Journal of the Korean Chemical Society
Vol. 37, No. 7, 1993
Printed in the Republic of Korea

금속과 그 산화물 전극으로 된 전지 계들의 열역학적 성질

盧權善 · 李殷石* · Alla F. Mayorova†
Svetlana N. Mudrezova‡ · 呂鐵鉉
연세대학교 이과대학 화학과
†청주대학교 이공대학 화학과
‡*Department of Chemistry, Moscow State University, Moscow, 119899, USSR*
(1993. 1. 8 접수)

Thermodynamic Properties of the Cell Systems made of the Metal and Its Oxide Electrodes

Kwon Sun Roh, Eun Seok Lee*, Alla F. Mayorova†, Svetlana N. Mudrezova‡, and Chul Hyun Yo
Department of Chemistry, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea
†*Department of Chemistry, Chong Ju University, Chong Ju, 360-764, Korea*
‡*Department of Chemistry, Moscow State University, Moscow, 119899, USSR*
(Received January 8, 1993)

요 약. 고체 전해질의 특성을 조사하기 위해 전기화학전지, Pt|air($P_{O_2}=5.3\times10^{-3}$ atm)|$Zr_{0.85}Ca_{0.15}O_{1.85}$|air ($P_{O_2}=0.21$ atm)|Pt을 제작하고 600~1000℃의 온도구간에서 기전력의 온도 의존성을 측정하였다. 고체 전해질은 산소 음이온에 의한 순수한 이온성 전기전도도를 나타낸다. Fe-Fe_xO, Co-CoO, Ni-NiO 및 Cu_2O-CuO 전극들은 금속과 금속산화물을 1 : 1 몰비로 혼합한 후 800℃에서 6 h 동안 열처리하여 제조하였다. 전기화학전지 Pt|M(s), MO(s)|$Zr_{0.85}Ca_{0.15}O_{1.85}$|air($P_{O_2}=0.21$ atm)|Pt을 제작하고 같은 온도 구간에서 기전력의 온도 의존성을 측정하였다. 그 전지들의 기전력과 기전력의 온도 의존성을 사용하여 금속산화물의 생성에 대한 열역학적 상태함수 변화들을 계산한다. 그 함수 변화들로 이들 산화물계의 물성을 논의하였다.

ABSTRACT. Electrochemical cell, Pt|air($P_{O_2}=5.3\times10^{-3}$ atm)|$Zr_{0.85}Ca_{0.15}O_{1.85}$|air($P_{O_2}=0.21$ atm)|Pt, has been designed to characterize the solid electroyte and the temperature dependence of the electromotive force (EMF) has been measured in a temperature range of 600~1000℃. Solid electrolyte shows pure ionic conduction of the oxygen anion. The Fe-Fe_xO, Co-CoO, Ni-NiO, and Cu_2O-CuO electrodes have been prepared by mixing the 1 : 1 mole ratio of each metal and metal oxide and then by heating at 800℃ for 6 hours. Electrochemical cells, Pt|M(s), MO(s)|$Zr_{0.85}Ca_{0.15}O_{1.85}$|air($P_{O_2}=0.21$ atm)|Pt, have been designed and the temperature dependence of the EMF has also been measured in the same temperature range. The changes of the thermodynamic state functions for the formation of the metal oxides are calculated from the electromotive forces and their temperature dependences. The material properties of the oxide systems are also discussed with the function changes.

서 론

고온에서 금속 산화물의 열역학적 성질은 많은 응용성을 갖기 때문에 이들 산화물에 대한 연구들이 진행되어 왔다. 산화물의 표준 생성 자유에너지는 열계량법(calorimetry)에 의한 엔탈피 및 열용량 그리고 기체-고체 평형 상태로부터 계산할 수 있다.

이 측정 방법은 여러 가지 모순을 가지므로 서로 상이한 데이타들이 보고되었다. Kubaschewski[1]는 PbO, NiO, FeO 및 Cu_2O 계의 생성 자유에너지 계산에서 각각 ±3, ±2, ±3 및 ±1 kcal/mole의 큰 불확정성을 보고하였으며 Block[2]는 Kubaschewski의 데이타와 매우 큰 편차를 갖는 생성 자유에너지 값을 발표하였다.

Kiukkola와 Wagner[3]는 산화물의 열역학적 성질에 관한 연구에서 고체 전해질(solid electrolyte)과 두 개의 전극으로 구성된 전기화학전지(electrochemical cell)을 사용하는 open cell stacked pellet technique을 보고하였다. 이 전지는 많은 연구자들에 의해 개선되었고 Steele와 Alcock[4]은 각각의 전극에 독립적으로 산소 퍼텐셜을 가하는 방법을 발표하였다. 이 방법은 열역학적 성질의 연구에서 열계량법보다 높은 정확성을 가지며 산소감지기(oxygen sensor), 연료전지(fuel cell) 및 금속 산화물의 전자구조 등에 대한 연구에서 유용하다. Vasil'eva[5]는 전지의 기전력(EMF)을 측정함으로서 반응, $2nV_{n-1}O_{2(n-1)-1}+O_2 \leftrightarrow 2(n-1)V_nO_{2n-1}$에 대한 열역학적 상태함수 변화인 $\Delta G°$, $\Delta H°$ 및 $\Delta S°$를 보고하였다. Anisimov[6,7]는 NiO, MnO, FeO 및 CoO의 띠 구조(band structure)에 대한 이론적 모델을 제시하였다. D. K. Ray[8]는 고온에서 NiO에 대한 $\Delta H_f°$의 변화를 관측하였고, 이를 electron-phonon 상호작용으로 설명하였다.

전지의 효율과 활용성을 높이기 위해 전지의 구성성분에 대한 연구가 진행되었다. Kenjo[9]는 양극(Pt |ZrO_2)의 효율을 높이기 위해 이온성 전기전도도를 나타내는 산화물을 Pt 전극에 주입하는 다공성 전극 기술(porous electrode technique)을 보고하였다. 고체전해질의 경우 일반적으로 많이 사용되는 안정화된 지르코니아(stabilized zirconia)는 470℃ 이상에서[8] 산소 음이온의 운반율, t_{ion}≒1이므로 제한을 갖는다. Anderson[10~14]과 Fung[15]는 고체 전해질에 대한 연구에서 알칼리 토금속과 히토류 산화물이 도핑(doping)된 CeO_2와 Bi_2O_3을 보고하였다. CeO_2는 전지와 이온에 의한 혼합 전기전도성을 나타내며 Ross[16,17]은 이들 계에 대한 이론적인 분석을 수행하였다. Bi_2O_3는 700℃ 이하에서 분해(decomposition)가 일어나며 이들은 도펀트(dopant)을 첨가함으로서 억제된다.

본 연구에서는 고체 전해질($Zr_{0.85}Ca_{0.15}O_{1.85}$)을 사용하여 전기화학전지를 제작하고 기전력과 기전력의 온도 의존성을 측정함으로서 Fe-Fe_xO, Co-CoO, Ni-NiO 및 Cu_2O-CuO 계에 대한 열역학적 상태함수의 변화인 $\Delta G°(T)$, $\Delta H°$, $\Delta S°$ 및 $K_p(T)$를 계산하고 그 함수 변화들로 이들 산화물계의 물성을 논의하고자 한다.

실 험

본 연구에서 사용된 시료는 분광학적 속도(spectroscopic purity)를 갖는 금속 및 금속 산화물(Fe, Co, Ni, Cu_2O, Fe_xO, CoO, NiO 및 CuO)들을 사용하였다. 측정 전극 제조는 금속과 금속 산화물을 1 : 1 몰비가 되도록 평량한 후 마노막자(agate mortar)에서 1시간 이상 잘 혼합하고 2.5 ton/cm^2의 압력으로 성형하였다. 고온에서 시료의 산화를 방지하기 위하여 성형된 시료를 석영관(quartz tube)에 넣고 고진공(1×10^{-4} atm) 상태에서 봉(sealing)한 후 800℃에서 6시간 동안 열처리하였다.

Fig. 1은 전기화학전지의 개략도를 나타낸다. 전기화학전지는 고체 전해질로 분리된 두 개의 반쪽 전지로 구성된다. 내부의 측정전극(measurement electrode)은 금속과 금속 산화물의 혼합물이다. 백금선과 전극과의 접촉을 견고히 하기 위하여 전극을 다공성 백금박(Pt foil)으로 싸고 용수철을 사용하여 접촉시켰다. 외부의 기준전극(reference electrode)은 일정한 속력으로 흐르는 공기를 사용하였다[18]. 공기를 가열하기 위해 입구를 전극의 밑부분에 위치시켰다. 또한 백금선과 전해질의 전기적 접촉을 확고히 하기 위해 전해질의 둥근 바닥을 다공성 백금박으로 싸고 이것을 백금선과 연결시켰다. 고체 전해질은 CaO가 15 mole% 도핑된 안정화된 지르코니아로 입방형석(cubic fluorite) 형 구조이고 녹는점은 2625℃이며 크기는 외경 10.15 mm, 내경 8.5 mm 및 길이 203 mm이다.

기전력은 전기화학전지 내부를 진공(1×10^{-4} atm)으로 하고, 고체 전해질의 운반율, t_{ion}≒1인 600~1000℃의 온도영역에서 가열과 냉각을 반복하면서 측정하였다. 온도 조절을 위한 전기로 장치는 가열하는 부분과 이를 조절하는 장치로 되어 있다. 가

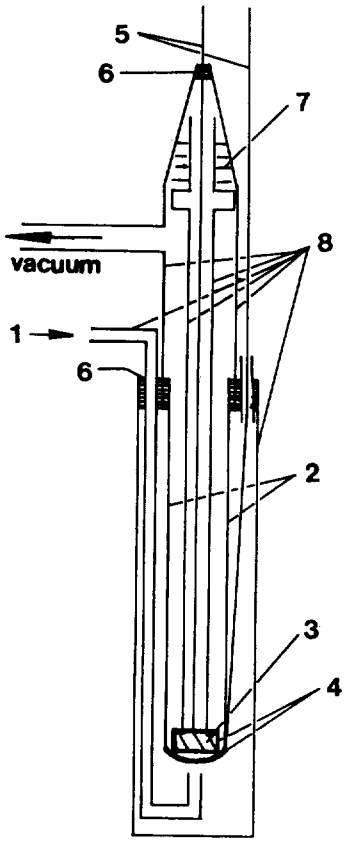

Fig. 1. Schematic drawing for the electrochemical cell. (1) gas inlet, (2) solid electrolyte, (3) metal and oxide mixture, (4) Pt foil, (5) Pt lead, (6) epoxy adhesive, (7) spring, (8) quartz tube.

열하는 부분은 뮬라이트(mullite) 봉에 발열체로서 칸탈(Kanthal) 선을 감아 사용하였고 온도 조절 장치는 HY-8000S을 사용하였다. 전기화학 전지내의 온도 기울기를 최소로 하기 위하여 전기로 내의 최고 온도를 갖는 부분을 선택하여 전지를 고정시켰다. 시료 주변의 전기로에서 발생하는 전장 및 자장의 변화에 기인한 잡음(noise)을 방지하기 위하여 전기화학전지를 고온에서 산화되지 않는 원통형 합금(alloy) 내에 위치시켰으며 합금은 접지선(earth line)과 연결시켰다. 열적 평형 상태에서 기전력을 측정하기 위하여 일정 온도에서 시간을 변화시키면서 측정할 때 30분 후에 일정 기전력을 얻을 수 있었다. 전위차계(potentiometer)의 기종은 입력저항(input impedence)이 $10^{14}\ \Omega$인 Keithley사의 SMU(source measure unit) 236을 사용하였다.

결과 및 고찰

본 연구에서는 고체 전해질의 특성을 조사하기 위하여 다음과 같은 전기화학전지를 제작하였다.

$$\mathrm{Pt|air(P_{O_2}=5.3\times10^{-3}\ atm)|Zr_{0.85}Ca_{0.15}O_{1.85}|air(P_{O_2}=0.21\ atm)|Pt} \qquad 1$$

전지의 두 전극사이에는 산소의 화학포텐셜(chemical potential) 차가 존재하므로 다음의 두 반반응(half-reaction)이 일어나며 전반응 결과 오른쪽에서 왼쪽으로 산소는 이동된다.

오른쪽 전극에서의 반응	$4e^- + O_2(R) \leftrightarrow 2O^{2-}$
왼쪽 전극에서의 반응	$2O^{2-} \leftrightarrow O_2(L) + 4e^-$
전 반응	$O_2(R) \leftrightarrow O_2(L)$

고체 전해질 내부에서의 주요 하전 운반자(charge carrier)는 산소 음이온, 전자 및 구멍(hole)이다. 전기화학 전지에 대한 기전력의 일반식은 다음과 같다[18].

$$E=\frac{1}{4F}\int_{\mu(O_2,\ L)}^{\mu(O_2,\ R)} t_{ion}\ d\mu(O_2)$$

여기서 $\mu(O_2, R)$와 $\mu(O_2, L)$은 오른쪽 전극 및 왼쪽 전극에서 산소의 화학포텐셜이고 t_{ion}은 산소 음이온의 운반율(transference number)이다.

$\mu=\mu^\circ+RT\ \ln(P/P^\circ)$과 $t_{ion}\fallingdotseq 1$인 경우 다음 식이 성립한다.

$$E=\frac{RT}{4F}\ln\frac{P_{O_2}(R)}{P_{O_2}(L)} \qquad (1)$$

여기서 $R=1.987\ \mathrm{cal\ K^{-1}\ mole^{-1}}$이고 $F=23.066\ \mathrm{cal\ mV^{-1}\ mole^{-1}}$이다.

Fig. 2에는 전기화학전지 1에 대하여 600~1000 ℃의 온도영역에서 기전력의 변화를 도시하였다. 점들은 실측된 값이며 직선은 (1)식에 의해 계산된 값이다. 점들과 직선 사이에는 좋은 일치를 보이므로 사용된 고체 전해질은 실험 구간에서 산소 음이온만에 의한 전도성을 나타내는 순수한 이온성 전도체 즉 $t_{ion}\fallingdotseq 1$이다. ZrO_2에 CaO가 도핑(dopping)되는

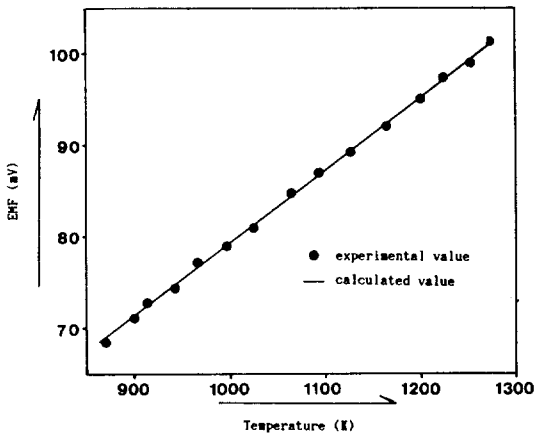

Fig. 2. Plot of EMF *vs.* temperature for the cell, Pt|air($P_{O_2}=5.3\times10^{-3}$ atm)|$Zr_{0.85}Ca_{0.15}O_{1.85}$|air($P_{O_2}=0.21$ atm)|Pt.

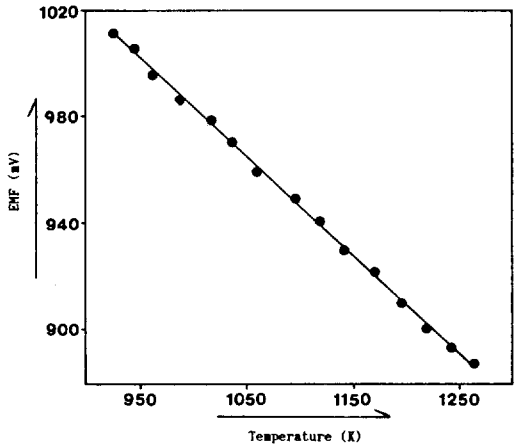

Fig. 3. Plot of EMF *vs.* temperature for the cell made of Fe-Fe_xO electrode.

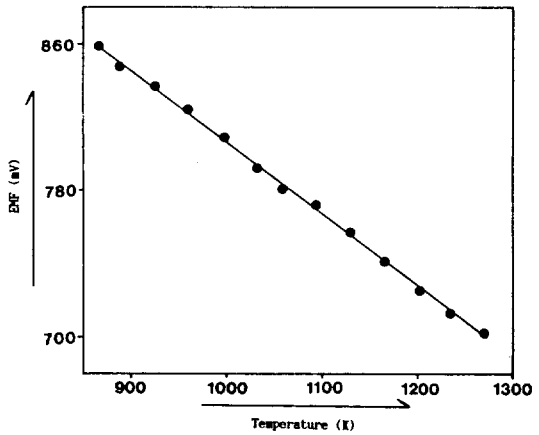

Fig. 4. Plot of EMF *vs.* temperature for the cell made of Co-CoO electrode.

경우 많은 양의 산소 공위가 생성되며 산소음이온은 산소 공위를 통한 이동이 증가함으로 전자 또는 구멍의 전기 전도는 무시된다.

본 연구에서 사용된 전기화학전지는 다음과 같다.

$$Pt|M(s),\ MO(s)|Zr_{0.85}Ca_{0.15}O_{1.85}|air(P_{O_2}=0.21\ atm)|Pt \qquad 2$$

여기서 M(s)는 Fe, Co, Ni 및 Cu_2O이고 같은 순서에 따라 MO(s)는 Fe_xO, CoO, NiO 및 CuO이다.

Fe-Fe_xO계에서 Fe는 조건에 따라 많은 산화물을 갖으며 주요 산화물은 Fe_xO(Wüstite), Fe_2O_3(hematite) 및 Fe_3O_4(magnetite)이고 주요 산화물들의 삼중점(triple point)는 611℃이다[19]. 본 연구에서는 650~1000℃의 온도구간에서 실험하고 위의 온도구간에서 Fe와 Fe_xO 사이의 상호 용해도는 무시할 수 있으므로 순수한 Fe-Fe_xO 전지 계에 대한 기전력을 측정하였다. *Fig.* 3에는 Fe-Fe_xO 전지 계에 대해 온도변화에 대한 기전력의 변화를 도시하였다. 좋은 직선성을 보이고 있으며 다른 연구자들의 연구결과와 비교하여 볼 때 좋은 일치를 보이고 있는 것은 기전력 측정 실험의 재현성과 정확성을 입증한다.

Co-CoO계와 Ni-NiO계의 공융점(eutectic point)은 각각 1434℃와 1428℃이며 이 온도 이하에서 금속과 금속 산화물 사이의 상호 용해도는 무시할 수 있다[20]. *Fig.* 4 및 5에는 Co-CoO 전지계와 Ni-NiO 전지계에 대해 온도변화에 대한 기전력의 변화를 도시하였다. Ni-NiO 전지계는 장시간 동안 안정한 기전력을 나타내며 높은 정확성과 재현성을 나타내므로 기준전극으로서 활용할 수 있다. Ray[8]는 Ni-NiO 전지계에 대한 기전력의 측정에는 640℃에서 기전력의 온도의존성의 변화(0.01 mV/deg)가 존재하며 이것을 electron-phonon 상호작용으로 설명하였지만 본 연구에서는 나타나지 않았다. Ray의 연구 논문에서 기전력 측정의 재현성은 1 mV이며 0.01 mV/deg의 기전력의 변화는 실험 오차에 기인한 것으로 생각된다.

Fig. 6에는 Cu_2O-CuO 전지계의 온도변화에 대한

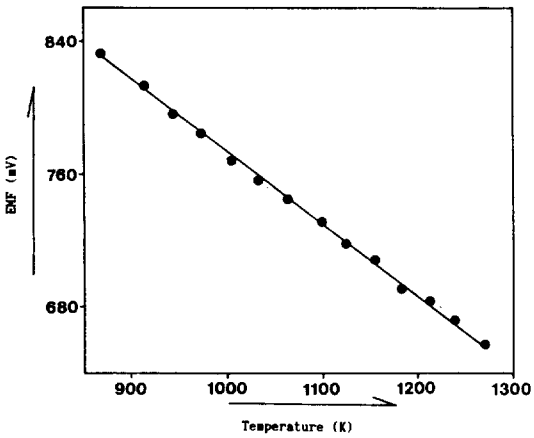

Fig. 5. Plot of EMF *vs.* temperature for the cell made of Ni-NiO electrode.

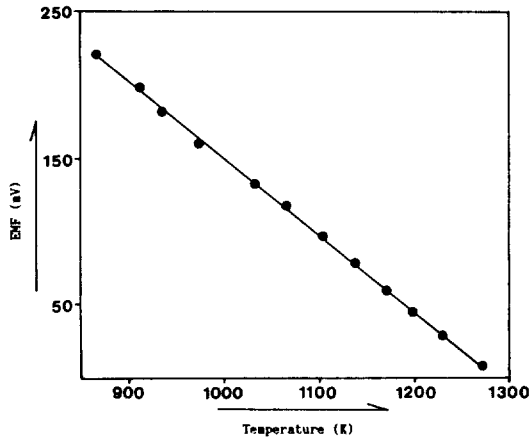

Fig. 6. Plot of EMF *vs.* temperature for the cell made of Cu_2O-CuO electrode.

기전력의 변화를 도시하였다. 본 연구계들 중에서 가장 낮은 기전력을 나타내므로 왼쪽 전극에서 가장 높은 산소 분압을 나타낸다. 이 계는 본 연구의 연구 방법에 적합하지만[21] 성분 중의 하나가 액체 상태인 경우 고체 전해질과 반응하는 단점을 가지므로 공융점(1065℃) 이하에서만 실험하였고 위의 온도 구간에서 Cu_2O와 CuO의 상호 용해도는 무시할 수 있을 정도로 작다[22].

Fig. 3~6에 나타낸 바와 같이 전기화학전지 2의 온도변화에 대한 기전력의 변화는 모든 전지에서 좋은 직선성을 나타내므로 최소자승법을 적용하여 기전력과 온도와의 관계식 $E(T)$를 구할 수 있으며

Table 1. Temperature dependence of EMF of the Fe-Fe_xO, Co-CoO, Ni-NiO, and Cu_2O-CuO cell system

System	$E(T)=A+BT$(mV)	
	A	B
Fe-Fe_xO	1,355.5	−0.37979
Co-CoO	1,198.8	−0.39135
Ni-NiO	1,209.3	−0.43523
Cu_2-CuO	678.86	−0.52747

Table 2. Temperature dependence of $\Delta G°$ and K_p of the Fe-Fe_xO, Co-CoO, Ni-NiO, and Cu_2O-CuO systems

System	$\Delta G°(T)=A'+B'/T$ (cal/mol)		$K_p(T)=\exp(A''/T+B'')$	
	A'	B'	A''	B''
Fe-Fe_xO	−62,530	15.55	31,470	−7.828
Co-CoO	−55,302	16.50	27,830	−8.305
Ni-NiO	−55,785	18.52	28,073	−9.323
Cu_2-CuO	−31,312	28.78	15,757	−11.465

그 결과를 *Table* 1에 나타내었다. 기전력은 원자번호가 증가할수록 작아지며 이것은 반응 $O_2(R) \leftrightarrow O_2(L)$에 대한 평형상수의 증가를 의미한다.

전기화학전지 2의 왼쪽 전극에서 화학반응은 다음과 같다.

$$M+1/2O_2 \rightarrow MO \qquad K_p=P_{O_2}^{-1/2} \qquad (2)$$

위의 반응은 평형상태에서 다음과 같은 열역학적 관계식을 만족한다.

$$\Delta G°(T)=-RT\ln K_p=RT/2\ \ln P_{O_2} \qquad (3)$$

전기화학전지 2의 기전력은 (1)식을 만족하며 전지내부의 산소분압($P_{O_2}(L)$)은 반응에 참여하는 산소분압(P_{O_2})과 같으므로 (1)식과 (3)식을 정리하면 다음과 같다.

$$\Delta G°(T)=RT/2\ \ln 0.21-2FE \qquad (4)$$

Table 2에는 반응 (2)에 대한 $\Delta G°(T)$ 및 $K_p(T)$을 나타내었다. 본 연구계에서 반응 (2)의 $\Delta G°$는 온도에 대해 일차함수 형(form)을 나타내며 실험구간에서 기울기의 변화를 관찰할 수 없으므로 $\Delta H°$ 및

Table 3. Standard thermodynamic function changes of the Fe-Fe_xO, Co-CoO, Ni-NiO, and Cu_2O-CuO systems at 800℃

System	$\Delta G°$ (kcal/mol)	$\Delta H°$ (kcal/mol)	$\Delta S°$ (kcal/mol)
Fe-Fe_xO	−45.84	−62.53	−15.55
Co-CoO	−37.60	−55.30	−16.50
Ni-NiO	−35.91	−55.79	−18.52
Cu_2-CuO	−6.87	−31.31	−22.78

$\Delta S°$는 일정한 값을 갖는다. K_p는 금속과 금속 산화물의 활동도가 일(unity)임을 가정할 때 전지 내부의 P_{O_2}로부터 계산할 수 있다.

Table 3에는 800℃에서 반응 (2)에 대한 표준 열역학적 상태함수의 변화를 나타내었다. 모든 반응의 $\Delta G°$(800℃)은 음의 값을 갖으므로 반응은 자발적임을 알 수 있고 절대값이 원자번호가 감소함에 따라 증가한다는 것은 계가 외부에 행할 일의 양이 증가함을 의미한다. 모든 반응에서 $\Delta H°$(800℃)는 음의 값을 갖으므로 반응은 발열반응이며 본 연구구간에서는 온도에 무관하다. Johansson은[7] 첫번째 주기의 전이금속 일산화물에 대한 $\Delta H°$ 측정결과, 결정장 안정화에너지가 없는 금속(Ca(d^0), Mn(d^5) 및 Zn(d^{10})) 일산화물(MO) 사이에 선형적 관계를 만족함을 보고하고 이 관계로부터 벗어난 금속 일산화물의 경우 결정장 안정화에너지를 이용하여 합리적으로 설명하였다. $\Delta S°$(800℃)는 모두 음의 값을 나타낸다. 일반적으로 ΔS가 음의 값을 갖으면 반응은 비자발적이다. $\Delta G°$(800℃)와 비교할 때 모순되는 면을 갖을 것으로 생각되지만 본 연구에서 $\Delta H°$(800℃)는 $T\Delta S°$(800℃)에 비해 큰 음의 값을 갖으므로 $\Delta G°$는 음의 값을 나타내며 반응은 자발적이다. 반응의 $\Delta S°$가 음의 값을 갖는 것은 두 개의 분자가 하나의 분자로 되기 때문이며 일정압력에서 $\Delta H°$가 열로 변환되어 주위로 방출될 경우 주위의 엔트로피 변화는 양의 값을 갖고 반응의 엔트로피 변화와 비교할 때 큰 값을 갖는다. 반응과 주위를 고립계로 가정할 때 전체 엔트로피 변화는 양의 값을 갖으므로 열역학 제 2법칙을 만족한다.

본 연구에서는 Fe-Fe_xO, Co-CoO, Ni-NiO 및 Cu_2O-CuO계의 열역학적 상태함수의 변화를 전기화학 전지를 이용하여 측정하였다. 열계량법에 의해 측정된 열역학적 상태함수와 비교하여 볼 때 본 연구와 다른 연구자들의 전기화학전지를 이용하여 계산된 값들 사이에는[8,18,23~28] 매우 좋은 일치를 보이고 있다. 일반적으로 열역학적 상태함수들은 전기화학적 반응성을 일목요연하게 나타낸다. 전지반응을 통한 기전력과 기전력의 온도 의존성 측정에 의한 열역학적 상태함수의 계산은 정확하며 화학평형론의 기초 데이타로서의 활용될 것으로 믿는 바이다.

인 용 문 헌

1. O. Kubaschewski, E. Evans, and C. B. Alcock, "Metallurgical Thermochemistry", pp. 303~447, Pergamon Press, London, 1967.
2. C. E. Wicks and F. E. Block, U. S. Bureau of Mines, Bull 602 (1963).
3. K. Kiukkola and C. Wagner, *J. Electrochem. Soc.*, **104**, 379 (1957).
4. B. C. H. Steele and C. B. Alcock, *Trans. AIME*, **233**, 1359 (1965).
5. I. A. Vasil'eva, I. S. Sukhushina, and R. F. Balabaeva, *J. Chem. Thermodynamics*, **7**, 319 (1975).
6. V. I. Anisimov, M. A. Korotin, and E. Z. Kurmaev, *J. Phys. Condens. Matter*, **2**, 3973 (1990).
7. Börje Johansson, *Phys. Rev. B*, **15**(2), 5890 (1977).
8. D. K. Ray, G. Petot-Ervas, R. Farhi, and C. Petot, *Solid State Communication* **52**(2), 207 (1984).
9. T. Kenjo, S. Osawa, and K. Fujikawa, *J. Electrochem. Soc.*, **138**(2), 349 (1991).
10. R. G. Anderson and A. S. Nowick, *Solid State Ionics*, **5**, 547 (1981).
11. D. Y. Wang and A. S. Nowick, *J. Solid State Chem.*, **35**, 325 (1980).
12. H. Yahorp, K. Eguchi, and H. Arai, *Solid State Ionics*, **21**, 37 (1986).
13. H. Yahiro, Y. Baba, K. Eguchi, and H. Arai, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 2077 (1988).
14. Anil V. Virkar, *J. Electrochem. Soc.*, **138**(5), 1481 (1991).
15. K. Z. Fung and A. V. Virkar, Unpublished work (1989).
16. P. N. Ross, Jr. and T. G. Lenjamin, *J. Power Sources*, **1**, 311 (1976).
17. D. S. Tannhouser, *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 1277

(1978).
18. Kazuhiro Sylvester Goto, "Solid State Electrochemistry and Its Applications to Sensors and Electronic Devices", pp. 125~131. Elsevier Science Publishers B. V., Netherland, 1988.
19. P. Vallet and P. Raccah, *Mem. Sci. Rev. Met.*, **LXII** (i), 1 (1965).
20. E. S. Tankins, N. A. Gokcen, and G. R. Belton, *TMS-AIME*, **230**, 820 (1964).
21. G. G. Charette and S. N. Flengas, *J. Electrochem. Soc.*, **115**(8), 796 (1968).
22. R. Vogel and W. Pocher, *Z. Metallkunde*, **21**, 1025 (1964).
23. G. A. Barbi, *J. Phys. Chem.*, **68**, 1025 (1964).
24. R. A. Rapp, *Trans AIME*, **227**, 371 (1963).
25. W. A. Fischer, and G. Pateisky, *Arch. Eisenhü* ttenw, **40**, 661 (1970).
26. F. E. Rizzo, L. R. Bidwell, and D. F. Frank, *Trans. Met. Soc. AIME*, **239**, 593 (1967).
27. L. R. Bidwell, *J. Electrochem. Soc.*, **114**, 30 (1967).
28. N. Kemori, I. Katayama, and Z. Kozuka, *J. Chem. Thermadynamic*, **11**, 215 (1979).