが、上述したような酸素ポテンシャルの働きに注意を払う人はあまりいない。そこで、最も酸素ポテンシャルの効果を示すのに適当である正極の電位を取り上げた<sup>85)</sup>。遷移金属のほとんどの金属についての電位は測定されているものの、その傾向を理論的に取り上げている論文はなかった。一部、DFT計算をするグループがリチウムの化学ポテンシャルを計

算していたぐらいである。正極の基本的な電極反応式は



(M=遷移金属など)

と記述されるが、酸素原子(分子)は反応に関与していないので、なぜ酸素ポテンシャルが関与するのか? 上の式をエネルギーレベルで表すと

$$\eta(\text{Li}^+) + \eta(\text{e}^-) = \mu(\text{Li}) =$$

$$\mu^\circ(\text{LiMO}_2) - \mu^\circ(\text{MO}_2)$$

となる。リチウムの化学ポテンシャルは  $\text{LiMO}_2$  相と  $\text{MO}_2$  相の化学ポテンシャルの差で与えられる。右辺を先に定義した複合酸化物の安定化エネルギーと遷移金属酸化物の価電子安定性を用いて書き直すと

$$2.303RT \log a(\text{Li}) = \mu(\text{Li}) - \mu^\circ(\text{Li})$$

$$= \Delta(\text{LiMO}_2)$$

$$+ \{0.5 \mu^\circ(\text{Li}_2\text{O}) - \mu^\circ(\text{Li}) - 0.5 \mu^\circ(\text{O}_2)\}$$

$$+ \{\mu^\circ(\text{MO}_{1.5}) - \mu^\circ(\text{MO}_2) - 0.5 \mu^\circ(\text{O}_2)\}$$

となる。第1項の  $\text{LiMO}_2$  の複合化エネルギーは遷移金属にあまり依存せずほぼ一定であり、第2項は全系に共通であるため、正極の電位を決めているのは3項目の遷移金属の価電子安定性であることがわかる。

図30にはLi-M-O系の化学ポテンシャル図を示す。縦軸にLiの対数活量を採用している。正極に  $\text{LiMO}_2$  を利用した場合の正極電位は化学ポテンシャル図上では  $\text{LiMO}_2$  と  $\text{MO}_2$  との安定域の界面で表される。図30に用いているのは室温での安定相だけなので、電気化学的に正極に用いた時に現れる  $\text{MO}_2$  とは必ずしも一致しないが、典型的に現れているのがLi-Mn-O系であろう。この系では、 $\text{Li}_2\text{MnO}_4/\text{LiMnO}_2/\text{MnO}_2$  の二つの界面がLi活量が一定値の横線で表されている。

$\text{LiMO}_2$  の安定酸素ポテンシャル域は  $\text{LaMO}_3$  ペロブスカイトの安定酸素ポテンシャル域

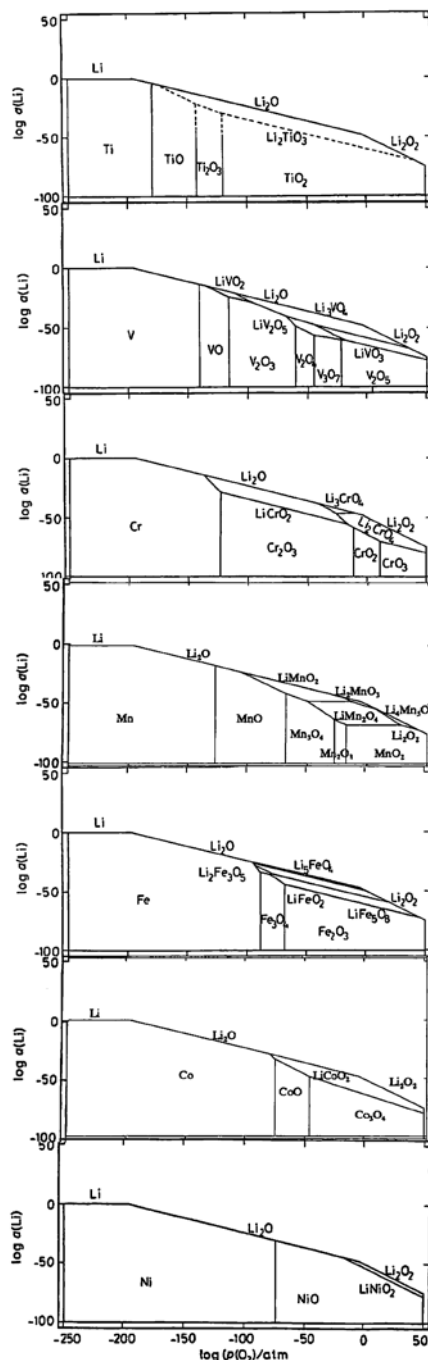


図30 Li-M-O系の化学ポテンシャル図とリチウム電位<sup>85)</sup>

とほぼおなじ傾向を持つことが指摘できる。どちらも遷移金属の価電子安定性が重要な役割をしている。

正極の電位を決める反応式に  $O_2(g)$  は陽には関与しないが、金属酸化物の価数が  $MO_2$  と  $LiMO_2$  では異なるのでその酸化還元電位に対応する形で酸素分圧が関与することになる。

このような取り扱いは電解質と電極との界面の安定性の熱力学的評価にも適用できる<sup>86)</sup>。また、SOFC で用いられるペロブスカイト型酸化物の安定酸素分圧領域(図 11)とほぼ同じ傾向を示している。

## 9) 電気化学デバイス：溶融炭酸塩燃料電池の材料問題

溶融炭酸塩燃料電池 (Molten Carbonate Fuel Cell, MCFC と略称) では、電解質として  $(Li,K)CO_3$ 、空気極として Li 化した Ni、燃料極として Ni、インターコネクトとしてオーステナイト系ステンレスを用いている。溶融炭酸塩の熱力学的性質を理解するために、アルカリ炭酸塩、過氧化物、水酸化物の生成エンタルピーから酸化物の生成エンタルピーを引いた差を酸化物のエンタルピーでプロットしてみた。興味深いことにいずれのプロットでも、アルカリ金属、アルカリ土類元素の化合物は図 31 に示すように上に変位してくる。所謂塩基性の強い元素ほど大きくずれる。Li は他のアルカリに比べると差は小さいが、それでも全体的な塩基性傾向を体現している。このような性質は、他の化学系でも生じるので興味深い。ハロゲン化合物と酸化物との差については既に CVD/EVD のところ (図 25) で記述した。

MCFC での材料的課題はいくつかあるが、空気極成分の溶解とアノードへの輸送・析出による短絡 (析出金属のデンドライト成長)、ステンレススチールとの反応が上げられる。

短絡現象は Cu を空気極に用いていた時は頻繁に起こり、Ni に変更してから程度は低くなったものの、MCFC で電解質層を薄く出来ない根本的な原因となっている。この現象を理解するために空気極が溶融する反応を次のように書き下し、

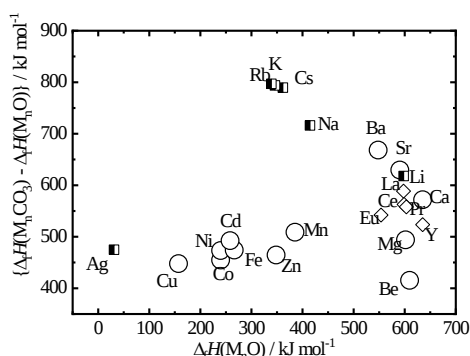


図 31 酸化物の生成エンタルピーに対してプロットした炭酸塩と酸化物のエンタルピー

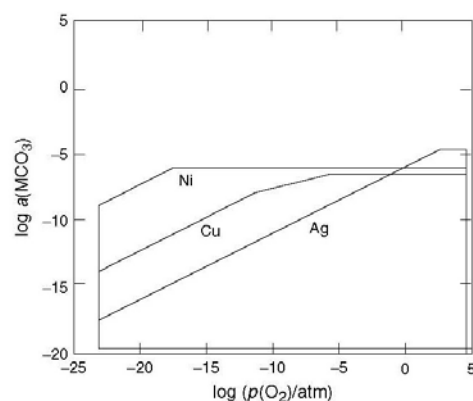
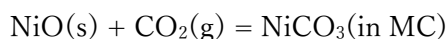


図 32 遷移金属の炭酸溶融塩中での対数活量<sup>87)</sup>



溶融塩浴 (MC) 中での  $\text{NiCO}_3$  の活量を理想溶液近似で計算し、溶解濃度として、酸素分圧の関数として提示した。空気極側と燃料極側での対数活量の差が対数平衡濃度の差を与えるので拡散の駆動力を与える。図 32 から Ni は Ag、Cu よりも駆動力が小さいので、短絡効果の影響はより小さいことがわかる。拡散してきた  $\text{NiCO}_3$  成分は Ni 極上に析出し、デンドライト成長して空気極側に成長する。空気極に達して短絡するまでの時間は電解質の厚さと拡散速度に依存するので、電解質の厚さを薄く出来ない。溶融塩なので伝導率は高いものの、厚いためにオーム損が大きくなるというデメリットが生じる。

次に、ステンレススチールの浴中での腐食が問題となっていたので、熱力学的に解析することにした。炭酸溶融塩を構成する元素は、Li, K, C, O であり、オーステナイト系の合金の構成元素は多いので Fe と Cr だけに限っても全部で 6 元系となる<sup>88)</sup>。このような多元系の相平衡並びに拡散現象を熱力学的に調べるには、低次元系から一つ一つ積み上げていく必要がある。それぞれの系で、推算が必要なデータがあれば行い、化学ポテンシャル図を構築して、入手可能な相平衡との整合性を確かめた。このようにして構築した 6 元系の化学ポテンシャル図を図 33 に示す。炭酸溶融塩は、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$  と  $\text{K}_2\text{CO}_3$  の活量は 0.34 と 0.14 に仮定して構築した。座標  $\log p(\text{CO}_2)$  は見かけの座標で実質的には  $\text{CO}_2$  圧が上がるほど、 $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  の活量が (同じように) 下がることを仮定している。このため、 $\text{CO}_2$  圧が高い 3 次元図の底面では、Li、K を含まない Fe-Cr-O 系の相平衡が現れる。逆に  $p(\text{CO}_2)=1\text{atm}$  では、溶融塩と平衡する ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{LiCrO}_2$ ,  $\text{LiFe}_3\text{O}_8$ ) が現れる。

FeCr 合金が空气中などで酸化される時に酸化皮膜が成長するが、典型的な層構造が出来る場合に  $\text{Fe}(\text{Cr})/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  のように Cr リッチな内層の上に Fe リッチな相が

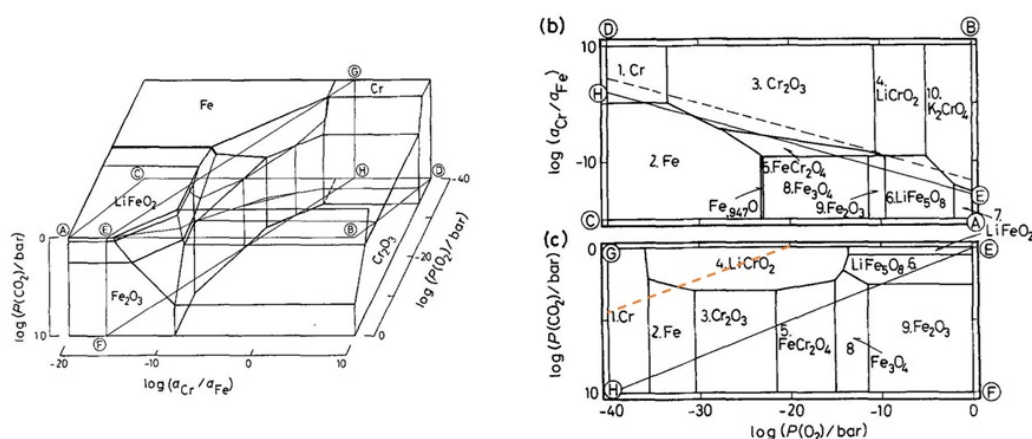


図 33 MCFC 電解浴と平衡する相と interconnect 合金との反応経路<sup>88)</sup>

形成される配列となり、化学ポテンシャル図上での反応経路で表すと勾配が-17/40 程度になる。この値は Fe の酸化物中の拡散速度が Cr の約 2 倍に対応する。

他方、熔融塩中での SUS310、316 の腐食状況が実験的に確かめられているので<sup>89,90)</sup>、化学ポテンシャル図と比較した。比較の目的は、310 と 316 の Cr 濃度の違いがどのように反応経路に反映されるか？あるいは 316 において腐食条件が異なるときのどのような違いが現れるかを見極めることである。

SUS316 と 310 の空気極側での反応物生成プロファイルは次のようになる。

316 では  $\text{LiFe}_5\text{O}_8/\text{FeCr}_2\text{O}_4, \text{Ni}$

310 では  $\text{K}_2\text{CrO}_4/\text{LiFe}_5\text{O}_8/\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{Fe}, \text{Ni}$

熔融炭酸塩中の合金酸化皮膜が空气中とほぼ同じ拡散係数の比で生成すると仮定すると、316 の反応経路を⑤⑥⑦⑧で構成される等勾配面のなかで⑤から⑧のように熔融塩中空気極から合金中の低酸素分圧域にいたる線を反応経路に近いものと推測される。この線上での化合物配列、元素分

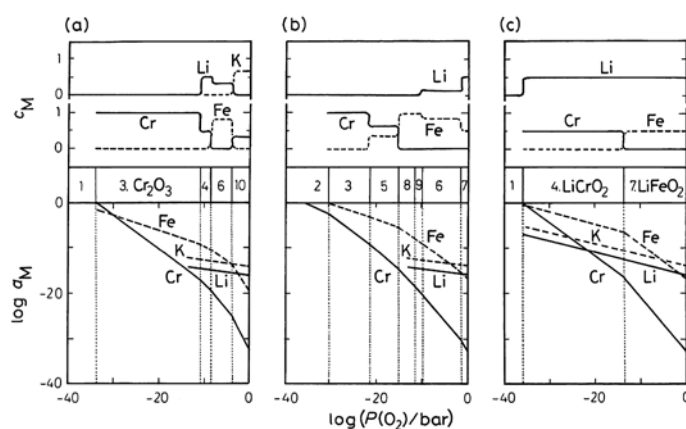


図 34 MCFC Interconnect corrosion 三つの反応経路、組成プロファイル、化学ポテンシャルプロファイル<sup>88)</sup>

布、化学ポテンシャルプロファイルが図 34(b)に示されている。陽にその配列を列挙すると

316 として  $\text{LiFeO}_2/\text{LiFe}_5\text{O}_8/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{FeCr}_2\text{O}_4/\text{Cr}_2\text{O}_3/(\text{Fe}, \text{Cr})$

となる。また、310 の反応経路については同じ勾配でやや Cr よりの断面上で現れると仮定すると、図 34(a)のように

310 として  $\text{K}_2\text{CrO}_4/\text{LiFe}_5\text{O}_8/(\text{LiCrO}_2)/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Cr}$

となる。LiCrO<sub>2</sub> は図ではかすっている程度なので、実機で観測されていなくても不思議ではない。反応経路がもう少し下の方に対応しているとすべきかもしれない。

また、316 の燃料極側での酸化皮膜として LiCrO<sub>2</sub> の生成が実験的<sup>71)</sup>に認められているが、この現象も化学ポテンシャル的には良く理解できる。燃料極側で熔融塩に接するところでは、前述の様に  $\log p(\text{CO}_2)=0$  が熔融塩中を表し、燃料極近傍では対数酸素分圧は  $\log p(\text{O}_2)=-20$  近傍なので、LiCrO<sub>2</sub> が酸化皮膜の主成分となる。原論文では図 33(c)の⑤から⑧にいたる拡散経路として図 34(c)が描かれているが、燃料極側での合金の酸化皮膜形成反応経路としては追記した赤の鎖線で示したのがより現実的なものと考えられる。このよう

に燃料側の反応経路と酸素極側で反応経路を化学ポテンシャル図上で同じ原理で拡散が支配され、違いは出発点の化学的雰囲気の違いということになり、より統一的に合金の溶融塩中での腐食現象を取り扱うことができる。

比較的多元系の複雑な酸化挙動でも、低次元での挙動の特徴がわかれば、多元系の化学ポテンシャル図を構築することで、大凡の材料化学的理解ができることがわかった。

これらのことから、低次元でもしっかりした拡散係数などのデータの裏付け、被膜構造の材料化学的分析がよく行われていれば、高次元系に展開するのに大きな困難はないことがわかった。この意味でも、金属-金属-非金属系、金属-非金属-非金属系などを熱力学的、材料化学的に検討しておくことの意義が明らかになった。

## 5. 2 応用：共同研究その他

### (1) 東京都清掃研究所

ゴミ焼却炉の排ガス処理関係の計算をしたいという依頼が東京都の清掃研究所の占部氏から寄せられた。占部氏はゴミ焼却中の水銀の挙動を把握するために、自身でも種々の実験的検討を行うとともに、熱力学的考察に関心を示されていた。CTC/SOLGASMIXの説明を行い、どのように化合物を検索し、その集合体を自分のファイルに保存するかなどを覚えた後は、自由に化学平衡計算を行っていた。時々来所しては、どのような化合物のデータが必要かなどの要求もして頂いた。一連の計算、実験との比較、考察を行って、論文を発表された<sup>91)</sup>。1990年に創刊された廃棄物学会誌の1巻1号に掲載された記念すべき論文である。彼の手法は極めてオーソドックスである。水銀との周囲のガス成分との反応式を列挙し、一つ一つの反応のギブズエネルギー変化の温度依存性を求め、各反応の特徴を明らかにし、更に基本的な反応については自ら反応実験を行い、熱力学的性質の比較検討を行う。さらには、ゴミ焼却炉中の挙動を検討するために、炉内の温度、ガス組成などの観測を行い、化学平衡計算の条件を設定できるに十分なデータを集めた。それから、炉内の状況に合わせてガスの経路にそった温度変化の挙動を計算した。目的は水銀の化学形態の変化を調べることで、計算結果のどの部分と実験結果とを比較すべきかを選び、系統的に計算結果と実験結果が良く一致する領域、一致せずに速度論的效果が現れる領域などを明らかにしていった。当然のごとく、温度が低くなると反応速度が遅くなるので、速度論的效果が現出するが、どの温度領域でそれが開始するかを見極めている。

意外と焼却炉の気相には塩素が含まれていて、重要な平衡を決める要因になっていることを私は初めて知った。

占部さんの採用したアプローチは全うなものだったので、平衡計算システムを用いていただいて幸いであった。

### (2) Iorish 博士来所

CODATA の国際会議などに出席した折に知り合ったロシアの Iorish 博士をつくばに受け入れた。IVTAN というロシアで作成しているデータ集の著者のひとりである。このデータ集は米国の JANAF に対応するもので、高温の熱容量を含むものである。IVTAN thermo for windows<sup>92)</sup> という PC 版のデータベースも作成していた。来日当時には、ダイオキシンの熱力学データの評価を行っていた。

熱測定学会の機関誌である熱測定に“On the quality of Adopted Values in Thermodynamic Database”と題して投稿している<sup>39)</sup>。当時、いろいろ話題となっていた HSC Chemistry<sup>38)</sup> のデータベースを取り上げ IVTAN との比較を行った結果を報告している。当時(1997 年)で共通した化合物が 1300 種あったので、基本的な性質と計算して得られる値の比較を行っている。40–60 化学種に非常に大きな相違が認められた。注意深く HSC の出典まで遡って違いの原因を突き止めている。多くの場合、不注意によるものである。当然、間違ったデータを用いた計算結果も著しい相違がでてくる。私自身も HSC を使って構築したという化学ポテンシャル図を見たことがあるが、私が用いているデータベースとソフトで構築したものとはかなり異なっていることに気がついた。Iorish 氏のいうように世界的に連携して間違いのないデータを提供することに注力すべきであろう。

Iorish 博士の提供してくれたダイオキシン関連のデータ<sup>93)</sup>を用いて、化学平衡計算を試みたことがある。通産省の電炉におけるダイオキシン対策の委員会にオブザーバーとして出席していたので、実際に観測されるデータからその発生環境に関する情報が得られないものかと思って試みたが、観測されるダイオキシン類の量は大きく変化するものの、相対的な分布はあまり変化しないので、発生場所の化学的環境はいつも同じようなところではないのかという結論に達した。化学平衡計算の適用の試みはうまくいかなかった。ある特殊な化学種群の熱力学データが入手できても、化学平衡計算を行うときには、その他の多くの化学種についてのデータが欠落していたので、平衡計算からは有用な知見は得られないと判断した。従って、CTC/DATABASE にはこれらのダイオキシンのデータは格納しなかった。

### (3) 材料データベース関連の調査研究

柳田博明先生とは材料設計の委員会あるいはセラミックス界面のプロジェクトで一緒にした。材料設計の委員会には山内繁氏、小野修一郎氏(化学技術研究所の隣室の課長後に所長)も同席していた。主たる目的が材料設計に役立つ経験則・規則性などの調査をすることであったので、熱力学関係の論文、本などを探した。たまたまよく読んでいた雑誌で構造マップ<sup>94)</sup>がホットな話題となっていたので、それを取り上げてみた。組成を決めた 2 元合金、2 元化合物あるいは複合酸化物などがどのような結晶構造をとるかを、二つのパラメータを用いてその境界線をプロットするという作業をおこない、どのようなパラメータが構造を決めているかを抽出しようというものである。電子陰性度的な指標、半径の逆数がエネルギーに対応するので半径の逆数あるいは化学結合を表す指標が提案されている。複合酸化物

ではよくイオン半径が用いられる。調べた内容をまとめて公表する機会があり、大きな示唆が得られた。

特に熱力学データ関連では、状態図計算の手法が広く浸透し、結晶構造毎に格子エネルギーを想定し、安定な相として当該 2 元素で現出しなくても、より多元系で固溶体として現れることを想定した取り扱いを行うようになってきた。この構造マップのように広い範囲の化学結合（イオン結合、共有結合など）を網羅した化合物を対象にしても、2 つぐらいの指標で結晶格子のエネルギー構造が見極められるという示唆は非常に勇気づけられる。つまり、熱力学データの違いは大きな化学結合性の違いがあっても、ある指標のもとでは緩やかに変化し、他の結晶相との違いはその指標に対する依存性の違いとして理解出来、平衡相になったり準平衡相になったりする傾向を大局的に把握することができる。つまり、状態図計算などで用いる格子エネルギーをある程度の規則性を与えながら大胆に推測してもよいことになる。

この構造マップの研究内容を知った後は、熱力学データの推測が必要な時には、単純で明確な依存性を仮定して行うようになった。

### 5. 3 技術相談

#### 1) 真空装置メーカー

ある真空装置メーカーから技術相談の依頼を受けた。真空装置の中で便利に利用していたアルミナと炭化ホウ素を一緒に使用したところ、界面が腐食したように変質していたとのこと。前述したように、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  と BN の化学平衡計算をして、界面からの揮発反応であるとの結論を得た。

#### 2) 炭素メーカー

炭素メーカーが技術相談にきたのは多分我々がアルミナの炭素還元を行っていて、彼らが炭素の焼結助剤としてアルミナを用いていたからであろう。アルミナを入れると  $2000^\circ\text{C}$  より少し高い温でも焼結が進行するので、高級ではないがそれなりに密度があがるものができるのであろう。相談内容の細かいことは忘れているが、多分品質のムラが生じて、どのようにすればより均質なものができるかということであつたろう。

前述のようにアルミナの炭素還元から得た知見でムラが出来る原因を説明した。

#### 3) ランプメーカー

ある日、研究所の隣の研究グループの西宮伸幸氏が友人をつれてやってきた。友人はランプの製造をしている人で、劣化して点灯しなくなったランプを持参し中に見える結晶様の物質を調べてランプ劣化の原因も知りたいとのことであつた。ところが、その物質を X 線解析にかけても何のピークも出てこなかったので、不思議がって私のところにきたという次第であつた。

ランプの化学は勉強したことはなかったが、燃料電池を始めてからドイツのユーリッヒ

研究所にいた研究者が以前はランプに用いるアルカリ金属複ハロゲン化物の熱力データを測定する仕事をしていたので、彼から一式関連論文をもらって、どのような化合物を測定しているかを頭に入れていたので、なんとなく背景の化学は理解できた。つまり、電離しやすいアルカリ元素のハロゲン化物蒸気が存在が重要で、劣化はそのような蒸気種が変質したためだと推測した。多分ランプの中に見えていた結晶は  $\text{Na}_2\text{O}$  で、取り出した時に空気中の水分、 $\text{CO}_2$  などと反応して無定型な物質になったと推測し、電極材料が銅であることその表面酸化皮膜を除去せずに使用していたことを聞いたので、アドバイスとして用いる銅線の表面被膜をヤスリで落とすか、酸で溶かすか、真空中で飛ばすかすれば解決することを伝えた。その後の報告はなかったので、問題は解決したと判断した。大学院時代に、銅製の均熱筒を真空中で用いる実験をしていたので、真空中で酸化皮膜が揮発し、赤銅色になることも知っていたし、うっかり素手でさわると指紋が酸化物の形で残ってしまうことも身にしみて覚えていたことが役に立った。

## 6. 波及効果

### (1) 発表論文の被引用数

1988 年に発刊した無機化合物熱力学表が未だに引用され続けている。Google Scholar で調べてみると、化技研報告の別冊号に記載した無機化合物熱力学表が 300 越えの引用されている。引用件数を年別にプロットしてみると、発刊(1988 年)当時の引用は少ないことがわかる(図 35)。人づてには東欧圏でブルーブックの略称で広く知られているとのこと。当時の化技研報告が青表紙であったため、そう呼ばれたらしい。表の前に、26 ページほどの解説を書いたが、日本語でしか書かなかったため、この部分はコピーされずに表だけコピーされて出回ったらしい。この部分だけコピーされてしまうと、化技研報告と日本語での記載があるが、英語表記がないため引用が出来ない状態となる。化技研報告は Chemical abstract にも掲載されるし、各国の研究機関にも郵送されるため、世界中で閲覧しようと思えばできる状態にある。一度このようなデータ集があることが知れると引用されるようになるのか？それにしても 30 年以上前のデータ集が引用され続けるのは驚きである。引用元はロシアをはじめ東欧圏である。最近 2 年間で Google Scholar で調べられる引用元の論文の著者の国籍を調べると、ロシアが 20 件、ジョージア 1 件、キルギス 2 件で、圧倒的にロシア・東欧圏であった。米国 NBS (現 NIST) の役割の低下と同じように、ロシアでも中央機関での熱力学データ評価活動が低迷しているのであろうか？データへの要求はいずれの時代でも強いので、各分野での熱力学の利用法の改善は着実に進んでいることを示しているのか？興味が尽きない。比較として筆者が発表した電解質とペロブスカイト型電極の化学的安定性の Solid State Ionics 掲載論文<sup>46)</sup>の引用実績と比較してある。この論文は Solid Oxide Fuel Cells の材料特にペロブスカイト型酸化物に対する熱力学的なアプローチを集大成したのもので、複合酸化物の安定化エネルギーの規則性と実際に現れる元素毎の多様な

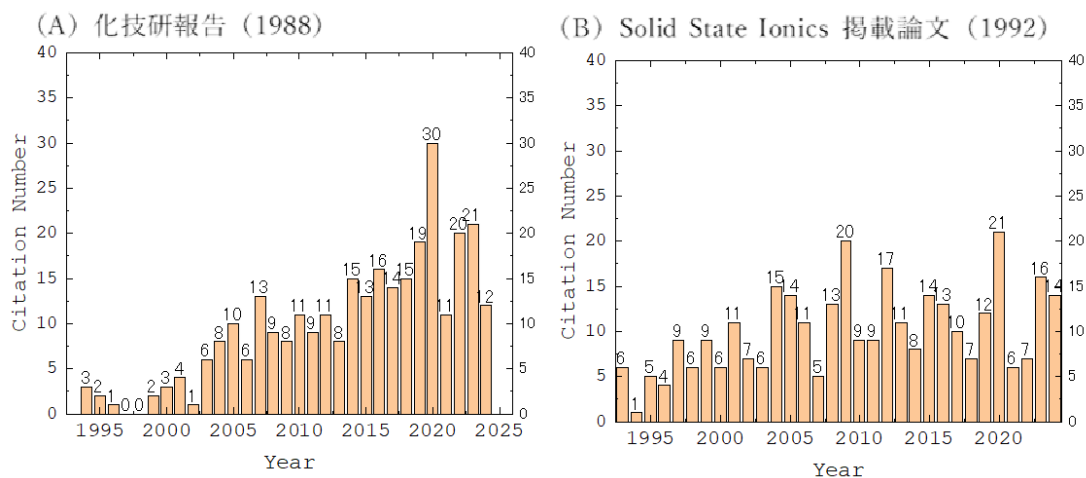


図 35 化技研報告に掲載したデータ集（文献 8,1988 年発刊）の年ごとの引用回数の経年変化 (A)。比較に一般論文<sup>46)</sup>の例を示す (B)

相平衡の違いを相関付けるものであり、実際の電極材料の反応性、インターコネクト材の焼結性と複合酸化物の安定化エネルギーとを結びつけ、更には化学平衡計算、化学ポテンシャル図構築などの高度な解析と結びつける方法を述べたものである。ランタンマンガナイト系空気極の反応性、ランタクロマイトの焼結性の問題は 1990 年代にほぼ決着していたので、2000 年以降に引用件数が落ちずにやや増えているのは、方法論的な手法に興味がかれた結果だと推測している。特にペロブスカイト型酸化物は SOFC の分野に限らず、多くの高温材料分野で用いられているのも原因のひとつであろう。

それにしても、化技研報告の引用は不思議である。時間があるときにもう少し詳しくその動向を調べてみよう。

## (2) CTC/SOLGASMIX システムのその後

産総研の計算機センターでの大型計算機の利用が終了するに伴って、CTC システムも利用できなくなった。その後、富士通の SE が、CTC 関連のプログラムを他の媒体への移転を試みてくれたが、やはり IPF を用いた部分が Machine Dependent で難しかったようである。何年か試行したが結局ダメだったようである。CTC データベースとは別に、SOFC の関連する化合物、ジルコニア系状態図計算用熱力学データなどは、後に産総研において国のデータベースとして登録した。

## (3) パソコン用熱力学データベース MALT の開発普及

前述のようにデータ収集活動を元にして、電気化学便覧などのデータ掲載などに協力していたが、パソコン用ディスクの格納容量が日に日に大きくなるので、熱力学計算に必要な

データが入るのではないかと判断に立ち、熱測定学会の中に熱力学データベース作業グループ<sup>95)</sup>を結成し、活動を開始した。主査は、当時東京大学応用化学科助教授であった山内繁先生であり、筆者が化学ポテンシャル図構築などのソフト chd の開発、科学技術社の松本隆史氏が化学平衡計算法 gem の開発・構築を担当するために加わった。今から考えると当時のパソコンの計算スピードも遅く、記憶デバイスの性能も遙かに劣っていたが、システムとしてはいくつかの画期的な点を内蔵していた。

- 1) 複数の OS 下で稼働可能：言語として BASIC を使ったので、N88-BASIC 上でも、CPM-BASIC 上でも動くように設計された。BASIC は compile せずに実行時に文を解釈するために、細かい文法の異なる二つの BASIC で実行可能とした。ただし、同じ実行分でも OS によって実行内容が異なるため、苦労したところもある。
- 2) ソフトウェアの管理：複数のものが開発に関与したので、プログラムの一元管理は一人が行うこととした。
- 3) データベースシステムを使用する環境として研究開発を行っている民間会社を想定し、そのような研究現場で熱力学を日常的に利用することを促進する立場からのシステム構成を考えた。
- 4) 熱力学環境の設置：PC 一台に 1 データベースを評価にして、言語プロセッサのようなイメージでシステム設計されている。メインのデータベースの管理と他のプログラムへのデータ供給を管理する部分を本体とし、他の熱力学データを利用するプログラムは別のソフトとして、その両者間でのデータの転送を想定した。このような計算機環境を熱力学的環境と称した。
- 5) ユーザープログラムからの利用の促進：IN-HOUSE システムではデータベースマネジメントの部分もコーディングしないといけないが、このような熱力学環境の設定とデータへのアクセスを分離すれば、ユーザープログラムでは、熱力学データの利用部分に特化できるので、より複雑な計算、より特化した計算でも容易に維持管理できる利点がある。

このような PC 版の熱力学データベースの構築に当たっては、大型計算機の端末を前提とした CTC システムの構築と試験的運用は極めて貴重な体験を与えてくれた。

- 1) 熱力学データの整備のためには、集合体としてのデータの価値があるため、小集合の中で整合のとれたデータであるかを常にチェックする必要がある。この意味で、化学平衡計算と化学ポテンシャル図の構築は最も標準的な熱力学計算ではあるが、整合性を確認するための最も重要なソフトとしても機能する。
- 2) データベースの利用者は時として不適切なデータに遭遇しても、それが特定の化合物のデータの不適切な値に起因することをにわかに理解することが出来ない。この点を克服するには、熱力学データの評価者・格納者が自ら化学平衡をチェックして他のデータとの整合性を明示的に確認してからデータベースへ追加すべきだと理解した。

- 3) 化学熱力学は実験的手法によって物質系の熱力学データを決定することを前提としている。他方で、高温の平衡を取り扱うためには、生成エンタルピー変化、生成ギブズエネルギー変化、エントロピー、高温熱容量がそろっている必要があるが、実際にこの関数がすべて入手できる化合物の数は限られている。従って、どのようにエントロピー、高温熱容量を推算するかの方法を確立しておく必要がある。

このように野心的な考えのもと、MALT の公開に踏み切った<sup>95,96)</sup>。ある程度の支持を得たこと、PC の環境が Windows に移行したことから、2003 年に Windows 版を公開した<sup>74)</sup>。上に述べた MALT の特徴を OS を変更した後もすべて移行する措置をとった。

## 7. 終わりに

以上、国研時代のデータベース活動を振り返ってきた。残念なことは、後継者がいないことであろうか？主たる研究活動ではなく、副次的課題として長期にわたって継続的に行ってきたので、後に続く人が出ないのは仕方がないかもしれない。産総研の中では菖蒲一久氏が似たような活動を行い、いまでは株式会社計算熱力学研究所を九大におられた長谷部光弘氏と運営されている。両氏ともお会いしたことがあるので、是非この分野を盛り上げてもらいたいと願う。

この執筆は、世界の熱力学の流れを振り返るのに貴重な機会となった。最もショッキングなことは、米国 NBS/NIST の熱力学グループの凋落である。1920 年代に初めて行われた熱力学データの評価・収集の成果が International Critical Table に刊行されたのを契機として、常に世界の熱力学データ評価活動を支えてきたグループが、役人の無知と無謀によって、ごみの熱測定を最後に活動を終焉してしまい、100 年間も活動が続けることが出来なかったことは悲しい。私が NIST の人に会ったときは、辛うじて計算機屋さんが CODATA の会議に出てきていた。後に JANAF 熱化学表の編集作業を手がけるようになった。ロシアの熱力学データの評価活動も低下している。地図作成との比較でいうと、このような活動は 3 角点の設定である。熱力学の中でも化学屋が好むところである。化学熱力学データの最大の特徴は、どのような化学式を立てても、最も妥当な解を与えるために面倒な評価活動を事前に行うことにある。

他方で、calphad を中心に状態図計算が隆盛している。地図で言うと、局地的な地形を記述することに対応する。局地的に進めていくので、三角点との整合性は二の次になることが多い。反面、どのような地形、熱力学的にはどのような溶液モデルを使うかが大きな焦点となる。最近では副格子モデル、会合モデルなどが重宝されている。この考えは化学屋とは相容れないところもある。どれくらい遠いところから富士山が見えるかという時に、手前の低い山々がどのような形をしているかはあまり気にならない。

振り返って、日本では国研の中で同じような化学熱力学的観点からの活動を行うグループを組織さえすることが出来ずに過ぎてしまった。私の活動は、せめてもの熱力学全般にわ

たる貢献といえようか？私ほど熱力学のデータ測定から、データ評価、推算、ソフトの開発、熱力学の実問題への適用など幅広く多岐にわたって関与した人間はいないであろう。そのため、熱力学データを今後どのように使っていくべきかの、ユーザーとデータベース構築者を結ぶ視点から少しは貢献できたのではないかと自負している。

## 文献

- 1) The Chemical Thermodynamics of Actinide Elements and Compounds; (1976–1985) で 13 冊刊行。残念ながら我々が関与した Actinide Pnictides の巻は刊行されなかった。
- 2) D. R. Stull, H. Prophet, JANAF thermochemical tables; 2nd ed.(1971) NSRDS-NBS-37.
- 3) 土器屋、福田、亀山、横川「熱化学的水素製造における触媒」技振協資料 No. 102 (1978).
- 4) I. Barin, O. Knacke, O. Kubaschewski, Thermodynamic Properties of Inorganic Substances Supplement; 1977; Verlag Stahleisen, Berlin.
- 5) 横川晴美、藤重昌夫、亀山哲也、氏家誠一、土器屋正之、福田健三、「アルミニウム溶鋳炉法の基礎、(その1) アルミニウム製錬化学における溶鋳炉法の位置づけ」、化学工業資料, 17(3), 75–104(1982); 横川晴美「アルミニウム溶鋳炉法の基礎、(その2) 溶鋳炉法の特徴と開発課題」化学工業資料18(6), 194-212 (1983); 横川晴美「アルミニウム溶鋳炉法の基礎、(その3) アルミニウム化合物の高温挙動」化学工業資料 18(6), 213-235(1983).
- 6) 横川晴美、「無機化合物熱力学データベースの作成を終えて」 Netsu Sokutei 12(3), 144-148(1985).
- 7) 横川晴美、山内繁、「熱力学データベース」 Netsu Sokutei no Sinpo Vol. 4 27-36, 1986.
- 8) CODATA Task Group on Key Values for Thermodynamics, CODATA Bulletin No. 28 (Apr, 1978); CODATA Task Group on Internationalization and Systematization of Thermodynamic Tables, CODATA Bulletin No.47 (May 1982); Thermodynamic Databases, CODATA Bulletin No. 58 (Nov. 1985).
- 9) K. K. Kelley, 'Contribution to the data on theoretical metallurgy XIII. High-Temperature Heat-Content and Entropy Data for Elements and Inorganic Compounds,' *Bureau of Mines Bulletins* 592, 1961.
- 10) 横川、泉「電気化学便覧(第4版) 熱容量表補遺」電気化学 53, 916 (1985).
- 11) H. Yokokawa, Y. Takahashi, "Analysis of heat capacity of platinum: Electron-phonon effects and anharmonic contribution", *J. Phys. Chem. Solid* **40**, 445-448(1979).
- 12) H. Yokokawa, Y. Takahashi, "Calorimetric study on the electronic structure in UP-US

- system", *J. Phys. Chem. Solid* **40**, 603(1979).
- 13) Y. Takahashi, H. Kadokura, H. Yokokawa, "Laser Flash Calorimetry IV. Heat capacity of gallium from 80 to 600 K in two solid phases and liquid phase", *J. Chem. Thermodyn.* **15**, 65-81(1983).
  - 14) 横川晴美、藤重昌生、氏家誠一、土器屋正之、化学技術研究所報告、第 83 巻、別冊号「熱力学データベースの構築とその利用」、1988 年 11 月、「CTC：化学熱力学計算システムの構築」、pp1-26；研究資料 横川晴美 「無機化合物熱力学関数表」、同巻同号、pp27-121.
  - 15) S. Gordon and B. J. McBride, "Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Composition, Rocket Performance, Incident, and Reflected Shocks and Chapman-Jouguet detonation", *NASA SP-273*, 1971.
  - 16) F. van Zeggeren, S. H. Storey, 'The Computation of Chemical Equilibria,' Cambridge University, New York (1970)
  - 17) G. Eriksson, *Acta Chem. Scand.* **25**, 2651 (1971).
  - 18) G. Eriksson, *Chem. Scr.* **8**, 100(1975).
  - 19) O. Redlich, A. T. Kister, *J. Chem. Phys.* **36**, 2002-2009(1962).
  - 20) C. W. Bale, P. Chartrand, S. A. Degterov, G. Eriksson, K. Hack, R. Ben Mahfoud, J. Melançon, A. D. Pelton and S. Petersen, *Calphad* **26**(2), 189-228 (2002).
  - 21) P. B. Linkon, B. D. Phillips, C. D. Rowles, *Minerals Sci. Engng.* **11**(2) 65-79 (1979).
  - 22) H. Yokokawa, K. Yamaji, T. Horita, N. Sakai, "A Convex Polyhedron Approach of Constructing Chemical Potential Diagrams for Multi Component Systems," *CALPHAD* **24**(4), 435 - 448 (2001).
  - 23) H. Yokokawa, "Generalized Chemical Potential Diagram for Metal-Oxygen-Sulfur System," *Denki Kagaku* **57**, 751(1988).(in Japanese)
  - 24) H. Yokokawa, "Generalized Chemical Potential Diagram and its Applications to Chemical Reactions at Interfaces between Dissimilar Materials," *J. Phase Equilibria* **20**(3), 258-287(1999).
  - 25) T. Matsumoto, H. Yokokawa, "Solving the Chemical Equilibrium Problem Using the Gradient Projection Method," *Netsu sokutei* **19**(4), 170-173 (1992). (in Japanese)
  - 26) T. S. Bowers, K.J. Jackson, and H. C. Helgeson, "Equilibrium Activity Diagrams for Coexisting Minerals and Aqueous Solutions at Pressures and Temperatures to 5kb and 600 °C, Springer-Verlag, Berlin, 1984.
  - 27) D. S. Korzhinskii, "Physico-chemical basis of the analysis of the paragenesis of minerals," Academia Nauk CCCP, Moscow, 1957; English ed., Consultant Bureau, New York, 1959; Japanese ed., Maruzen, 1968; D. S. コルジンスキー著（小林英夫、端山好和共訳）「鉱物

- 共生の物理化学」ラテイス, 1968。
- 28) H. Yokokawa, "CTC: Chemical Thermodynamic Computation System", *The Seventh Japan Symposium on Thermophysical Properties* 1986, p 55.
  - 29) Y. Yoshimura, N. Matsubayashi, H. Yokokawa, T. Sato, H. Shimada and A. Nishijima, "Temperature-Programmed Oxidation of Sulfided Cobalt-Molybdate/Alumina Catalysts," *I & EC RESEARCH* 30, 1092-1099(1991); Y. Yoshimura, H. Yokokawa, T. Sato, H. Shimada, N. Matsubayashi and A. Nishijima, "Temperature-programmed oxidation of sulfided nickel- molybdate/alumina catalysts Change of composition and structure of active metals," *Applied Catalysis* 73, 39-53 (1991).
  - 30) F. R. Bichowsky, "International Critical Tables of numerical data: physics, chemistry and technology," Vol. V. (ed. By E.W. Washburn), 169, McGraw Hill, New York and London, 1929.
  - 31) F. D. Rossini, D. D. Wagman, W. H. Evans, S. Levine, I. Jaffe, "Selected values of Chemical Thermodynamic Properties," *NBS Circular 500*, US Dep. Commerce, 1952.
  - 32) D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, I. Halow, S. M. Beiley, R. H. Schumm, R. L. Nutall, "Selected values of chemical thermodynamic properties," *NBS Technical notes 270- 3/8*, US Dep. Commerce, 1968-81.
  - 33) D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, I. Halow, K. L. Churney, R. L. Nutall, "The NBS tables of chemical thermodynamic properties: Selected values for inorganic and C1 and C2 organic substances in SI units," *J. Phys. Chem. Ref. Data* 11, Supplement No. 2, 1982.
  - 34) G. Eriksson, K. Hack, "ChemSage-A Computer Program for the Calculation of Complex Chemical Equilibria," *Metal. Trans. B*, 21B, 1014-1023, 1990.
  - 35) G. C. Carter, ed., "Application of Phase Diagrams in Metallurgy and Ceramics," *NBS Special Publication 496*, NBS, 1978.
  - 36) T. I. Barry ed. "Industrial Use of Thermodynamic Data," The Chemical Society, London , 1980.
  - 37) S. A. Newman, ed., "Thermodynamics of Aqueous Systems with Industrial Applications," ACS Symposium Series 133, Am. Chem. Soc. Washington, 1980.
  - 38) "HSC Chemistry for Windows," V.1.10, Outokumpu Research Oy, Pori, Finland (1993).
  - 39) V. S. Iorish, *Netsu Sokutei* 24(4), 199-205, 1997.
  - 40) 横川晴美、藤重昌夫、亀山哲也、氏家誠一、土器屋正之、福田健三、「アルミニウム溶鋳法の基礎、(その1) アルミニウム製錬化学における溶鋳法の位置づけ」、化学工業資料, 17(3), 75—104(1982); 横川晴美「アルミニウム溶鋳法の基礎、(その2) 溶鋳法の特徴と開発課題」化学工業資料 18(6), 194-212 (1983); 横川晴美「アルミ

- ニウム溶鋳炉法の基礎、(その3)アルミニウム化合物の高温挙動」化学工業資料 18(6), 213-235(1983)
- 41) 増子昇 「アルミニウム溶鋳炉法について」 鉄と鋼 69 (16) 、2093–2094 (1983) .
  - 42) H. Yokokawa, M. Fujishige, S. Ujiie, M. Dokiya, "Phase Relations Associated with the Aluminum Blast Furnace: Aluminum Oxycarbide Melts and Al-C-X(X = Fe, Si) Liquid Alloys", *Metal. Trans. B* **18B**, 433 (1987).
  - 43) H. Yokokawa, M. Fujishige, S. Ujiie, T. Kameyama, M. Dokiya, "Chemical Thermodynamic Considerations on Aluminum Blast Furnace", in '*Light Metals 1985*', ed. by H. O. Bohner, The Metal. Soc. AIME, Warrendale, 1985, pp 507-517.
  - 44) H. Yokokawa, "Generalized Chemical Potential Diagrams and Their Application to Electrochemical Devices," *Electrochemistry and Thermodynamics on Materials Processing for Sustainable Production: Masuko Symposium*, November 15, 2006.
  - 45) H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada, M. Dokiya, "Phase Diagram Calculations for ZrO<sub>2</sub> Based Ceramics: Thermodynamic Regularities in Zirconate Formation and Solubilities of Transition Metal Oxides," pp. 59-68, in *Science and Technology of Zirconia V*, Technomic Publishing Comp., Lancaster, Pennsylvania, 1993.
  - 46) H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada, M. Dokiya, "Thermodynamic stabilities of perovskite oxides for electrodes and other electrochemical materials," *Solid State Ionics* 52(1-3), 43-56 1992.
  - 47) T. Ishihara, H. Matsuda, and Y. Takita, "Doped LaGaO<sub>3</sub> Perovskite Type Oxide as a New Oxide Ionic Conductor," *J. Am. Chem. Soc.* 116(9), 3801-3803, 1994.
  - 48) H. Iwahara, H. Uchida, S. Tanaka, "High temperature type proton conductor based on SrCeO<sub>3</sub> and its application to solid electrolyte fuel cells," *Solid State Ionics* 9-10(2), 1021-1025, 1983.
  - 49) A. Navrotsky, "Energetics of Phase Transitions in AX, ABO<sub>3</sub>, and AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Compounds", pp 71-93 in *Structure and Bonding in Crystals*, Vol II, Eds by M. O'Keefe and A. Navrotsky, Academic Press, New York, 1981.
  - 50) S. K. Lau and S.C. Singhal, *Corrosion* 85, 79(1985).
  - 51) W. Dönitz, E. Erdle, *Int. J. Hydrogen Energy* 10(5), 291-295, 1985.
  - 52) J. Shimoyama, J. Mizusaki, K. Fueki, *Proc. 53rd fall meeting of Chemical Society of Japan* I, p263(1986).
  - 53) H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada, M. Dokiya, "Thermodynamic Considerations on Nonstoichiometry of LaMnO<sub>3</sub> and its Reactivity with ZrO<sub>2</sub>," *Denki Kagaku* 57, 829-836(1989). (in Japanese)
  - 54) H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada and M. Dokiya, "Thermodynamic Analysis of

- Reaction Profiles between  $\text{LaMO}_3$  ( $M = \text{Ni, Co, Mn}$ ) and  $\text{ZrO}_2$ ," *J. Electrochem. Soc.* **138**, 2719-2727(1991).
- 55) H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada, and M. Dokiya, "Thermodynamic analysis on interface between perovskite and YSZ electrolyte," *Solid State Ionics* **40/41**, 398-401 (1990).
  - 56) V. R. Korneev, V. B. Glushkova, and E. K. Keler, *translated from Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy*, 7(5) 886-887(1971).
  - 57) M. Bolech, E.H.P. Cordfunke, F.J.J.G. Janssen, and A. Navrotsky: Standard enthalpy of formation of lanthanum zirconate. *J. Am. Ceram. Soc.* 78, 2257 (1995).
  - 58) M. Chen, A. Nicholas Grundy, B. Hallstedt, L. J. Gauckler, "Thermodynamic modeling of the La-Mn-Y-Zr-O system," *CALPHAD* 30, 489-500 (2006); M. Chen, Thesis, Swiss Federal Institute Technology Zurich, 2005.
  - 59) A. V. Radha, S. V. Ushakov, A. Navrotsky, "Thermochemistry of lanthanum zirconate pyrochlore," *J. Mater. Res.* 24(11), 3350-3357(2009).
  - 60) H. Yokokawa, "Thermodynamics of LSM-YSZ Interfaces – A Revisit with Confirmed  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  Thermodynamic data," *Proc. 11<sup>th</sup> European SOFC-SOE Forum* 2014, Chap. 10-B0624, 1344-1353, 2014.
  - 61) B.C.H. Steele, "Materials chemistry and sofc development selected case studies," presented in *Proc. 10<sup>th</sup> IUPAC conference on high temperature materials chemistry*, Juelich (Germany), 10-14 Apr 2000.
  - 62) M. Suzuki, H. Sasaki, S. Otoshi, A. Kajimura, N. Sugihara and M. Ipponmatsu, *J. Electrochem. Soc.* 141(7) 1928-1931 (1994).
  - 63) H. Cerva, *J. Solid State Chemistry* 114,211-218(1995); 120, 175-181(1995).
  - 64) N. Sakai, T. Kawada, H. Yokokawa, M. Dokiya, and T. Iwata, "Sinterability and electrical conductivity of calcium-doped lanthanum chromites," *J. Mater. Sci.* **25**, 4531-4534 (1990); N. Sakai, T. Kawada, H. Yokokawa, M. Dokiya, and T. Iwata, "Thermal Expansion of Some Chromium Deficient Lanthanum Chromites," *Solid State Ionics* **40/41**, 394-397(1990).
  - 65) K. Mori, H. Miyamoto, K. Takenobu, T. Matsudaira, in *proc. 3<sup>rd</sup> European Solid Oxide Fuel Cell Forum*, ed. P. Stevens, pp. 179-183, European SOFC Forum, Switzerland, 1998.
  - 66) 横川晴美、「一般化された化学ポテンシャル図の基礎から応用まで」、まてりあ 35, 1025-1030 (1996); 35, 1133-1139 (1996); 35, 1250-1255 (1996); 35, 1345-1351 (1996).
  - 67) J.B. Clark, *Trans. Metal. Soc. AIME*, 227, 1250 (1963)
  - 68) J.-C. Lin, K. J. Schulz, K. C. Hsieh, Y. A. Chang, *J. Electrochem. Soc.* 136, 3006-3010,

- 1989.
- 69) H. Yokokawa, T. Kawada and M. Dokiya, "Construction of Chemical Potential Diagrams for Metal-Metal-Nonmetal Systems: Applications to the Decomposition of Double Oxides," *J. Am. Ceram. Soc.* **72**, 2104 (1989).
  - 70) H. Schmalzried, T. Frick, J. Koepke, A. Muan, *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, 166,115(1990).
  - 71) H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada and M. Dokiya, "Thermodynamic Analysis of Reaction Profiles between  $\text{LaMO}_3$  (M = Ni, Co, Mn) and  $\text{ZrO}_2$ ," *J. Electrochem. Soc.* **138**, 2719-2727(1991).
  - 72) J. Echigoya, S. Hiratsuka, H. Suto, *Mater. Trans. JIM*, 30, 789, 1989.
  - 73) H. Yokokawa, T. Horita, N. Sakai, T. Kawada, M. Dokiya, "Simultaneous Thermogravimetry - Mass Spectrometry for a Solid Oxide Fuel Cell Interconnect,  $(\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.32})\text{CrO}_3$ ," *Thermochimica Acta* **267**, 129-138(1995); H. Yokokawa, N. Sakai, T. Horita, M. Dokiya, T. Kawada, Y. Takai, M. Todoki, "Simultaneous Thermogravimetry - Mass Spectrometry for a Solid Oxide Fuel Cell Cathode,  $(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})_{0.9}\text{MnO}_3$ " *Ionics* **2**, 190-195(1996).
  - 74) H. Yokokawa, S. Yamauchi, and T. Matsumoto, "Thermodynamic Database MALT for Windows with gem and CHD," *CALPHAD* 26(2), 155-166 (2002).
  - 75) H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada, M. Dokiya, "Comment Using Chemical Equilibria Calculation on Discussion about 'Synthesis on Titanium Nitride Whiskers from Potassium Fluorotitanate(IV),'", *J. Ceramic Soc. Japan* **100**, 979-981 (1992).
  - 76) 横川晴美、真空技術、72(9), 8-11(2000).
  - 77) H. Yokokawa, Unpublished data.
  - 78) H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada, and M. Dokiya, "Thermodynamic Stability of  $\text{SrCeO}_3$  in Aqueous Solutions at 298 K and in a High-Temperature Reductive Atmosphere," *Denki Kagaku* **58**, 561 -563(1990).
  - 79) H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida, N. Maeda, *Solid State Ionics* 3/4, 359, 1981.
  - 80) H. Uchida, A. Yasuda, H. Iwahara, *Denki Kagaku* 57, 153, 1989.
  - 81) 横川晴美、「熱力学データを使いこなすために [11]」 化学工業、1006-1009(1988)。
  - 82) H. Yokokawa, Unpublished data.
  - 83) H. Yokokawa, T. Horita, N. Sakai, T. Kawada and M. Dokiya, "Chemical Thermodynamic Stabilities of Electrode/Electrolyte Interfaces of High Temperature Electrochemical Cells," *Solid State Ionics* **78**, 203-210(1995).
  - 84) R. M. Williams, C. P. Bankstone, S. K. Khanna, C. P. Bankston, A. P. Thankoor, T. Coke, *J. Electrochem. Soc.* 133 1587 1986; 133, 2253, 1986; 135, 2736, 1988.

- 85) H. Yokokawa, N. Sakai, K. Yamaji, T. Horita, M. Ishikawa, "Thermodynamic Determining Factors of the Positive Electrode Potential of Lithium Batteries," *Solid State Ionics*. **113-115**, 1-9 (1998)
- 86) H. Yokokawa, "Thermodynamic stability of sulfide electrolyte / oxide electrode interface in solid-state lithium batteries," *Solid State Ionics* **285**, 126-135 (2016).
- 87) H. Yokokawa and N. Sakai, "Part 4. Fuel Cell Principle, Systems and Applications, Chapter 13 History of High Temperature Fuel Cell Development," pp 219-266, in "Handbook of Fuel Cells Fundamentals Technology and Application, Vol. 1. Fundamentals and Survey of Systems, ed. W. Vielstich, A. Lamm and H. A. Gasteiger, John Wiley & Sons, (2003).
- 88) H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada, M. Dokiya, K. Ota, "Chemical Potential Diagrams for Fe-Cr-Li-K-C-O System: Thermodynamic Analysis on Reaction Profiles between Alloys and Alkali Carbonates," *J. Electrochem. Soc.* **140**, 3565-3577 (1993).
- 89) K. Nakagawa, T. Isozaki, S. Kihara, *Boshoku Gijyutsu*, **36**, 438, 1987; K. Nakagawa, S. Kihara, S. Ito, *Boshoku Gijyutsu*, **37**, 473, 1988.
- 90) Y. Fujita, H. Urushibata, K. Sato, T. Murahashi, in *Proc. Of the Fall meeting of Electrochemical Society of Japan*, 2E04, p115, 1989.
- 91) 占部武生、横川晴美、"ごみ焼却ガス中の水銀の形態に関する熱力学的考察"、廃棄物学会論文誌, **1**(1), 10-18, 1990.
- 92) G. V. Belov, V. S. Iorish, V. S. Yungman, *Calphad* **23**(2), 173-180 (1999).
- 93) O. V. Dorofeeva, V. S. Iorish, N. F. Moiseeva, *J. Chem. Eng. Data*, **44**, 516-523 (1999); V. S. Iorish, O. V. Dorofeeva, N. F. Moiseeva, *J. Chem. Eng. Data*, **46**, 286-298 (2001); B. V. Lebedev, N. N. Smirnova, I. Ya., Tsvetkova, V. S. Iorish, *J. Chem. Thermodyn.* **33**, 389-403 (2001).
- 94) 横川晴美、"構造マップー材料設計の化学的アプローチの1例としてー"化学工業 **36**, 826 (1985).
- 95) H. Yokokawa, S. Yamauchi, T. Matsumoto, "Thermodynamic database MALT2 and its applications to high temperature materials chemistry," *Thermochimica Acta* **245**, 45-55 (1994).
- 96) H. Yokokawa, S. Yamauchi and T. Matsumoto, "The Thermodynamic Database MALT," *CALPHAD* **23**(2-4), 357-364 (1999): <https://www.kagaku.com/malt/>

参考資料：データベース構築で用いた主なデータ集などの文献

- D1) Wagman, D. D. *et al*; The NBS tables of chemical thermodynamic properties, selected values for inorganic and C1 and C2 organic substances in SI units; *J. Phys. Chem. Ref.*

*Data* Vol. 2 Supplement No. 2, (1982).

- D2) JANAF thermochemical tables; (a) Stull, D. R., Prophet, H.; 2nd ed.(1971) NSRDS-NBS-37; (b) Chase, M. W. i.; *J. Phys. Chem. Ref. Data* 3, 311(1974); (c) Chase, M. W. *et al.*; *J. Phys. Chem. Ref. Data* 4, 1(1975); (d) Chase, M. W. *et al.*; *J. Phys. Chem. Ref. Data* 7, 793(1978); (e) Chase, M. W. *et al.*; *J. Phys. Chem. Ref. Data* 22,695(1982); Chase, M. W., Jr., *J. Phys. Chem. Refer. Data Monograph* 9 NIST-JANAF Thermodynamical Tables Fourth Edition.1998.
- D3) Kubaschewski, O. and Alcock, C. B.; Metallurgical Thermochemistry 5th ed.; Pergamon, Oxford.
- D4) Mills, K. C.; Thermodynamic Data for Inorganic Sulphides, Selenides and Tellurides; 1974; Butterworths, London.
- D5) Hultgren, R., Desai, P. D., Gleiser, M., Kelley, K. K.; Selected Values of the Thermodynamic Properties of the Elements; 1973; The American Society for Metals, Metals Park.
- D6) Barin, I., Knacke, O.; Thermodynamic Properties of Inorganic Substances; 1973; Verlag Stahleisen, Berlin.
- D7) Barin, I., Knacke, O., Kubaschewski, O.; Thermodynamic Properties of Inorganic Substances Supplement; 1977; Verlag Stahleisen, Berlin.
- D8) Robie, R. A., Hemingway, B. S., Fisher, J. R.; Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15 K and 1 Bars (10\*\*5 Pascals) Pressure and at High Temperatures; 1978; US GPO, Washington.
- D9) Stull, D. R., Westrum, E. F., Jr., Sinke, G. C.; The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds; 1969; John Wiley & sons, New York.
- D10) Stull, D. R., Sinke, G. C.; Thermodynamic Properties of the Elements; Advances in Chemistry Series 18; 1956; American Chemical Society, Washington.
- D11) Glushkov, V. P., Gurvich, L. V., Bergman, G. A., Veitz, I. V., Medvedev, V. A., Khachkuruzov, G. A., and Yungman, V. A.; Thermodynamic Data for Individual Substances, Vol.1(1978): The elements O, H, F, Cl, Br, I, He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn, S, N, and P and their compounds; Vol.2(1979): The elements C, Si, Ge, Sn, and Pb and their compounds; Vol.3(1981): The elements B, Al, Ga, In, Tl, Be, Mg, Ca, Sr, and Ba and their compounds; Vol.4(1982): The elements Cr, Mo, W, V, Nb, Ta, Ti, Zr, Hf, Sc, Y, La, Th, U, Pu, Li, Na, K, Rb, and Cs and their compounds. High temperature Institute, State Institute of Applied Chemistry, National Academy of Sciences of the U. S. S. R., Moscow.
- D12) Atomic Energy Review Special issues: No. 1. Rand, M. H., Livey, D. T., Feshotte, P.,

Nowontny, H., Seifert, K., and Ferro, R.; Plutonium: Physico-chemical Properties of its Compounds and Alloys; 1966; International Atomic Energy Agency, Vienna; No. 2. Lavrentev, V. I., Gerassimov, Ya. I., Feschotte, P., Livey, D. T., von Goldbeck, O., Nowontny, H., Seifert, K., Ferro, R., and Dragoo, A. L.; Niobium: Physico-Chemical Properties of its Compounds and Alloys; 1968; International Atomic Energy Agency, Vienna; No. 3. Gerassimov, Ya. I., Lavrentev, V. I., von Goldbeck, O., Livey, D. T., Ferro, R., and Dragoo, A. L.; Tantalum: Physico-Chemical Properties of its Compounds and Alloys; 1972; IAEA, Vienna; No. 4. Spencer, P. J., von Goldbeck, O., Ferro, R., Girgis, K. and Dragoo, A. L.; Beryllium: Physico-Chemical Properties of its Compounds and Alloys; 1973; IAEA, Vienna; No. 5. Rand, M. H., von Goldbeck, O., Ferro, R., Girgis, K. and Dragoo, A. L.; Thorium: Physico-Chemical Properties of its Compounds and Alloys; 1975; IAEA, Vienna; No. 6. Alcock, C. B., Jacob, K. T., Zador, S., Kubaschewski-von Goldbeck, Ortrud., Nowontny, H., Seifert, K., Kubaschewski, O.; Zirconium: Physico-Chemical Properties of its Compounds and Alloys; 1976; IAEA, Vienna; No. 7. Spencer, P. J., Kubaschewski-von Goldbeck, O., Ferro, R., Marazza, R., Girgis, K., and Kubaschewski, O.; Hafnium: Physico-Chemical Properties of its Compounds and Alloys; 1981; IAEA, Vienna; No. 8. Brewer, L., Lamoreaux, R. H., Ferro, R., Marazza, R., and Girgis, K.; Molybdenum: Physico-Chemical Properties of its Compounds and Alloys; 1980; IAEA, Vienna; No. 9. Kubaschewski, O., Kubaschewski-von Goldbeck, Ortrud, Rogl, P., Franzen, K.L., Titanium: Physico-chemical Properties of its Compounds and Alloys; 1983; IAEA, Vienna.

- D13) King, E. G., Mah, A. D., and Pankratz, L. B.; Thermodynamic Properties of Copper and its Inorganic Compounds, INCRA monograph 2; 1973; International Copper Research Association, Inc.
- D14) Mah, A. D., Pankratz, L. B.; Contribution of the Data on Theoretical Metallurgy XVI. Thermodynamic Properties of Nickel and Its Inorganic Compounds; Bulletin of U. S. Bureau of Mines 668; 1976.
- D15) Pankratz, L. B.; Thermodynamic Properties of Elements and Oxides; Bulletin of U. S. Bureau of Mines 672; 1982; Pankratz, L. B., Stuve, J. M., Gokcen, N. A.; Thermodynamic Data for Mineral Technology, Bulletin of Bureau of Mines 677, 1984.
- D16) Chang, Y. Austin, Ashmad, Nazeer; Thermodynamic Data on Metal Carbonates and Related Oxides; The Metallurgical Society of AIME; 1982.
- D17) Chart, T. G.; High Temp. - High Pressures, 5, 241-252(1973).
- D18) Haas, J. L., Jr., Robinson, G. R., Jr., Hemingway, B. S.; Thermodynamic Tabulations for Selected Phases in the System  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$  at 101,325 Pa (1 atm) between

273.15 and 1800 K; *J. Phys. Chem. Ref. Data* 10(3), pp 575-669, 1981.

- D19) The Chemical Thermodynamics of Actinide Elements and Compounds; Part 1: Oetting, F. L., Rand, M. H., Ackermann, R. J.; The Actinide Elements; IAEA, Vienna, 1976; Part 2: Flugel, J., Oetting, F. L.; The Actinide Aqueous Ions; IAEA, Vienna, 1976; Part 3: Cordfunke, E. H.P., O'Hare, P. A. G.; Miscellaneous Actinide Compounds; IAEA, Vienna, 1978; Part 4: Gronvold, F., Drowart, J., Westrum, E. F., Jr.; The Actinide Chalcogenides (Excluding Oxides); IAEA, Vienna, 1984; Part 5: Chiotti, P., Akhachinskij, V. V., Ansara, I., Rand, M. H.; The Actinide Binary Alloys; IAEA, Vienna, 1981; Part 6: Holley, C. E., Rand, M. H., Storms, E. K.; The Actinide Carbides; IAEA, Vienna, 1984; Part 8: Fuger, J., Parker, V. B., Hubbard, W. N., Oetting, F. L.; The Actinide Halides; IAEA, Vienna, 1983; Part 9: Flotow, H. E., Haschke, J. M., Yamauchi, S.; The Actinide Hydrides; IAEA, Vienna, 1984; Part 13: Hildebrand, D. L., Gurvich, L. V., Yungman, V. S.; The Gaseous Actinide Ions; IAEA, Vienna, 1985.
- D20) Kelley, K. K.; Contributions to the Data on Theoretical Metallurgy XIII. High-Temperature Heat-Content, Heat-Capacity, and Entropy Data for the Elements and Inorganic Compounds; Bulletin 584, Bureau of Mines, (1960).
- D21) Kubaschewski, O; *High Temp. - High Pressures* 4, 1-12(1972).
- D22) Cox, D, J. Pilcher, G.; Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds; Academic Press, London, 1970.
- D23) Martin, J. F.; Specialist Periodical Reports - Chemical Thermodynamics Vol. 1, pp 133-161; The Chemical Society, Burlington House, London, W1V0BN, 1973.
- D24) Pedley, J. B., Naylor, R. D., Kirby, S. P.; Thermochemical Data of Organic Compounds 2nd ed.; Chapman and Hall, London, 1986.
- D25) Naumov, G. B., Ryzhenko, B. N., Khodakovskiy, I. L.; Handbook of Thermodynamic Data; Moscow, Atomizdat, 1971; translated by Soleimani, G. J.; U. S. Geological Survey, 1974.
- D26) Barin, I., Thermochemical Data of Pure Substances, VCH, Weinheim, 1989.
- D27) Domalski, Eugene S., Evans, William H., Hearing, Elizabeth D.; Heat Capacities and Entropies of Organic Compounds in the Condensed Phase, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 13, Supplement No.1, 1984.
- D28) Stephenson, R. M., Malanowski, S., Handbook of the Thermodynamics of Organic Compounds, Elsevier, 1987.
- D29) High Temperature Vaporization Behavior of Oxides: (1) Lamoreaux, R. H. and Hildenbrand, D. L. I. Alkali Metal Binary Oxides, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 13(1), 151-173(1984); (2) Lamoreaux, R. H. Hildenbrand, D. L. and Brewer, L. II. Oxides of

- Be, Mg, Ca, Sr, Ba, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb Zn, Cd, and Hg, J. Phys. Chem. Ref. Data 16(3), 419-443(1987).
- D30) Wilhoit, R. C., Zwolinski, B. J.; Physical and Thermodynamic Properties of Aliphatic Alcohols; *J. Phys. Chem. Ref. Data* Vol.2 Suppl. 1 1973.
- D31) Cook, L. P., McMurdie, H. F. ed.; Phase Diagrams for Ceramists Vol. 7, The Am. Cera. Soc. 1989.
- D32) Pedley, J. B., Rylance, J.; Sussex -N.P.L. Computer Analysed Thermochemical Data: Organic and Organometallic Compounds, University of Sussex, 1977.
- D33) Cordfunke, E. H. P and Konings, R.J.M, ed.; Thermochemical Data for Reactor Materials and Fission Products; North-Holland, Amsterdam, 1990.
- D34) Gurvich, L. V., Veyts, I. V., Alcock, C. B., Thermodynamic Properties of Individual Substances Fourth Ed. (See also 11); Volume 1, O, H(D,T), F, Cl, Br, I, He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn, S, N, P and Their Compounds, 1989, Hemisphere New York; Volume 2, C, Si, Ge, Sn, Pb and Their Compounds, 1991, Hemisphere New York.
- D35) Knacke, O., Kubaschewski, O., Hesselmann, "Thermochemical Properties of Inorganic Substances," 2nd ed. Springer-Verlag, Berlin, Verlag Stahleisen m.B.H. Dusseldorf, 1991
- D36) Yokokawa H., *Denki Kagaku Binnran*

#### 著者略歴

横川 晴美 Harumi Yokokawa

昭和52年3月 東京大学大学院工学研究科原子力工学専門課程博士課程修了。

昭和52年4月 通商産業省工業技術院東京工業試験所入所。

昭和53年10月～55年7月 シカゴ大学ジェームズフランク研究所 博士研究員

昭和57年4月 化学技術研究所主任研究官

平成5年1月 物質工学工業研究所無機材料部主任研究官

平成7年4月 無機材料部エネルギー材料研究室長

平成13年4月 産業技術総合研究所電力エネルギー研究部門副部門長兼燃料電池グループリーダー、16年4月エネルギー技術研究部門副部門長兼燃料電池グループリーダー、上席研究員を経て、平成21年3月定年退職。平成24年4月産業技術総合研究所名誉リサーチャー。

その後東京都市大学総合研究所特任教授、産総研招聘研究員をへて、

平成25年4月より平成30年3月 東京大学生産技術研究所特任研究員、特任教授として NEDOSOFC 耐久性プロジェクトを担う。その後同大同所シニア協力員となる。

令和2年3月～令和7年3月 NEDO「燃料電池等利用の飛躍的拡大に向けた共通課題解決型産官学連携研究開発事業」の固体酸化物燃料電池分野のプロジェクトリーダーを務める。

#### 受賞歴

1989. 4 第24回日本科学技術情報センター賞学術賞授賞
1995. 4 平成6年度電気化学協会論文賞 本人他4名
1998. 5 第5回化学・バイオつくば賞
2001. 4 科学技術長官賞研究功績賞
- 2002.10 Outstanding achievement award from the High Temperature Materials Division of The Electrochemical Society
2004. 7 Christian Friedrich Shönbein Contribution to Science Medal (European Solid Oxide Fuel Cell Forum) Yokokawa group として
- 2006.10 日本熱測定学会学会賞 本人他2名
- 2006.11 Selected as the Fellow of The Electrochemical Society, Inc.
- 2011.11 Fuel Cell Seminar & Exposition 2011 Award
- 2017.7 Solid State Ionics Best Paper Award 2016
- 2018.5 燃料電池開発情報センター学術賞
- 2018.6 Christian Friedrich Shönbein Medal of Honor (European Solid Oxide Fuel Cell Forum)