一般化された化学ポテンシャル図の 基礎から応用まで 第4回多元系への拡張

横 川 晴 美*

今回は最終回なので、多元系について重点的に述べる。特に合金、複合酸化物が関与する反応について考察する。このような取り扱いとは従来の化学ポテンシャル図ではほとんど適切に行われてこなかったもので、どのような条件下で図を描けば良いから述べる。

1. 多元系化学ポテンシャル図の構築法

多(N)元系平衡関係を2次元化学ポテンシャル図として表すには、(N-3)個の化学ポテンシャルを固定する必要がある。例えば、M1-M2-M3-O系では一つ化学ポテンシャルを固定すれば良い。どのように化学ポテンシャルを固定するかで図の様相が異なり、得られる熱力学的情報も異なってくる。例として、La-Mn-Zr-O系を考えよう。

最初に酸素ポテンシャルを固定して作図する。残る化学ポテンシャルは $\mu(\text{La})$ 、 $\mu(\text{Mn})$ 、 $\mu(\text{Zr})$ なので、座標変数として第2回で述べた対数活量比、 $\log\{a(\text{Mn})/a(\text{Zr})\}$ と $\log\{a(\text{La})/a(\text{Zr})\}$ を採用する。図1に化学ポテンシャル図を図2に対応する状態図を示す。酸化物系の状態図を扱うときには、通常、空気中あるいは窒素中と雰囲気指定する。このことは化学ポテンシャル図としては酸素ポテンシャルを固定することに対応する(窒素雰囲気ではだいたい酸素分圧は1 Paになっている)。雰囲気が違えば、相関係が変わるのと同じで、図1のような化学ポテンシャル図も酸素ポテンシャルが変われば安定相が変化したり、安定域が変化する。

ある物質が常に過剰に存在する場合には、その物質の化学ポテンシャルが一定となる。たとえば、上の系では、 ZrO_2

は電解質として用いられ、 LaMnO_3 は電極として用いられている。電解質・電極界面でどのような反応が起こるかを一瞥するために、 ZrO_2 が過剰に存在する条件を選ぶことができる。 $\mu(\text{ZrO}_2) = \Delta_f G^\circ(\text{ZrO}_2)$ と固定し、 $\log\{a(\text{Mn})/a(\text{La})\}$ vs. $\log p(\text{O}_2)$ の化学ポテンシャル図を描く。 ZrO_2 が存在しないときのLa-Mn-O系の相平衡を点線で示した。上のマンガ氧化物と LaMnO_3 の一部は ZrO_2 が過剰に存在するときも、全く存在しないときも同じ相平衡を示している。これらの化合物は ZrO_2 と共存できることを示している。他方、図下部では、 La_2O_3 相は消え、代わりに $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 相が広がっている。このことは

の反応のギブズエネルギー変化が負で ZrO_2 が存在する条件下では La_2O_3 は安定に存在しえないことを意味している。式(1)の反応は図1では、 $\text{ZrO}_2/\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7/\text{La}_2\text{O}_3$ の3相が平行に並んでいることで表されている(第3回参照)。

では、図3の LaMnO_3 では何が起きているのであろうか。一部の安定域が $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ に覆われている。図1と比較してみよう。 ZrO_2 過剰条件は、 ZrO_2 の安定域と接している相で表される。図1の左からいくと、 $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ 、 LaMnO_3 、 Mn_3O_4 が該当する。したがって、図3で $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ で覆われた領域は、図1では LaMnO_3 と $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ が接するところに対応する。図2の3角図でわかるように LaMnO_3 は ZrO_2 と $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ の両相とタイラインで結ばれている。 LaMnO_3 はランタンに不定比性があることが知られているが、組成幅があるとタイラインも幅を持つようになる。このことは、組成によって ZrO_2 と LaMnO_3 との反応性に違いが出てくるこ

* 物質工学工業技術研究所無機材料部エネルギー材料研究室長(〒305 つくば市東1-1)

Generalized Chemical Potential Diagram-Its Fundamentals and Applications. Part Four-Extension to Multicomponents Systems; Harumi Yokokawa(Department of Inorganic Materials, National Institute of Materials and Chemical Research, Tsukuba)

Keywords: chemical potential diagram, double oxides, acid-base, oxydation, reduction, multicomponent system, reaction

1996年9月25日受理

図1 La-Mn-Zr-O系($p(\text{O}_2)=1.0$)の化学ポテンシャル図.

図2 La-Mn-Zr-O系($p(\text{O}_2)=1.0$)の状態図.

図3 La-Mn-Zr-O系($a(\text{ZrO}_2)=1$)の化学ポテンシャル図.

とを意味している⁽¹⁵⁾⁽¹⁸⁾.

図3で $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, LaMnO_3 , MnO の3相共存では次の反応に対応する.

ここに、化学ポテンシャルを固定した ZrO_2 と、座標変数の化学種 O_2 が反応式に入っていることに注意. 安定域と反応との関係は前回述べたことと基本的には同じである. 上式では、4相共存下で酸素分圧が決まり、その値が図では3相の安定域の頂点で表される. この時酸素ポテンシャルばかりでなく他の元素の化学ポテンシャルも一意的に定まる.

図1はこの平衡酸素分圧よりも高い分圧での相平衡を表しているので、上の反応は右辺の方向には進行せず、 LaMnO_3 と ZrO_2 は共存できることを示している.

2. 複合酸化物が関与する反応

酸化物が関与する反応においても、酸塩基の概念が適用されて、種々の酸化物の酸性度、塩基性度が求められている. このような考え方と化学ポテンシャル図上に現れる特徴とを比較してみよう.

(1) 酸性度、塩基性度と平衡

酸性度、塩基性度は特定の化学種(O^{2-})をやりとりするときの平衡定数から、各物質の尺度をきめるものである. その結果、酸性度の強い物質と塩基性の強い物質とは安定な化合物(「塩」)を作る.

他方、化学ポテンシャル図では第1回と第2回でみたように構成酸化物からの安定化エネルギーで安定化度が測られる. 複合酸化物が一つしかないときには、当該複合酸化物の化学ポテンシャル図における幅が直接その安定化度を示している. また、複合酸化物が多数ある場合には、複合酸化物の全安定域の幅がこの系の安定化度の目安を示していると考えられる.

(2) 具体例

図4, 5は、 Zr-M-Si-O ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}$)系の化学ポテンシャル図を示す. ただし、酸素分圧は0.1 MPaに固定してある. これはジルコニアに対して安定なシリケートガラスシール材があるかどうかを検討するための系である. この中で、 SiO_2 は酸性度の強い酸化物で、 ZrO_2 は弱い酸、更に Li_2O , Na_2O は強い塩基である. 強い酸(SiO_2)と強い塩基(Li_2O)の系では安定な複合酸化物が多く、その全安定域の幅も広い. 強い塩基(Li_2O)と弱い酸(ZrO_2)でも複合酸化物は形成されるがその安定化度は小さい. 弱い酸(ZrO_2)と強い酸(SiO_2)とでも複合酸化物(ZrSiO_4)を作っているがその安定化エネルギーは他の2系と比べるとはるかに小さい. このため、 ZrO_2 に安定なシリケートをほしい時には Li_2O 成分を加えると ZrSiO_4 の生成を抑止することができる. ただし、多量に入れると Li_2ZrO_3 が生成してしまう.

リチウムとナトリウムを比較すると Na_2O の方が Li_2O よ

図4 Zr-Si-Li-O系($p(\text{O}_2)=1.0$)の化学ポテンシャル図.

図6 Zr-Y-V-O系($p(\text{O}_2)=1.0$)の化学ポテンシャル図.

図5 Zr-Si-Na-O系($p(\text{O}_2)=1.0$)の化学ポテンシャル図.

図7 Y-V-Na-O系($p(\text{O}_2)=1.0$)の化学ポテンシャル図.

り塩基性が強いので、複合酸化物の安定化度は大きい。また、塩基性が高いものは、より複雑な多元系化合物(この場合では $\text{Na}_2\text{ZrSi}_2\text{O}_7$)を形成する傾向が強い。このため、 ZrO_2 と安定なシリケートを作る観点からは、 Na_2O 成分は同じ塩基性でも塩基度が強すぎて良くないことが示唆される。

図6～8には、Zr-Y-V-O系、Y-V-Na-O系、Ce-V-Na-O系の化学ポテンシャル図を示す。サーマルバリアコーティング用の安定化ジルコニアの安定化剤と酸化バナジウムとの反応性を示したものである。 Y_2O_3 は塩基、 ZrO_2 はやや弱い酸、 V_2O_5 は強い酸である。安定化ジルコニアは弱い酸と塩基との化合物なので、強い酸が現れると強い酸と強い塩基との化合物(YVO_4)が得られるので、ジルコニアの脱安定化が起こる。

脱安定化されて体積の大きな単斜方晶ジルコニアが生成すると形態的に不安定になり、高温材料としては使えなくなる。

強塩基であるナトリウムが系内に入ってくると、 V_2O_5 との結合性は Y_2O_3 よりも強いので、 Na_2O と V_2O_5 が結合し、このため、 Y_2O_3 と NaVO_3 とが平衡できるようになる。つまり、脱安定化は起こりにくくなる。この例は安定化ジルコニア中の Y_2O_3 成分の反応性をみるのに、ジルコニア成分を無視した化学ポテンシャル図を構築して考察していることになる。これは図6でジルコニア-イットリア間の安定化度が既にわかっているので、その補正を行おうと思えばできるからである。たとえばイットリア安定化ジルコニア中のイットリアの活量あるいは化学ポテンシャルを求めておけば、どの程度の補正が必要かがわかる。

$$\mu(\text{Y}_2\text{O}_3 \text{ in YSZ}) = 4\text{f}G^\circ(\text{Y}_2\text{O}_3) + 2.303RT \log(0.006) \quad (4)$$

図7にはこの値を用いて計算した相境界を点線で示す。

セリアはイットリアと比べると塩基性が弱いとされている。セリアと酸化ヴァナジウムとの反応は

と表せる。セリア3価のイオン半径はイットリアイオンよりも大きいので CeVO_4 の安定化エネルギーは、 YVO_4 よりも大きい。このように安定化エネルギーがイオン半径と良い相関を示すのは希土類複合酸化物の大きな特徴である。しかし、セリアの酸化ヴァナジウムとの反応性はイットリアよりも小さい。これは、セリアが4価から3価になるときのエネルギー(原子価安定性)が加わるからである。

$$\Delta_r G^\circ(5) = \delta(\text{CeVO}_4) + \Delta[\text{Ce}^{4+}; \text{Ce}^{3+}] \quad (6)$$

したがって、セリアの反応性が低いことをセリアの塩基性が小さいと表現するよりか、3価のイオン半径のサイズ効果と

図8 Ce-V-Na-O系($p(\text{O}_2)=1.0$)の化学ポテンシャル図。

図9 La-Co-Zr-O系($p(\text{O}_2)=1.0$)の化学ポテンシャル図。

価数の変化を伴う反応からくる原子価安定性の効果から成り立っており、後者の方が支配的であることを明示的に示した方が物理化学的には理解しやすいであろう(次節参照)。

(3) 原子価安定性が重要な反応

次に原子価の変化が重要な反応について更にみていこう。

図9にLa-Co-Zr-O系の化学ポテンシャル図を示す。LaCoO₃とZrO₂の反応を考えてみると、両者の安定域はCoOとLa₂Zr₂O₇の安定域で隔てられている。反応式で書くと、

となる。コバルトはペロブスカイトLaCoO₃中では3価であるが、反応後は2価になるのでこの反応は還元反応である。この反応は、したがって、酸化物の酸・塩基で議論するよりも酸化還元で議論したほうがよい。特に酸化・還元反応では温度依存性、酸素分圧依存性がはっきりと現れるので、価数が変化する時には明示的に表現しておいた方が間違いにくい。

LaMnO₃の場合には上述のようにこのタイプの反応は空气中では起こらない。他方、LaMnO₃にはランタンの不定比性があり、マンガンの4価の存在と関係付けられている。この不定比性がジルコニアとの反応性に関与してくる。詳細は他の文献⁽¹⁸⁾に譲る。

金属元素が4以上の多元系になると、一般化された化学ポテンシャル図でも適切な図の構築が難しくなる。一つの方法は次章で述べるように、化学的環境に関連づけて金属元素をふくむ化合物の活量を固定することである。

3. 化学的環境の変化と化学ポテンシャル図

化学ポテンシャル図を構築する目的の一つは、対象としている物質系が化学的環境の変化に対してどのように応答するかを見ることである。材料は通常多成分系であり、化学的環境も多成分となる。したがって、多成分系でどのように化学ポテンシャルを固定するかがキーポイントとなる。

(1) 水溶液系

最初に水溶液を考えよう。溶媒である水は無限希釈溶液近似ではいつも活量が1である。他方、 H^+ , e^- などの荷電粒子を扱うので、成分が一つ増える。M-H-O-e⁻系は4成分であるため、水の活量を $a(\text{H}_2\text{O})=1$ と固定すれば、2次元の化学ポテンシャル図($p\text{H}$ vs $p\text{E}$)が作製できる。ここに、 $p\text{H} = -\log a(\text{H}^+)$; $p\text{E} = -\log a(\text{e}^-)$ で通常のプルベ線図で用いる電位(E)の代わりに $p\text{E} = E/2.303F$ を用いている。プルベ線図が一般化された化学ポテンシャル図の一つとして描けることがわかった。

合金あるいは複合酸化物を扱うためには、M1-M2-H-O-e⁻系を対象とすることになる。常に $a(\text{H}_2\text{O})=1$ と固定しなければならないが、元素が一つ増えているので、他の系と同じように、 $\log \{a(\text{M1})/a(\text{M2})\}$ を座標軸の一つに採用すると、 $p\text{H}$, $p\text{E}$ と合わせて3次元の化学ポテンシャル図が描ける。2次元にするには、次のように状況によって指定する。

図10 La-Mn-O-H-e⁻系の電気化学ポテンシャル図 ($pH = -\log a(H^+)$; $pE = -\log a(e^-)$), 上部, $a(LaMnO_3) = 1$, 下部, $p(O_2) = 1.0$.

(1) pH 一定, (2) pE 一定, (3)酸素分圧(水素分圧)一定, (4)化合物の活量一定

図10には $LaMnO_3$ の溶解平衡に焦点をあてた図を示す。図上部は $LaMnO_3$ の活量を1に指定し、水溶液化学種以外の固相を考察対象外としている。これは、 $LaMnO_3$ が他の固相を析出せずに溶解する条件を探するためである。図にはこの条件下で $LaMnO_3$ と平衡する水溶液化学種がプロットしてある。各化学種は一つの多面体を作っている (La^{3+} は背後に隠れている)。図下部には酸素分圧 0.1 MPa での断面を表している。ランタン成分とマンガン成分が同時に溶解する条件は、両成分の化学種が共存するところなので、図では左側の稜に当たるところに対応する。具体的には、 La^{3+} が Mn^{2+} あるいは $MnOH^+$ と接するところで、次のように表される。

図10はプルベ線図の拡張なので、具体的にどのような酸(塩基)性水溶液かを考慮せずに、相平衡を考察することができる。実際の水溶液では、上式で現れる電子そのものが反応に関与することはまれで、塩酸水溶液であれば、 Cl^- イオンが電子の代わりに反応に関与し、 $Cl_2(g)$ ガスが発生する。

このように塩素が系内に入ってくるときには、更に元素数が増えるので、更に化学ポテンシャルを固定する必要がある。このような場合には、塩素イオンばかりでなく、塩化

物の固相、イオンがどのように平衡に及ぼすかも陽に考察することができる。これは従来から用いられてきた多元系のプルベ線図と同じである。

(2) 合金、複合酸化物の熔融塩中での安定性

次に、熔融塩が溶媒である場合を考えてみよう。たとえば、炭酸熔融塩燃料電池では、リチウムとカリウムの混合熔融炭酸塩が用いられる。このような溶媒の中での合金、酸化物の安定性を吟味するには次の2通りの方法がある。

(1) 溶媒の活量を固定する。溶媒と溶質との界面で何が安定かわかる。

(2) 溶媒と溶質との界面で反応が起こる場合、どのような化合物がどのような順番で生成するかを見るためには、溶媒と溶質の両者が化学ポテンシャル図に現れるように、適切な化学ポテンシャルを固定する。

前者の例として、Fe-Cr-O系を考える。アルカリ炭酸塩が存

図11 Fe-Cr-O系の化学ポテンシャル図。

図12 923 KにおけるFe-Cr-O-C-Li-K系の化学ポテンシャル図 ($p(CO_2) = 1.0$, $a(Li_2CO_3) = 0.34$, $a(K_2CO_3) = 0.14$).

在しない場合の化学ポテンシャル図を図11に、熔融塩中での安定性を図12に示す。

図11では、金属元素が二つあるので、 $\log \{a(\text{Cr})/a(\text{Fe})\}$ vs. $\log p(\text{O}_2)$ プロットを示す。図12は、Fe-Cr-O-C-Li-K系の化学ポテンシャル図である。図11と同じ座標変数を用いているが、 CO_2 を0.1 MPaに固定する他に、 Li_2CO_3 と K_2CO_3 の活量は0.34および0.14に固定してある。これは、実際の熔融炭酸塩燃料電池で使われている $(\text{Li}_2\text{CO}_3)_{0.68}(\text{K}_2\text{CO}_3)_{0.32}$ の活量に対応する。図11と12を比較すると、

(1) Fe_3O_4 以外の鉄・クロム酸化物は熔融塩中では不安定

図13 Li-K-Fe-O系($p(\text{O}_2)=1.0$)の3角線図。

図14 Li-K-Fe-O系($p(\text{O}_2)=1.0$)の化学ポテンシャル図。

である。

(2) 遷移金属が3価の時は、カリウム成分よりリチウム成分と反応して複合酸化物を作る。ただし、クロムの6価ができる条件下ではカリウムとの複合酸化物を作る。ことが明らかになる。

図13~16は、炭酸塩の活量を固定する代わりに、炭酸ガスの分圧を固定した場合を示す。ただし、酸素分圧を固定しても、固定できる化学ポテンシャルは2つとなり5元系しか取り扱えないので、ここではCr成分は考慮に入っていない。

図13は炭酸成分がない場合の3角線図で、図15は CO_2 分圧が0.1 kPaの時のである。LiFeO₂とKFeO₂のタイラインが消えて代わりに K_2CO_3 とのタイラインが現れている。つ

図15 Li-K-Fe-O-C系($p(\text{O}_2)=1.0$, $p(\text{CO}_2)=1 \times 10^{-3}$)の3角線図。

図16 Li-K-Fe-O系($p(\text{O}_2)=1.0$, $p(\text{CO}_2)=1 \times 10^{-3}$)の化学ポテンシャル図。

まり、アルカリ成分が多い領域では相平衡が大きく変わっている。対応する化学ポテンシャル図を図14と16に示す。図14の化学ポテンシャル図に現れている線は、図16では点線で表されている、図16では、図14の Li_2O , K_2O に代わって Li_2CO_3 と K_2CO_3 が現れているが、その安定域が酸化物の時より大きくなっていることに注意しよう。この大きさが、炭酸塩の安定化の定量的な指標となる。図での変化幅は Li_2CO_3 より K_2CO_3 の方がはるかに大きいことがわかるが、これは炭酸塩の安定化エネルギーの違いである。 Li_2CO_3 と K_2CO_3 の中間に現れている液体が熔融炭酸塩である。この条件下では、Fe 成分は LiFeO_2 になることがこの図よりわかる。更に、この条件で Fe_2O_3 を熔融塩中に浸すと、 $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{LiFe}_5\text{O}_8/\text{LiFeO}_2$ の酸化物スケールができると予想される。

化学ポテンシャル図の良いところは、2 酸化分圧の影響に関連する化合物の安定域の拡大という定量性の良い方法で示すことができることにある。影響を受けない他の化合物の安定域は変わらないので、組成線図に比較してその影響がわかりやすい。この意味で、エネルギーの尺度で相平衡を表している化学ポテンシャル図と組成線図を相補的に使うことが望ましい。

4. 多元系での応用ではどのような図を描くかが重要

多元系になるほど、取り扱う化合物数が増え平衡関係が複雑になり、容易に求める相平衡がどのようなものかわかりにくくなる。最初は思考錯誤的にいろいろな条件下で図を描いてみる必要があるであろう。

役に立つと思われることは、化学平衡計算と併用することである。原料物質のモル数を固定すれば、化学平衡計算では必ずギブズエネルギーが最小となる平衡組成を与える。どのような相が平衡状態に安定に存在するかによって、目的とする系でどのような化学ポテンシャル図を書けばよいか検討がつく。大きく化学ポテンシャルが変化しなければ、固定できるし、変化するのであれば、座標変数に入れる必要がある。

また、目的とする相平衡関係が化学ポテンシャル図上に現れたら、とにかく化学式で書いてみることである。そうするとどのような物理化学的要因で反応が起こっているかが良く見通せるようになる。特に、酸化・還元反応は、酸素ポテンシャルが明示的に化学ポテンシャル図の座標として使われていないと化学ポテンシャル図の幾何学的特徴からはつかみにくく、具体的に反応式を書いてみないとわからない。

現在、熱力学データベース MAT2 で利用できる化学ポテンシャル図構築プログラム CHD では、溶体を取り扱うことはできない。ただし、他の化学平衡計算プログラム、gem (MALT2 の化学平衡計算プログラム)、Chemsage などを用いれば、溶体を含めた化学平衡計算ができるので、その計算結果に現れる化学ポテンシャルの値を用いて化学ポテンシャル図上にプロットすることができる。化学ポテンシャル図上で1本の曲線を書くためには、適当に組成を変えて数点計算す

ることになる。本稿で示した溶体を含んだ化学ポテンシャル図はこのような方法で作られたものである。

5. おわりに

化学ポテンシャル図を有効に利用していくためには、かなりの思考訓練が必要になる。組成に対し、化学ポテンシャルの方が直感性に乏しいためであると思われる。ただし、今回示したように、酸・塩基反応、酸化・還元反応などと定量的に対応させることができるし、更に欠陥化学との結合も容易であるため、材料化学に通暁な人には、非常に便利なものである。今後、更に化学ポテンシャル図が種々の材料開発の現場で使われることを願い、我々の行ってきた解析例の文献を示して、本連載を終えることにしたい。

文 献

解 説

- (1) 横川晴美「熱力学データベースの応用：化学ポテンシャル図を中心に」新熱測定の新進展, 1(1992), 37-50; MALT2 資料集(科学技術社)に他の解説とともに収録。
- (2) H. Yokokawa, S. Yamauchi and T. Matsumoto, *Thermochimica Acta*, **245**(1994), 45-55.
- (3) H. Yokokawa: "Phase Diagrams and Thermodynamic Properties of Zirconia Based Ceramics," in *Zirconia Engineering Ceramics: Old Challenges-New Ideas*, ed. Erich Kisi, to be published.

原 理

- (4) 横川晴美, 川田達也, 土器屋正之: 電気化学, **56**(1988), 751.
- (5) H. Yokokawa, T. Kawada and M. Dokiya: *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(1989), 2104.

酸化物

- (6) H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada and M. Dokiya: *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(1990), 649.
- (7) H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada and M. Dokiya: *J. Solid State Chem.*, **94**(1991), 106.

水溶液

- (8) H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada and M. Dokiya: *J. Electrochem. Soc.*, **137**(1990), 388.
- (9) 横川晴美, 酒井夏子, 川田達也, 土器屋正之: 電気化学, **58**(1990), 341.
- (10) 横川晴美, 酒井夏子, 川田達也, 土器屋正之: 電気化学, **58**(1990), 561.

熔融炭酸塩

- (11) 横川晴美, 酒井夏子, 川田達也, 土器屋正之, 加藤茂実, 太田健一郎: 電気化学, **58**(1990), 57.
- (12) H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada, M. Dokiya and K. Ota: *J. Electrochem. Soc.*, **140**(1993), 3565.

その他

- (13) H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada and M. Dokiya: *Denki Kagaku*, **58**(1990), 489.
- (14) H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada and M. Dokiya: *Metal Trans.*, **22A**(1991), 3075.
- (15) H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada, M. Dokiya: *J. Electrochem. Soc.*, **138**(1991), 2719.
- (16) H. Yokokawa, T. Horita, N. Sakai, T. Kawada and M. Dokiya: *Solid State Ionics*, **78**(1995), 203.
- (17) H. Inaba and H. Yokokawa: *J. Phase Equilibria*, **17**(1996), 278.
- (18) 横川晴美, 酒井夏子, 川田達也, 土器屋正之: 電気化学, **57**(1989), 829; **58**(1990), 161.