HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	溶融塩化カルシウム中でのカルシウム還元
Author(s)	鈴木, 亮輔
Citation	溶融塩および高温化学, 49(1), 27-32
Issue Date	2006-02
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/50833
Type	journal article
File Information	YK49-1_27-32.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

溶融塩化カルシウム中でのカルシウム還元

京都大学 エネルギー科学研究科 エネルギー応用科学専攻
鈴木　亮輔

Calciothermic Reduction in Molten Calcium Chloride

Ryosuke O. SUZUKI
Department of Energy Science and Technology, Graduate School of Energy Science, Kyoto University

Abstract

Molten calcium chloride is one of the suitable media for reduction of oxides when it coexists with metallic calcium. It dissolves about 4 mol% Ca and 20 mol% CaO, which drives calciothermic reduction more effectively. Many reactive metals such as Ti, Ta and Nb could be successively reduced to match with the commercial quality. Diffusion of CaO from the solid layer adhered to the produced metal particles is a key to enhance deoxidation from the metal. The recycling of CaO was proposed using the electrolysis in $CaCl_2$ melt, which was called OS method. In a few hours at 1173 K, a good quality of Ti was formed as powder. The differences between this OS process and FFC process were studied experimentally. MgO or ZrO_2 membrane helps to avoid carbon contamination and to increase the current efficiency.

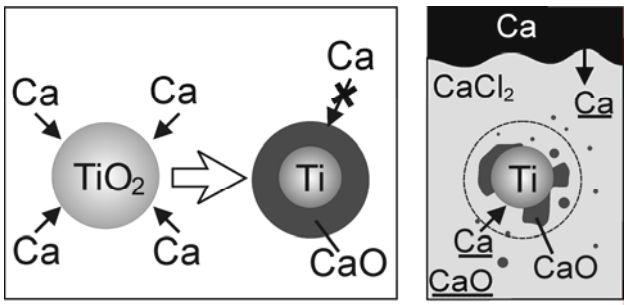
1．緒言

周期律表のほぼ中央にある Fe は炭素で経済的に還元されるが、周期律表の左側に位置する元素群は酸素との親和力が強く、炭素による還元では金属を得ることは困難である。さらにこれらの元素群は炭素、酸素の金属中への溶解度が大きく、実用金属生産に当たっては脱炭、脱酸が不可欠である。これらの高純度金属を酸化物から直接得るためには酸素を強力な還元力で引きはがし同時に脱酸する必要があり、概して製造コストは高くなる。よって、例えば Ti 酸化物は一旦塩化物 $TiCl_4$ に転換して酸素を除去してから高温で Mg 還元して多孔質金属を得て、これを再び高温で数回溶解してインゴットを作製するという、高温での熱サイクルを繰り返す。また、金属 Ti の粉末製造のためには、酸素汚染を避けつつ、金属インゴットの機械的粉砕あるいは高温液体のアトマイズ、もしくは水素化脱水素などの熱化学的方法等による必要があり、さらにエネルギーを消費する。還元のコストも高いが、複雑な多くの工程を踏むために熱エネルギー消費、設備管理、人件費などを要し、結果として高価な金属となっている。

我々は強力な還元剤であるカルシウムによって、酸化物を原料に一つの還元反応で直接、酸素濃度の低い金属粉末に転換できないかと期待し、努力してきたが、副生成物である CaO が Fig.1(a)に示すように還元された金属粒子表面に強く付着するため、なかなか高品質の金属を得ることができなかった[1-5]。

岡部ら[6-11]によって CaO が $CaCl_2$ に溶解することを利用すれば、Ti 中の酸素除去に有効であることが見いだされ、活性なチタンの脱酸の他、希土類金属の脱酸にも応用された。脱酸のみならず、酸化物からの還元にも応用が可能であるから、現在我々は酸化物の直接還元と脱酸を $CaCl_2$ 中で同時に行わせることによって、副生成物 CaO を $CaCl_2$ に溶解させ、工業品質レベルの金属粉末を得る努力を続けている。

Fig.1(b)に示すように還元剤である Ca と副生する CaO の両者を共に $CaCl_2$ に溶解させることが重要である。反応温度は $CaCl_2$ の融点 1042 K 以上の 1073-1273 K 程度となるが、酸素の粉末金属中の拡散はこの温度域ではかなり早く、また Ca は $CaCl_2$ と二液相分離する。$CaCl_2$ を用いると反応終了後の凝固塩の水洗除去処理も比較的容易で、残留 Ca 分の少ない粉末を得ることが可能である。本稿では $CaCl_2$ 中での Ca 熱還元の有用性と、副生成物 CaO からの Ca の再生について述べたい。



(a) Calciothermic reduction　(b) Calciothermic reduction in $CaCl_2$

Fig. 1 Reaction between calcium and the oxide.

2．Ca-CaO-$CaCl_2$

2.1 還元好適組成

アルカリ、アルカリ土類の塩化物のうち、$CaCl_2$ には特

別に多量の酸素が溶解する。CaO-$CaCl_2$ 状態図は中間化合物組成が確定していないため、２種類に大別される。いずれも共晶系の融解を示し、1173 K では CaO は約 20 mol%溶解する [12-14]。一方、Ca-$CaCl_2$ 状態図では 1173 K で Ca が最大 4 mol%溶解する [15-17]。熱力学的には Ca の活量が高く、CaO の活量が低い状態、すなわち Ca-rich で CaO-poor な組成での Ca-$CaCl_2$ 共存が還元に望ましい。

Ca-CaO-$CaCl_2$ 状態図も未整備であるが、5 mol%CaO 程度の溶解で Ca の飽和溶解度が半減する [18]。すなわち、還元に必要な Ca は還元初期には比較的高速に $CaCl_2$ に溶解し酸化物に供給されるが、酸化物の還元によって順次排出される CaO はさらなる Ca の高速供給を阻害する。よって例えば TiO_2 の還元の場合、脱酸を考慮すればモル比で $Ca:TiO_2:CaCl_2=1:4:55.6$ 程度が推奨される [19]。

2.2 CaO 溶出速度

固体 CaO から $CaCl_2$ へ溶解する速度を測定した結果、5 mol%CaO 程度までの溶出速度は速いが、飽和溶解度に近づくにつれ溶出速度はきわめて低下する。固体 CaO 近傍の拡散律速であることから無限長の CaO 円筒の拡散方程式を解き、アレニウス型の $CaCl_2$ 中の CaO 拡散速度を報告した [20]。このデータを用いると、半径 r の CaO 球から CaO が $CaCl_2$ へ溶解する場合は、球対称系の拡散方程式を解くことで、CaO 球周りの濃度分布を Fig.2 のように算出することができる。およそ半径の数倍までの距離では 5 mol%CaO 以上の高濃度であり、CaO 球が近接するような場合、CaO の溶出速度がきわめて遅くなる。Ca-CaO-$CaCl_2$ 系の局所平衡を仮定すれば CaO 球近傍の高 CaO 領域では Ca 濃度は低く、還元・脱酸機能が低下する。例えば TiO_2 粉末粒子の Ca 還元が速やかに進み、中央に Ti 粒子が存在している場合、その表面に CaO が付着するので、たとえ大量の溶媒 $CaCl_2$ が存在しても CaO の溶出は遅延し、また Ca 濃度が低下するので Ti 粒子の脱酸も遅延すると懸念される。特に TiO_2 粉末がその粒子径程度に近接しているような圧粉体の場合がこれに相当する。したがって、酸化物は粉末状で用いるのが望ましいと考えられる。

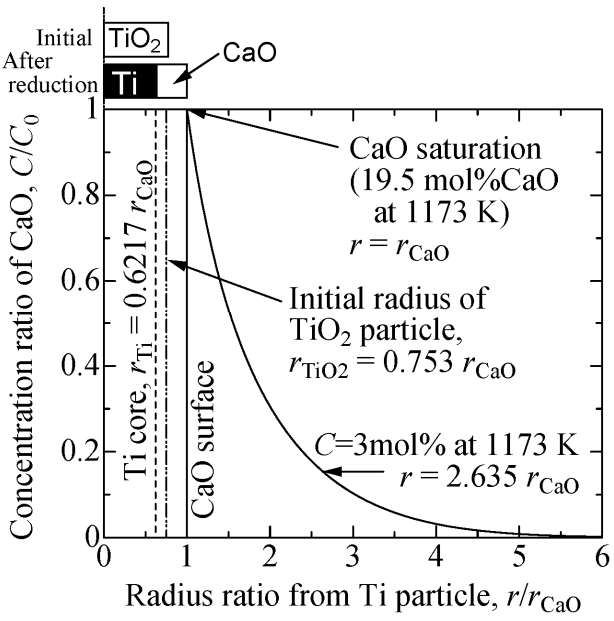


Fig. 2 Concentration profile of CaO in pure $CaCl_2$, when all the CaO film is removed at 1173 K.

3．金属カルシウムと共存する塩化カルシウムの還元

3.1 酸化チタンの還元

還元剤として Ca を用いると 40%の酸素を含む難還元性酸化物である TiO_2 であっても、Ca/CaO 共存下では熱力学的には平衡酸素濃度 0.05%という高純度チタンを製造可能である [21]。Fig.3 は Ca-CaO-$CaCl_2$ 系における還元後の組成と Ti 中に残留する酸素濃度の関係 [19]を示したもので、TiO_2 粉末は 1173 K で一時間以内に市販品レベルである 0.15%程度まで還元・脱酸される（24 時間で熱力学的平衡値に到達した）。

Fig.3 は湿式処理後の Ti 中の酸素濃度を示した。多量の Ca が還元後も残留すると Ca が水洗時にアルカリ性となり生成 Ti 粉末表面の酸素濃度が上昇する。よって還元に適した組成範囲が存在する。興味深い点は、純粋 Ca が液体として共存しなくとも（飽和溶解度以下であっても）TiO_2 粉末は Ti まで還元され、かつ酸素濃度が低くなる点である。$CaCl_2$ に溶解している Ca が還元性溶融塩を形成し、TiO_2 を還元したといえる。

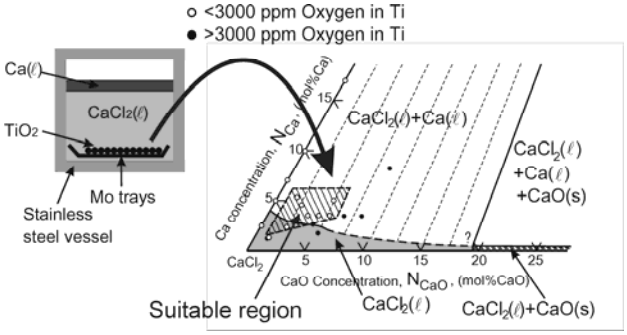


Fig. 3 Residual oxygen in the titanium powder reduced from TiO_2. The compositions in the ternary Ca-$CaCl_2$-CaO system show the final composition after reduction.

3.2 撹拌の影響

還元と脱酸反応促進のために、溶融塩をプロペラで撹拌すると、Fig.4 に示したように回転数の増加とともに Ti 中の酸素濃度は低下した [22]。なお、回転装置から酸素の漏れがあるために A と B の二種類の漏れ対策を行っているが、あまりに高速回転することは逆効果であった。撹拌を止め静置すると酸素濃度が低下しているのは、撹拌中に漏れ Ti に侵入した酸素を溶融塩が吸収していることを示す [23]。

Ca が撹拌により $CaCl_2$ に懸濁して Ca の供給速度を増すが、Ca が飽和溶解度以下でも撹拌の効果があることから、主として撹拌は CaO の溶出速度を高めると考えられる。

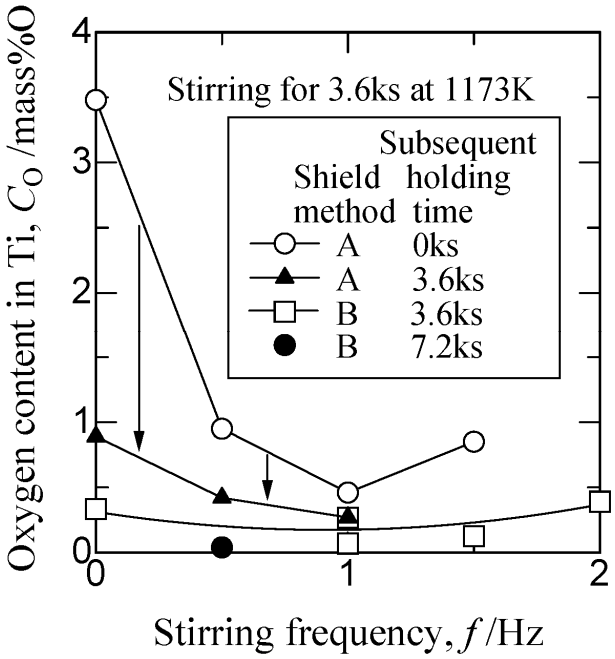


Fig. 4 Residual oxygen in the titanium powder reduced by Ca. The molten salt was stirred mechanically by the propeller.

3.3 酸化タンタルの還元－ブロッコリ形状

酸化物粉末を還元性溶融塩 Ca-$CaCl_2$ で還元すると、元の酸化物粉末の形態を残した金属粉末もしくはその焼結体が得られる。通常の酸化物粉末の場合、珊瑚礁のような多孔質体で大きな表面積を有する [24]。Ta_2O_5 と Ca との反応は大きな発熱反応であり、高融点金属の Ta でも完全断熱状態では融解する。また、前述のように副生成物 CaO の溶解が必ずしも高速ではないことから、溶融 $CaCl_2$ 中でも Ca と Ta_2O_5 粉末が近接している場合には、還元が局所的に不均質となり、Fig.5 に示すブロッコリ形状の粉末が得られている [25]。同様のブロッコリ形状の粉末は、Nb_2O_5 や水酸化物の還元時にも認められる。

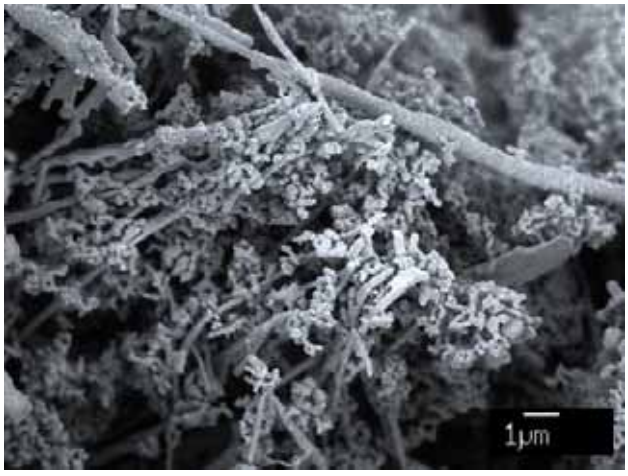


Fig. 5 SEM image of tantalum titanium powder reduced by Ca. The needle-like chained structure (“branch”) is characteristic in the morphology such as broccoli.

粉末 Ta はその表面に化成処理を行って誘電性酸化皮膜としタンタル・コンデンサーとして利用される。Ca-$CaCl_2$ で還元された金属 Ta は低酸素で広い表面積を有するため、大容量コンデンサー用粉末として期待される。あまりに細かい粉末はコンデンサーとして焼結処理を行う際に焼結が著しく進んで表面積が減少してしまう。しかし Fig.5 に示すブロッコリ状粉末である場合、棒状や針状の枝にあたる部分が骨格となって過大な焼結を防止し、大きな隙間に容易に電解液が含浸するので誘電特性が向上し市販 Na 還元品以上の容量をもつ [26]。

4．共還元による水素吸蔵合金の合成

水素吸蔵合金はその合金製造コストが依然高い。例えば Fig.6(a)に示すように、酸化物を高温で還元し純金属を得た後、さらに混合して再び高温で溶解して合金鋳塊を作製し、更に高温で長時間の均質化処理を行った後、粉砕して所定の粒度に分別し、水素気流中で活性化処理を行う必要がある。我が国で開発され比較的軽量で水素吸蔵量が大きいと注目されている Ti-V-Cr 系合金を例にとって、著者らはその安価な製造法として $CaCl_2$ 中での Ca 共還元法を開発した (Fig.6(b))。これは酸化物をあらかじめ混合して強い還元性雰囲気で酸化物混合体を同時に還元（共還元）し、合金粉末を得るものである [27-29]。

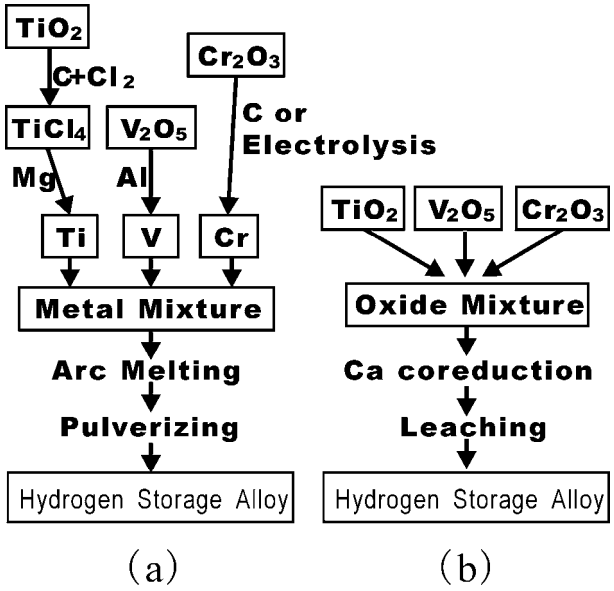


Fig. 6 Conventional procedure and our proposal for synthesis of Ti-V-Cr ternary alloy.

最も安定な酸化物である TiO_2 と V_2O_5 および Cr_2O_3 の三種類の酸化物粉末を乳鉢で機械的に、簡潔に混合して Ca で同時に還元してみたところ、$CaCl_2$ を使用しない場合、激しい発熱反応により Ca が蒸発すると共に、$CaTiO_3$ や Ca-V-O 系の複合酸化物が生じ、不均一な生成物しか得られなかった。一方、Ca の他に $CaCl_2$ を用いて還元と同時に副成生物 CaO を $CaCl_2$ に溶解させると、還元反応を著しく促

進することが可能であった。

安定酸化物である V_2O_5 は融点が低く、Ca が還元作用を発揮する Ca の融点以上の共還元合成反応温度（約 1173K 程度）では、一旦、酸化物液体になってから酸化チタンよりも優先的に還元されるために、球体状金属バナジウムとなって還元の遅れている酸化チタン粒子を覆う。よって、短時間では TiO_2 への Ca 供給が遅れるために Ti の還元が不十分となり、$CaTiO_3$ や Ti_3O 等の副成生物を生じる。長時間還元するとこれらの副生成物は還元されるので、α-Ti となる。しかし、この遅れて形成されるα-Ti は液体 $CaCl_2$ によって完全に孤立している粒子であって、先に還元された V 粒子と合体・合金化させることは困難である。

低融点の V_2O_3 を共還元法の原料として用い、さらに $CaCl_2$ を使用したところ、酸化物の同時還元が可能となり BCC 相単相合成に成功した。酸素濃度は約 0.3-0.5%と低く、合金組成も所望の組成に制御され、均一組成の BCC 固溶体合金粉末を得た。従来のアーク溶解法では、凝固偏析によって濃度不均一が生じ均一化熱処理が必要であるが、このような鋳塊以上の均一性を有していた。粉末は時間経過とともに粗大化して均質化するが、多少粗大化してもアーク溶解材と比べれば充分微細で表面積が広いので、高速な水素吸蔵脱離を期待した。残念ながら現在のところ、通常の水素活性化処理が必要であった。本法による粉末に適切な活性化処理を施した後の特性は、従来法とほぼ同等の水素吸蔵特性であると判断している。

同様に、$CaCl_2$ 中での Ca 共還元法を用いて酸化物混合体から V-Ti 二元系固溶体[28]や $TiCr_2$ 水素吸蔵金属間化合物[29]、希土類磁石[30]、などを所望組成に生成させることに成功している。

5．ＯＳ法

5.1 TiO_2 の還元

Ca 還元法は、熱力学的には酸化物が CaO より安定で Ca では還元できない数種類の希土類酸化物を除けば、原理的に広く各種合金の作成に応用可能である。一方、本提案法を更に安価に適用するためには還元剤 Ca のコストが工業的な問題となる。本開発のプロセスのままでは副生する CaO と溶融した $CaCl_2$ が廃棄物となってしまうことから、解決策としてこれらを原料に還元剤 Ca の形でリサイクル回収するプロセスを開発する必要がある。

このリサイクルのためには CaO を溶融した $CaCl_2$ を電気分解するのが簡便である。CaO の理論分解電圧（約 2.6V）は $CaCl_2$ の理論分解電圧（約 3.2V）よりも小さいので、$CaCl_2$ 中の CaO を電気分解して、金属 Ca を得ることが可能である。特に炭素陽極を用いれば CaO の分解電圧を約 1.6V にまで低減可能である。すなわち、1.6V 以上で、かつ $CaCl_2$ を電気分解しない 3.2V 以下に電圧を設定すればよいはずである。ところが実際には、陰極で析出する Ca は $CaCl_2$ に数 mol%溶解するので、過去多くの研究は Ca の直接回収に成功していない。

逆に溶解する Ca を積極的に利用して、岡部らは電気化学的脱酸を提案している[31,32]。金属の脱酸の他、酸化物の還元にも有効である。Fig.7(b)に示したように陰極付近に高濃度で存在する Ca と、陰極近傍に投入した酸化物を反応させうる。実際、TiO_2 単体を試料として網状の陰極に設置した場合、1173 K で数時間で酸素濃度 0.2 mass%のα-Ti を得ることに成功した[33-35]。現在までに、Ti の他、V, Nb, Ta, Fe, Cr, Mg, Zr, In, など水素吸蔵合金に多く用いられる元素を酸化物から純金属に還元可能であることを実証している。単体酸化物に換えて酸化物混合体を陰極内部に投入すれば、陰極周辺に電析した Ca を利用して共還元し、合金粉末を直接製造することが可能と考え、現在努力しているところである。

5.2 ＦＦＣ法とＯＳ法

イギリスの Fray らは、炭素陽極を用い $CaCl_2$ 中の酸化物を陰極として電気分解する機構(Fig.7(a))を先に発表している[36-39]。Fig.7(a)に示したように陰極に電子を供給することで TiO_2 から酸素イオンを溶融 $CaCl_2$ 中に引き出し、陽極で酸素ガスとして除去する機構である。OS 法と見かけは似ているが、原理と電位が異なる。TiO_2 から低級酸化物への還元に必要な電位は 1.6 V より低いが、最終的な脱酸過程には Ca 発生に相当する高い電圧が必要であろう。

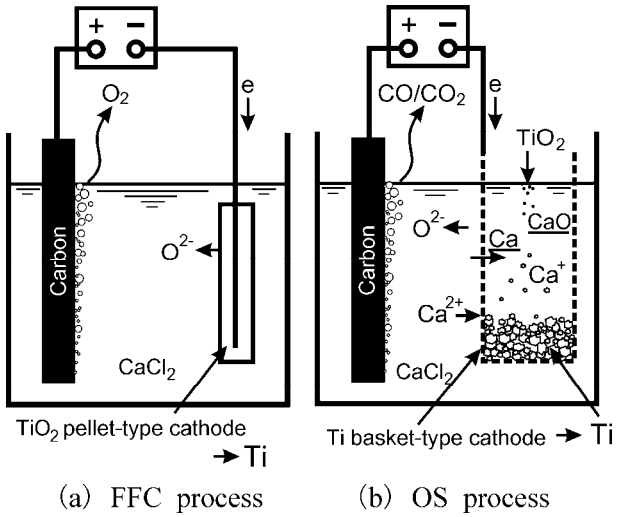


Fig. 7 The mechanism of reduction in (a) FFC process and (b) OS process.

Fig.8 は TiO_2 が陰極に接している場合には低酸素のα-Ti が得られるが、電子の供給のない、陰極から離れた場所でも TiO_2 は低級酸化物まで還元されることを示した[22]。また、陰極に接していても絶縁体である Y_2O_3 ルツボに入っている TiO_2 は低級酸化物までしか還元されない。

また、籠形陰極に入れた TiO_2 は陰極を回転させると低級酸化物までしか還元されない[22]。陰極に析出する Ca が回転により陰極近傍から $CaCl_2$ 沖合へと流れ出すために TiO_2 の還元に寄与しなくなるためである。CaO 溶出による効果

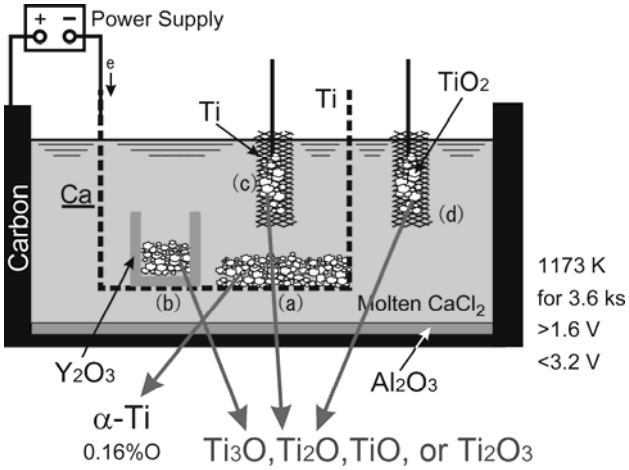


Fig. 8 Products reduced from TiO_2 by OS process at the vicinity of cathode.

よりも Ca が希薄になるため還元能力が低下する効果が大きい。

5.3 隔膜および陽極

ＯＳ法では陰極に生じる Ca が陰極周辺にとどまらず、陽極周辺まで溶出しうるので、炭素陽極で発生する CO/CO_2 ガスと反応して消耗する。これは電流効率を低下させるので極力阻止しなくてはならない。隔膜はその手法の一つである。Ferro ら[40]、Asahara ら[41]は多孔質 MgO 膜が利用できることを示した。また酸素イオンの透過に関しては Fig.9(a)に示したように固体電解質 ZrO_2 膜も利用できる。

また Pal らによって報告されている酸素発生陽極「グリーンアノード」[42]や、Fig.9(b)に示したように炭素陽極の外側に固体電解質 ZrO_2 膜を取り付けた電極[41]を適用することができる。ZrO_2 の分解電圧 2.24V 以下に抑えなければならないため、電流密度は 10-50mA/cm^2 程度まで低下するが、同じ電気量で比較すると酸素および炭素濃度はそれぞれ 5.5%, 0.26%から、ZrO_2 使用でそれぞれ 0.14%, 0.03%まで低下させることができ、市販の高純度チタン粉末程度の汚染に抑えることができた。

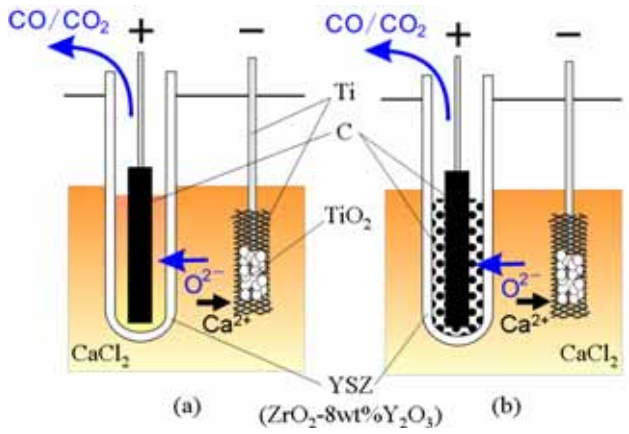


Fig. 9 (a) ZrO_2 membrane and (b) ZrO_2+C anode for OS process.

6．結言

溶融 $CaCl_2$ 中で Ca によって酸化物を還元し Ti や Ta など各種難還元性金属の粉末を得る方法を示した。酸化物混合体を同時に還元すると、Ti-V-Cr 固溶体合金を合成しうる。V_2O_5 の融点が低いことから還元に支障があったが V_2O_3 を用いれば均質な合金を得た。酸化物の共還元法は広く水素吸蔵合金の他、各種合金の安価な製造法として利用可能であるが、更に電気分解と組み合わせることによって二酸化炭素以外には廃棄物の排出のないプロセスに組み上げられる。原料は酸化物に限らないかもしれない。副反応を抑制して電流効率の向上を図れば、本手法による酸化物還元・合金合成法が世界的に認知されると期待している。

本研究を進めるに当たり常に適切な御助言をいただいた京都大学名誉教授小野勝敏先生に感謝します。本研究は文部科学省補助金基盤研究、京都大学２１世紀 COE プログラム、およびキャボットスーパーメタル、住友チタニウム、東邦チタニウム、日本軽金属、住友金属工業、の各社のご援助によるもので感謝申し上げます。

参考文献

1) P. P. Alexander, U. S. Patent 2.038.402 (1936); U. S. Patent 2.043.363 (1936); U. S. Patent 2.082.134 (1937).
2) R. O. Suzuki, H. Sakamoto, T. Oishi, and K. Ono, *Mem. Etud. Sci. Rev. Metal.*, **86** (10), 655 (1989).
3) R. O. Suzuki, M. Ikezawa, T. H. Okabe, T. Oishi, and K. Ono, *Mater. Trans. JIM.*, **31** (1), 61 (1990).
4) R. O. Suzuki, *J. Advanced Science*, **1** (1), 69 (1989) [in Japanese].
5) K. Ono, T. H. Okabe, M. Ogawa, and R. O. Suzuki, *Tetsu-to-Hagane*, **76** (4), 568-575 (1990) [in Japanese].
6) T. H. Okabe, R. O. Suzuki, T. Oishi, and K. Ono, *Tetsu-to-Hagane*, **77** (1), 93-99 (1991) [in Japanese].
7) T. H. Okabe, T. Oishi, and K. Ono, *J. Alloys Comp.*, **184**, 43-56 (1992).
8) T. H. Okabe, M. Nakamura, T. Ueki, T. Oishi, and K. Ono, *Bull. Jpn. Inst. Met.*, **31**, 315-317 (1992).
9) T. H. Okabe, T. N. Deura, T. Oishi, K. Ono, and D. R. Sadoway, *J. Alloys Comp.*, **237**, 150-154 (1996).
10) T. H. Okabe, I. Park, K. T. Jacob, and Y. Waseda, *J. Alloys Comp.*, 288 (1-2), 200-210 (1999).
11) T. H. Okabe and D. R. Sadoway, *J. Mater. Res.*, **13**, 3372-3377 (1998).
12) B. Neumann, C. Kröger, and H. Jüttner, *Z. Elektrochem.*, 41(10), 725-736 (1935).
13) D. A. Wenz, I. Johnson, and R. D. Wolson, *J. Chem. Eng. Data*, **14** (2), 250-252 (1969).

14) G. S. Perry and L.G. MacDonald, *J. Nucl. Mater.*, **130**, 234-241 (1985).
15) V. Dosaj, C. Aksaranan, and D. R. Morris, *J. Chem. Soc. Faraday Trans*., **71**, 1083-1098 (1975).
16) H. Fischbach, *Steel Res.*, **56** (7), 365-368 (1985).
17) L.-I. Staffansson and D. Sichen, *Scand. J. Metall.*, **21**, 165-171 (1992).
18) K. M. Axler and G. L. DePoorter, *Mater. Sci. Forum*, **73-75**, 19-24 (1991).
19) R. O. Suzuki and S. Inoue, *Metall. Mater. Trans. B*, **34B** (6), 277-286 (2003).
20) R. O. Suzuki and Y. Maki, *Current Advances in Materials and Processes*, **17** (3), 514 (2004) [in Japanese].
21) T. H. Okabe, R. O. Suzuki, T. Oishi, and K. Ono, *Mater. Trans. JIM.*, **32** (5), 485-488 (1991).
22) R. O. Suzuki and S. Fukui, *Mater. Trans.*, **45** (5), 1665-1671 (2004).
23) R. O. Suzuki, M. Yoshida, S. Fukui, and S. Inoue, *Metall. Mater. Trans. B*, submitted.
24) M. Baba, Y. Ono, and R.O. Suzuki, *J. Phys. Chem. Solids*, **66** (2-4), 466-470 (2004).
25) R. O. Suzuki, M. Baba, Y. Ono, and K. Yamamoto, *J. Alloys and Comp.*, **389** (1-2), 310-316 (2005).
26) M. Baba and R. O. Suzuki, *J. Alloys and Comp.*, **392** (1-2), 225-230 (2005).
27) R. O. Suzuki and Y. Matsuoka, *Proc. Joint Intern. Conf. on Sustainable Energy and Environment,* (1-3 Dec., 2004, Hua Hin, Tailand), Vol.1, pp. 63-66. (2004).
28) R. O. Suzuki, K. Tatemoto, and H. Kitagawa, *J. Alloys and Comp.*, **385** (1-2) 173-180 (2004).
29) R. O. Suzuki and H. Kitagawa, *Electrochemistry,* **73** (8), 724-729 (2005).
30) A. Saguchi, K. Asabe, T. Fukuda, W. Takahashi, and R. O. Suzuki, *J. Alloys and Comp.*, (2006) in press.
31) T. H. Okabe, M. Nakamura, T. Oishi, and K. Ono, *Metall. Trans. B*, **24B**, 449-56 (1993).
32) T. H. Okabe, T. Oishi, and K. Ono, *J. Alloys Comp.*, **184**, 43-56 (1992).
33) K. Ono and R.O. Suzuki, *JOM: The Member J. Minerals, Metals. Mater. Soc.*, **54** (2), 59-61 (2002).
34) R. O. Suzuki, K. Teranuma, and K. Ono, *Metall. Mater. Trans. B*, **34B** (6), 287-295 (2003).
35) R. O. Suzuki, *J. Phys. Chem. Solids*, **66** (2-4), 461-465 (2004).
36) G. Z. Chen, D. J. Fray, and T. W. Farthing, *Nature,* **407**, 21 Sept., 361-364 (2000).
37) D. J. Fray, *JOM: The Member J. Minerals, Metals. Mater. Soc.*, **53** (10), 26-31 (2001).
38) G. Z. Chen, D. J. Fray, and T. W. Farthing, *Metall. Mater. Trans. B*, **32B**, 1041-1052 (2001).
39) T. Nohira, K. Yasuda, and Y. Ito, *Nature Materials*, **2**, 397-401 (2003).
40) P. D. Ferro, B. Mishra, D. L. Olson, and W. A. Averill, *Trans. Ind. Inst. Met.*, **51**, 69-77 (1998).
41) N. Asahara, M. Yoshida, Y. Matsuoka, and R. O. Suzuki, *Proc. 14th Intern. Symp. on Molten Salts,* (October 3-8, 2004, Hawaii, USA), The Electrochemical Society, Pennington, NJ, USA, (2004) in press.
42) A. Krishnan, X. G. Lu, and U. B. Pal, *Metal. Mater. Trans. B,* **36B**, 463-473 (2005).