

論 文

UDC 669.046.58 : 541.136.24 : 541.127 : 536.77

Fe₂SiO₄, Co₂SiO₄ および Ni₂SiO₄ の標準生成自由
エネルギーの電気化学的測定*

塩見 純雄**・佐野 信雄***・松下 幸雄***

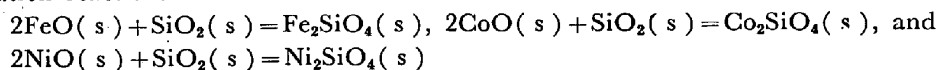
The Electrochemical Measurement of Standard Free Energies of
Formation for Fe₂SiO₄, Co₂SiO₄ and Ni₂SiO₄

Sumio SHIOMI, Nobuo SANO, and Yukio MATSUSHITA

Synopsis:

The standard free energies of formation of Fe₂SiO₄, Co₂SiO₄ and Ni₂SiO₄ were measured in the temperature range from 675° to 1000°C by a galvanic cell method, using 0.85ZrO₂·0.15CaO as electrolyte.

The formation reactions are



for which

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4} &= -10\,500 \pm 80 + (4.853 \pm 0.074)T \text{ cal/mol}, \\ \Delta G^\circ_{\text{Co}_2\text{SiO}_4} &= -7\,270 \pm 40 + (3.062 \pm 0.040)T \text{ cal/mol}, \\ \Delta G^\circ_{\text{Ni}_2\text{SiO}_4} &= -5\,270 \pm 100 + (2.927 \pm 0.093)T \text{ cal/mol} \end{aligned}$$

The accuracy of these measurements was discussed together with the thermochemical data of other investigators.

(Received July 7, 1974)

1. 緒 言

金属の製錬過程で問題となる酸化物の標準生成自由エネルギー値 (ΔG°) の中で、複合酸化物に関するものは、特定のものを除き測定値が少なく、またその値相互間にも相当な差が見られる。鉄族の珪酸塩：ファイアライト (Fe₂SiO₄) コバルトオリビン (Co₂SiO₄)、ニッケルオリビン (Ni₂SiO₄) のそれぞれの ΔG° についても、1000°C における測定値を比較すると、研究者によつて $\approx -2.25 \sim -7.02$, $-3.20 \sim -3.36$, $-1.11 \sim -5.27$ Kcal/mol の範囲にわたり、 $\Delta G^\circ_{\text{Co}_2\text{SiO}_4}$ を除きその相互の差は大きい。 $\Delta G^\circ_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}$ では酸素濃淡電池を用いた起電力法による C. R. TAYLOR¹⁾, V. A. LEVITSKII²⁾ および R. J. WILLIAMS³⁾ の測定値間でも $-2.95 \sim -4.54$ Kcal/mol の幅が認められる。本研究は固体電解質に 0.85 ZrO₂·0.15 CaO を用いた酸素濃淡電池により、 $\Delta G^\circ_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}$, $\Delta G^\circ_{\text{Co}_2\text{SiO}_4}$, $\Delta G^\circ_{\text{Ni}_2\text{SiO}_4}$ を 675~1000°C で測定し、測

定値から得られた諸熱力学数値を、他の研究者のものと比較し、それら ΔG° が妥当なものであるか検討した。

2. 電池の構造および試料

数個の電池による反復実験で、再現性のよい起電力が得られるように、電池の構造を Fig. 1 に示すような簡単なものにした。実験による起電力 (E) から求まる $\Delta G^\circ (= -4EF)$ は下記の電池の様式からわかるように、各電池の標準極と被検極の金属が相殺された形の反応式 (後述の (I), (II), (III) 式) による。またいずれの珪酸塩も固体 SiO₂ (トリジマイトまたは石英) と共存している。なお、Co 系については導線に Co 線が入手できず Pt 線を用いた

Fe | Fe-FeO | 0.85ZrO₂·0.15CaO | Fe-SiO₂-Fe₂SiO₄ | Fe
Pt | Co-CoO | 0.85ZrO₂·0.15CaO | Co-SiO₂-Co₂SiO₄ | Pt
Ni | Ni-NiO | 0.85ZrO₂·0.15CaO | Ni-SiO₂-Ni₂SiO₄ | Ni
用いた試料の中、Fe₂SiO₄ は試薬の Fe₂O₃ および過剰

* 昭和 49 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 49 年 6 月 7 日受付

** 東京大学工学部 (Dept. Metallurgy and Materials, The University of Tokyo, Hongo, Bunkyo-ku Tokyo 113)

*** 東京大学工学部 工博 (The University of Tokyo)

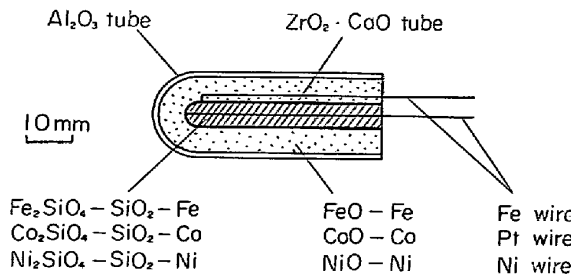


Fig. 1. Cell construction.

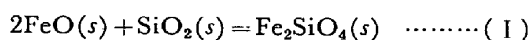
の SiO_2 粉末に電解鉄粉を混合したもの、 Co_2SiO_4 については試薬 Co , CoO および過剰の SiO_2 粉末を混合したものを SiO_2 坩堝に入れ、 Ar 雰囲気下で加熱溶解し、それぞれ 1300 , 1450°C に 3 時間保持後、 X 線回折により Fe_2SiO_4 , SiO_2 , Fe および Co_2SiO_4 , SiO_2 , Co の存在と、それ以外の物質の消滅を確認した。 Ni_2SiO_4 については、試薬 NiO および過剰の SiO_2 粉末に LiF 約 1% を加えたものを disc 状に 600 kg/cm^2 で加圧成形し、大気中で 1200°C で $40\sim 50$ 時間加熱ごとに X 線回折を行い、 NiO 消滅まで試料の粉碎、成形を繰り返し、延べ約 240 時間の焼成後、 Ni_2SiO_4 , SiO_2 のみの存在を確認した。

3. 実験 法

電池を横型ニクロム線抵抗炉の均熱帯に設置し、 550°C に加熱したマグネシウムチップを通して脱酸した Ar 雰囲気中で、 $\Delta G^\circ_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}$ については、 $700\sim 975^\circ\text{C}$, $\Delta G^\circ_{\text{Co}_2\text{SiO}_4}$ については $700\sim 1000^\circ\text{C}$, $\Delta G^\circ_{\text{Ni}_2\text{SiO}_4}$ については $675\sim 1000^\circ\text{C}$ 間を昇温および降温により、 25°C 間隔でポテンシオメーターを用いて起電力を測定し、約 5 min ごとの測定で、 30 min 以上 $\pm 0.02 \text{ mV}$ 以内で変動したものを平衡値と見なした。この $\pm 0.02 \text{ mV}$ は予備実験で得られた各珪酸塩のエントロピー値 (ΔS°), $-3\sim -5 \text{ cal/}^\circ\text{K mol}$ と後述の実験温度の変動幅を考慮して決定した。各実験温度における平衡到達時間は数時間～ 20 数時間であった。温度は $\pm 0.75^\circ\text{C}$ 以内に制御し、測定は $\text{pt-pt-Rh}(13\%)$ 熱電対を用い、ポテンシオメーターによった。

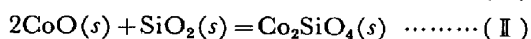
4. 実験 結果

測定した起電力 (E) から $\Delta G^\circ = -4EF$ によつて求めた ΔG° の温度関数式は下記のとおりである。

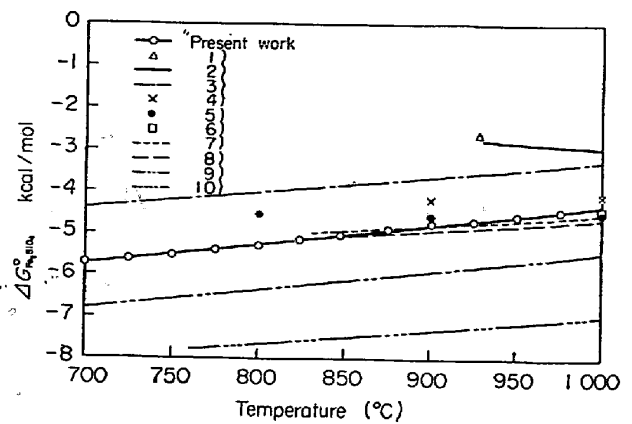
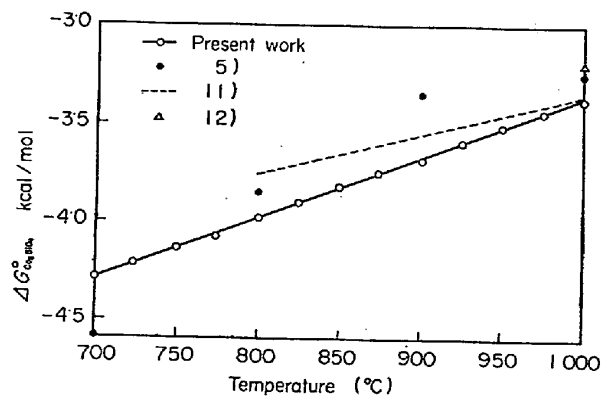
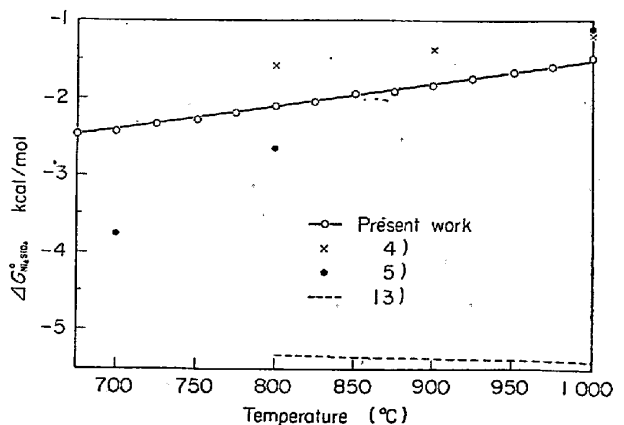


$$\Delta G^\circ_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4} = -10500 \pm 80$$

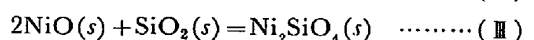
$$+ (4.853 \pm 0.074)T, \text{ cal/mol} \quad \text{..... (1)}$$



$$\Delta G^\circ_{\text{Co}_2\text{SiO}_4} = -7270 \pm 40$$

Fig. 2. The standard free energy of formation for Fe_2SiO_4 .Fig. 3. The standard free energy of formation for Co_2SiO_4 .Fig. 4. The standard free energy of formation for Ni_2SiO_4 .

$$+ (3.062 \pm 0.040)T, \text{ cal/mol} \quad \text{..... (2)}$$



$$\Delta G^\circ_{\text{Ni}_2\text{SiO}_4} = -5270 \pm 100$$

$$+ (2.927 \pm 0.093)T, \text{ cal/mol} \quad \text{..... (3)}$$

ここで ΔH° , ΔS° は最小二乗法で求めたもので、その誤差は 90% の信頼度限界を示す。本実験結果の ΔG° と温度の関係を Fig. 2～Fig. 4 に示し、比較のためこ

Table 1. Standard free energies of formation for Fe₂SiO₄, Co₂SiO₄ and Ni₂SiO₄.

TABLE 1. $G_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}^\circ$ cal/mol

Investigator		$G_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}^\circ$ cal/mol				Method		
J. F. ELLIOTT and M. GLEISER	1)	-2 645 (927°C)	-2 100 (1 027°C)	-1 610 (1 127°C)	-1 185 (1 217°C)	emf		
R. J. WILLIAMS	2)	560-2.76T (930-1 327°C)						
E. T. TURKDOGAN	3)	-7 950+3.65T (25-1 217°C)						
C. R. TAYLOR and H. SCHMALZRIED	4)	-4 200 (900°C)	-4 100 (1 000°C)	-3 800 (1 100°C)		emf		
A. BURDESE et al.	5)	-4 565 (800°C)	-4 615 (900°C)	-4 484 (1 000°C)	-4 020 (1 100°C)	CO-CO ₂ equilibrium		
K. SCHWERDTFEGER et al.	6)	-4 451 (1 000°C)	-3 728 (1 150°C)			CO-CO ₂ equilibrium		
V. A. LEVITSKII and D. D. RATIANI	7)	-8 090(±450)+2.79(±0.09) T (830-1 100°C)				emf		
B. G. LEBEDEV and V. A. LEVITSKII	8)	-8 153+2.74T (850-1 150°C)				CO-CO ₂ equilibrium		
O. KUBASCHEWSKI	9)	-11 200+4.50T (25-1 205°C)				H ₂ -H ₂ O equilibrium		
Berilinel and Schapovalova	10)	-11 220+3.30T (760-1 130°C)						
$G_{\text{Co}_2\text{SiO}_4}^\circ$ cal/mol								
A. BURDESE et al.	5)	-4 586 (700°C)	-3 853 (800°C)	-3 355 (900°C)	-3 256 (1 000°C)	-3 376 (1 100°C)	-3 405 (1 200°C)	CO-CO ₂ equilibrium
B. G. LEBEDEV and V. A. LEVITSKII	11)	-5 920+2.01T (800-1 150°C)						CO-CO ₂ equilibrium
E. AUKRUST and A. MUAN	12)	-3 200±300 (1 000°C)	-2 800±200 (1 300°C)					CO-CO ₂ equilibrium
$G_{\text{Ni}_2\text{SiO}_4}^\circ$ cal/mol								
C. R. TAYLOR and H. SCHMALZRIED	4)	-1 600 (800°C)	-1 400 (900°C)	-1 200 (1 000°C)	-1 000 (1 100°C)			emf
A. BURDESE et al.	5)	-3 788 (700°C)	-2 660 (800°C)	-1 872 (900°C)	-1 113 (1 000°C)	-661 (1 100°C)	-67 (1 200°C)	CO-CO ₂ equilibrium
B. G. LEBEDEV and V. A. LEVITSKII	13)	-4 930-0.267T (800-1 150°C)						CO-CO ₂ equilibrium

の温度範囲にわたり測定された他の研究者のものを、研究者自身温度関数式で示しているものは、それを、ないものは各測定温度での測定値のみを、それぞれの文献番号を附し併記するとともに、これらを Table 1 に一括した。4), 7) は本実験と同じ構造の電池を使ったもので、2) は標準極に 1 気圧の O₂ を用いている。他に起電力法により $\Delta G_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}^\circ$ を I. N. EREMENKO ら¹⁴⁾が求めているが、本実験温度範囲でその値が正になっているので掲載してない。2), 4), 7) を除く他のものは、CO-CO₂, あるいは H₂-H₂O 混合ガスにより、2Fe+SiO₂+O₂=Fe₂SiO₄, 2Co+SiO₂+O₂=Co₂SiO₄, 2Ni+SiO₂+O₂=Ni₂SiO₄ の平衡酸素分圧と、Fe+1/2O₂=FeO, Co+1/2O₂=CoO, Ni+1/2O₂=NiO の平衡酸素分圧を別々に測定し (I), (II), (III) 式に換算したものである。13) は ΔS° が正になっているが、Ni₂SiO₄ が常温から

1 545±5°C まで安定で、それ以上の温度では NiO と SiO₂ に分解するという B. PHILLIPS ら¹⁵⁾による NiO-SiO₂ 系平衡状態図から見て、Ni₂SiO₄ が温度上昇とともに安定化するというのは肯定しがたいし、Fe₂SiO₄ に関する 2) の ΔS° 値も、同じ鉄族の Ni の珪酸塩の ΔS° が負であることを考慮すれば適正でないと思われる。なお、867°C に β 石英から β トリジマイトへの変態点があるが、この両者の ΔS° の差は 0.09 cal/°K mol¹⁶⁾であり、実験結果からもその差は認められなかった。

また、Co 系に利用した電池の導線は 0.5 ϕ の Pt 線であつたが、同一電池で 925°C に 5 hr, および 15 hr 保持後の平衡起電力は、それぞれ 9.495~9.502 mV, 9.494~9.508 mV で、時間による起電力の差は認められなかったため、Pt への Co の固溶による起電力への影響は両極で相殺され、無視できると思われる。

5. 考 察

5.1 $\Delta G^\circ_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}$ について

E. T. TURKDOGAN¹⁷⁾が 1550°C における SiO_2 -FeO- Fe_2O_3 系スラグの各成分の活量を求め、 $2\text{FeO}(l) + \text{SiO}_2(s) = \text{Fe}_2\text{SiO}_4(l)$ の $\Delta G^\circ_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4(l)}$ を計算し、熱力学データブックから求めた値と比較している。

また K. SCHWERTFEGE⁶⁾らは 1000~1150°C で求めた $\Delta G^\circ_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}$ を 1550°C に外挿し、前記 17) の値と比較している。K. SCHWERTFEGE が引用した FeO および Fe_2SiO_4 の溶融エンタルピー値¹⁸⁾と、本実験値 (1) 式から下記の諸式により得た (4) 式を用い 1550°C に外挿し、前記諸研究者の値と比較すると Table 2 のようになる。

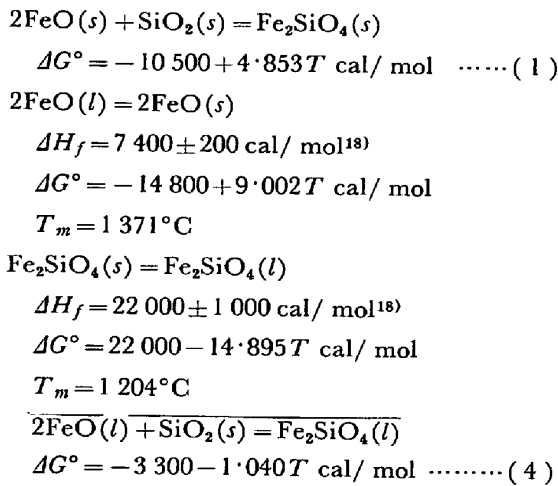


Table 2. The values of $\Delta G^\circ_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}$ and $G^\circ_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}$ at 1550°C.

$\Delta G^\circ_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}$ Kcal/mol	Investigator
-5.2±0.2	Present work
-5.8	E. T. TURKDOGAN ¹⁷⁾
-4.9 (calculated)	ibid
-5.3	K. SCHWERTFEGE et al. ⁶⁾
$G^\circ_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}$ cal/mol	
573±60	Present work
400	E. T. TURKDOGAN ¹⁷⁾

次に E. T. TURKDOGAN¹⁷⁾がやはり 1550°C で $\text{Fe}_2\text{SiO}_4(l)$ の過剰自由エネルギー (G°_{ex}) を計算している。その値と、本実験値の $\Delta G^\circ_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4(l)}$ から (5) 式により求めた $G^\circ_{\text{ex Fe}_2\text{SiO}_4(l)}$ を比較のために Table 2 に載せた。なお、誤差の ± 0.2 Kcal/mol, ± 60 cal/mol は使用した $\Delta H_f(\text{FeO})$, $\Delta H_f(\text{Fe}_2\text{SiO}_4)$ の誤差による。

$$G^\circ_{\text{ex Fe}_2\text{SiO}_4(l)} = G^\circ_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4(l)} - RT$$

$$\begin{aligned} &(N_{\text{FeO}} \ln N_{\text{FeO}} + N_{\text{SiO}_2} \ln N_{\text{SiO}_2}) \\ &= -1/3(3300 + 1.040T) \\ &+ 1.265T \text{ cal/mol} \quad \dots\dots (5) \end{aligned}$$

$$G^\circ_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4(l)}: \text{Fe}_2\text{SiO}_4(l)$$

の混合自由エネルギー変化

N_{FeO} , N_{SiO_2} : それぞれ $\text{Fe}_2\text{SiO}_4(l)$ 1 mol 中の FeO, SiO_2 のモル分率

Table 2 によれば、本実験値から求めた 1550°C における $\Delta G^\circ_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4(l)}$, $G^\circ_{\text{ex Fe}_2\text{SiO}_4(l)}$ は諸研究者の値と比べ大きな差はない。

なお、Fig. 2 における、ガス平衡法によるものと、起電力法によるものとの差は、系が平衡到達後、ガス法では、試料を常温まで平衡状態を保持したまま冷却しなくてはならない、という実験技術を、起電力法では必要としない点にあるのではないかと考えられる。

5.2 $\Delta G^\circ_{\text{Ni}_2\text{SiO}_4}$ について

本実験値 (3) 式から Ni_2SiO_4 の分解温度、すなわち $\Delta G^\circ_{\text{Ni}_2\text{SiO}_4} = 0$ となる温度を計算してみると、 $1528 \pm 22^\circ\text{C}$ となり B. PHILLIPS ら¹⁵⁾の求めた分解温度 $1545 \pm 5^\circ\text{C}$ に包含されている。

5.3 $\Delta G^\circ_{\text{Co}_2\text{SiO}_4}$ について

本実験値 (2) 式については、比較検討できる他の研究者の熱力学データがないが、(2) 式の ΔH° , ΔS° がともに周期律表で前後にある Fe と Ni の珪酸塩のそれらの間に位置している。

以上のことから、これら $\Delta G^\circ_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}$, $\Delta G^\circ_{\text{Co}_2\text{SiO}_4}$, $\Delta G^\circ_{\text{Ni}_2\text{SiO}_4}$ の値はそれぞれ満足すべきものと思われる。

5.4 $\text{Fe}_2\text{SiO}_4(s)$, $\text{Co}_2\text{SiO}_4(s)$, $\text{Ni}_2\text{SiO}_4(s)$ 中の FeO (wüstite), CoO, NiO の活量について

参考のため、本実験温度範囲で上記の各活量を求めてみると、本実験の珪酸塩はいずれも固体 SiO_2 と共存しているので、(1), (2), (3) 式で与えられる ΔG° の 1/2 はそれぞれの珪酸塩中の FeO, CoO, NiO の relative partial molal free energy を表わしており、活量は (6), (7), (8) 式で表示される。

$$\log a_{\text{FeO}} = (-1148 \pm 9)/T + 0.530 \pm 0.081 \quad \dots\dots (6)$$

$$\log a_{\text{CoO}} = (-795 \pm 4)/T + 0.335 \pm 0.004 \quad \dots\dots (7)$$

$$\log a_{\text{NiO}} = (-576 \pm 11)/T + 0.320 \pm 0.010 \quad \dots\dots (8)$$

これら活量の常用対数と温度の関係を示すと Fig. 5 となる。

6. 結 言

0.85 $\text{ZrO}_2 \cdot 0.15 \text{CaO}$ を固体電解質として用いた酸素

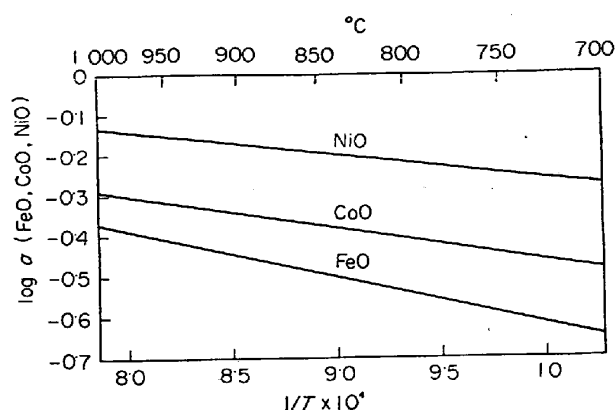


Fig. 5. Relationship between $\log a$ and $1/T$.

濃淡電池により, 675~1000°C で $\Delta G^\circ_{\text{Fe}_2\text{SiO}_4}$, $\Delta G^\circ_{\text{Co}_2\text{SiO}_4}$, $\Delta G^\circ_{\text{Ni}_2\text{SiO}_4}$ を測定し, それらの値を他の研究者の諸熱力学データにより検討した結果, 妥当なものであることを確めた.

文 献

- 1) J. F. ELLIOTT and M. GLEISER: Thermochemistry for Steelmaking, Vol. II p. 304 [Addison-Wesley Pub.]
- 2) R. J. WILLIAMS: Amer. J. Sci., 270 (1971), p. 334
- 3) E. T. TURKDOGAN: Making, Shaping and Treating of Steel, p. 259 U.S. Steel Corp.
- 4) C. R. TAYLOR and H. SCHMALZRIED J. Phys. Chem., 68(1964), p. 2444
- 5) A. BURDESE et al.: Metallurgia Ital., 60 (1963) 11, p. 557
- 6) K. SCHWERDTFEGGER and A. MUAN: Trans. Met. Soc. AIME, 236(1966), p. 201
- 7) V. A. LEVITSKII and D. D. RATIANI: Izv. Akad. Nauk Metal., (1970) 6, p. 65
- 8) B. G. LEBEDEV and V. A. LEVITSKII: Zhur. Fiz. Khim., 36(1962), p. 329
- 9) O. KUBASCHEWSKI: Metallurgical Thermochemistry p. 334 [Pergamon Press]
- 10) BERILINEL and SCHAPOVALOVA: Zhur. Fiz. Khim., 40(1966), p. 2905
- 11) B. G. LEBEDEV and V. A. LEVITSKII: Zhur. Fiz. Khim., 36(1962), p. 877
- 12) E. AUKRUST and A. MUAN: J. Amer. Ceram. Soc., 46(1963), p. 358
- 13) B. G. LEBEDEV and V. A. LEVITSKII: Zhur. Fiz. Khim., 35(1961), p. 2788
- 14) I. N. EREMENKO and S. I. FILIPPOV: Izv. VUZov, Chem. Met., (1967) 10, p. 68
- 15) B. PHILLIPS et al.: J. Amer. Ceram. Soc., 46 (1963), p. 580
- 16) C. E. WICKS and F. E. BLOCK: Thermodynamic Properties of 65 Elements. Their Oxides, Halides, Carbides and Nitrides, p. 103, 104 U. S. Dept. of the Int.
- 17) E. T. TURKDOGAN: Trans. Met. Soc. AIME, 224(1962), p. 294
- 18) O. KUBASCHEWSKI: Metallurgical Thermochemistry, p. 290 [Pergamon Press]