

リチウムニッケル層状酸化物の非化学量論性と磁性

中島 大輔, 中村 龍哉, 山田 義博

大学院電気系工学専攻

Magnetic Property and Non-stoichiometry in Li-Ni Layered Oxides

Daisuke NAKASHIMA, Tatsuya NAKAMURA, Yoshihiro YAMADA

Department of Electrical Engineering and Computer Sciences

Abstract

Lithium-nickel layered oxides were prepared by the solid-state reaction at temperature range of 700-850°C in O₂ atmosphere. The structural refinement with the help of Rietveld analysis showed that the crystal structure of these compounds were identified as α -NaFeO₂ type layered rock-salt, where some extra Ni ions were present in Li-layers. As the Ni content in the Li-layer increased, the lattice parameter a increased and the ratio of c/a decreased. From the magnetic susceptibility measurement, it was found that both the asymptotic Curie temperature and the spontaneous magnetization at low temperature are sensitive to the presence of extra Ni ions in Li-layers. The asymptotic Curie temperature, which was always positive, shifted toward higher temperature with an increase in the non-stoichiometry degree. It was seen that the spontaneous magnetization 4.2K is also enhanced with the non-stoichiometry. Considering these magnetic variation with the non-stoichiometry enabled us to propose the following model; Ni-Ni magnetic coupling within the transition metal layer was weak and ferromagnetic, whereas the inter-layer Ni-Ni coupling is relatively strong and antiferromagnetic. The increase in the asymptotic Curie temperature may be attributed to the development of magnetic correlation from two to three dimension, and the enhancement of the spontaneous magnetization is described by ferromagnetic cluster formation.

Key words : lithium-ion batteries, cathode materials, lithium nickel layered oxide, magnetic property

1. 序論

リチウムイオン二次電池は、高電圧・高エネルギー密度の観点から携帯電話やノートパソコンなどのポータブル・小型電子デバイスの動力源として爆発的に普及した。この電池は正極、負極、セパレータなどの多くのパーツにより構成されており、その基本的な性能は、電極に使用する材料に大きく左右される。すなわち、電極材料の特性が電池システム全体の性能を決定している。なかでも正極材料は、この電池の電圧だけでなく、放電容量・サイクル特性やレート特性などを支配する重要な役割を担っている[1]。

リチウムイオン電池の正極材料は、リチウムを含有した遷移金属酸化物である。現在実用化されている正極材料は LiCoO₂ である。この化合物の結晶構造は Fig.1 に示すような層状岩塩型構造である。層状岩塩型構造とは、酸素イオンの立方最密充填の積み重なりの層間に、Li⁺イオンのみを含んだ層(3a サイト)と遷移金属イオンである Co³⁺のみを含んだ層(3b サイト)が交互に挿入されたものである。このため、二次元的な Li⁺イオンの拡散経路が存在し、大きな拡散係数をもたらしている。しかしながら、この化合物中の Co は稀少金属でコストが高く、毒性が強い金属であることから、これに替わる正極材料の研究が盛んに行われている。この代替材料としては、Co より安価な Ni, Mn を用いたリチウムとの複合酸化物などがある[2-12]。

単純に Co³⁺を Ni³⁺で置き換えた LiNiO₂ は、LiCoO₂ に比べ充放電の平均電圧は低いも

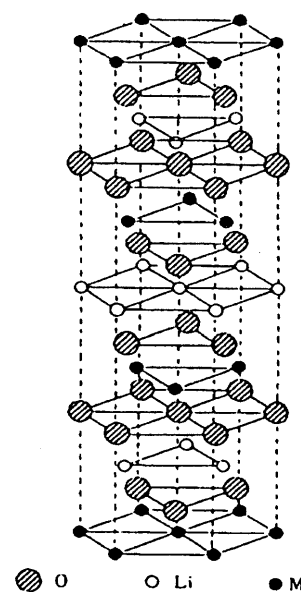


Fig. 1 Layered rock-salt structure

の、充放電容量は LiCoO_2 の約 1.3 倍と大きい。ところが、 Ni^{2+} は Co^{3+} に比べて還元されやすく、合成時の高温下でリチウム塩が揮発、リチウム欠損が生じると、この化合物は容易に非化学量論組成となってしまう。この非化学量論化合物は、 LiNiO_2 と NiO を端組成とする $[\text{Li}^{1-x}\text{Ni}^{2+x}]_{3a}[\text{Ni}^{2+x}\text{Ni}^{3+1-x}]_{3b}[\text{O}^{2-}]_6$ であらわされ、 Li^+ イオンと同程度のイオン半径をもつ Ni^{2+} が Li^+ イオン層(3a サイト)と遷移金属イオン層(3b サイト)の両方に存在する[13]。3a サイトに Ni^{2+} が存在する領域は、局所的に岩塩型構造の NiO とみなすことができる(岩塩ドメインと呼ばれる)。この岩塩ドメインはそれ自身が電気化学的に不活性であるだけでなく、 Li^+ イオン層内の Li^+ イオンの拡散を阻害するため、容量やサイクル特性の著しい低下を引き起こすことが知られている[14]。このように、リチウムニッケル層状酸化物においては、その非化学量論性が電気化学特性に大きく反映される。

一般的に、これら電極材料の研究においては、OCV 測定、サイクリックボルタモグラム、定電流充放電測定などの電気化学的手法が用いられている。ところが、これらの電気化学測定には、正極材料だけでなく負極、電解液などを用いた電気化学セルを作製する必要がある。また、これらの電気化学的手法は、セル全体の電気化学特性を評価する方法であり、電極材料のみの特性を直接観測するものではない。測定系の構成が複雑であり、電池作製の良し悪しにより結果が大きく変動するなどの問題点を含んでいる。そこで、より簡便な方法で電極材料を評価することが出来れば、より迅速に電極材料の研究・開発を行うことが可能となることが期待できる。 Li^+ イオンを含有した遷移金属酸化物は、通常より高い価数の遷移金属イオンを含んでいることが多く、この遷移金属イオンの電子状態が試料の作製条件によって変化、非化学量論性の原因となっている。これら化合物中の遷移金属イオンの電子状態は磁性に影響を与えると考えられる。このような観点から、リチウムニッケル層状酸化物の磁性に着目し、磁性と非化学量論性の関係について研究した。その結果、磁気的性質の変化を化合物の非化学量論性を捉えるプローブとして用いることが有効なものであることが示唆された。

2. 試料作製 および 実験方法

リチウムニッケル層状酸化物は固相反応法を用いて作製した。水酸化ニッケル二水和物 ($\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) を空气中 350°C で 5 時間熱分解することで過酸化ニッケル (Ni_2O_3) 粉末を作製した。次いで、この過酸化ニッケルと水酸化リチウム一水和物 ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) を所定量秤量し、自動乳鉢を用いて十分に混合した。得られた混合粉末を圧密成形し酸素気流中 $700^\circ\text{C} \sim 850^\circ\text{C}$ の温度範囲で 10 時間焼成後、炉冷することで試料を調製した。本研究では、化学量論組成から僅かに外れた化合物の構造と磁性に注目しているので、非化学量論性 X (ここで X は、 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ で定義する) が 0.00 から 0.06 までの範囲にある試料を調製した。

粉末 X 線回折 (Rigaku X-RAY DIFRACTOMETER RINT-1500, Cu-K α , 管電圧 40kV, 管電流 200mA) を用いて、作製した試料の結晶構造の同定を行い、さらに粉末 X 線回折パターンのリートベルト解析を用いて、格子定数およびイオン配列の精密化を行った。磁気天秤(最大印加磁界 10kOe)を用いて 4.2~300K の温度範囲で磁化測定を行った。200K 以上の高温領域での磁化率-温度曲線に Curie-Weiss の法則を適用し、漸近キュリー温度 Θ_f を算出した。また、アロットプロットを用いて 4.2K における自発磁化を調べ、Ni 一原子あたりの自発磁化 M を算出した。

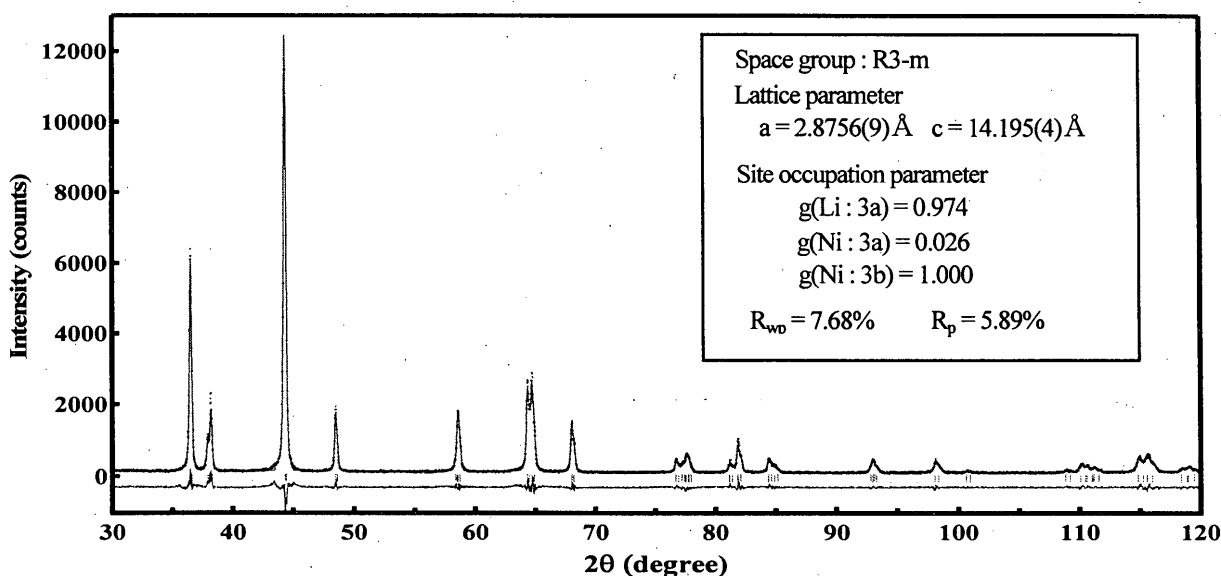


Fig. 2 Rietveld refinement of the powder X-ray pattern of Li-Ni layered oxide

3. 実験結果と考察

3.1. 粉末X線回折による構造解析

得られたLi-Ni層状酸化物の典型的な粉末X線回折パターンをFig.2に示す。この回折パターンはASTM(PDF#09-0063)に記載されているLiNiO₂の粉末回折パターンと一致しており、 α -NaFeO₂型の六方晶層状岩塩構造(空間群:R3-m)に基づいて指数付けすることができた。また、これら六方晶層状岩塩構造以外の不純物に帰属されるピークが確認されないことから、含まれている不純物はX線回折の検出感度以下である。これらの事実から、不純物の存在が試料の構造及び磁性に与える影響は極めて少ないと考えられる。この粉末X線回折パターンのRietveld解析を用いて、各試料の格子定数及びイオン配置の精密化を行った。はじめに、 α -NaFeO₂構造中の3aサイト(0,0,0)にLi⁺イオン及びNi²⁺イオン、3bサイト(0,0,0.5)にもLi⁺イオンとNi²⁺イオンが存在すると仮定して解析を行ったところ、3bサイトのLi⁺イオンの占有率がいずれも負の値を示した。そこで、Li⁺イオンは3aサイトにのみ存在し、3bサイトはNi²⁺イオンのみに占有されているモデルを用いて、3aサイトのNi²⁺イオンの占有率をパラメータとして解析を行った。ここで、3aサイトのNi²⁺イオンの占有率が非化学量論性Xに対応していることになる。Li⁺イオンのX線散乱能が小さいため、このようにX線回折のRietveld解析から非化学量論性Xを算出することには、以下のような問題がある。Li⁺イオン、Ni²⁺イオンの散乱能を考慮して中性子線回折パターンを用いたRietveld解析も行われており、その結果、X線回折のRietveld解析から求めた非化学量論性Xは、中性子線回折から求めた非化学量論性Xに比べてわずかに小さく見積もられることが知られている[15]。しかしながら、この両者はほぼ一対一に対応していることから、ここでは粉末X線回折により求めた非化学量論性Xを用いることにする。

Fig.3に非化学量論性Xと格子定数a、Fig.4に非化学量論性Xと格子定数aと格子定数cの比c/aの関係を示す。格子定数aは、非化学量論性Xが増大するに従って大きくなることからわかる。この変化は、イオン半径の違いを反映している。3aサイトにはLi⁺イオンとNi²⁺イオンが存在し、これらのイオン半径はそれぞれ0.72Åと0.69Åとほぼ同じである。一方、3bサイトにはNi²⁺イオンとNi³⁺イオンが存在する。Ni²⁺イオンの量は、電荷補償のため3aサイトに存在するNi²⁺イオンと同じである。これらのイオン半径は、 $r(\text{Ni}^{2+})=0.69\text{\AA}$ 、 $r(\text{Ni}^{3+})=0.56\text{\AA}$ であることから、非化学量論性Xが増大するとNiO₆八面体が大きくなり、そのため格子定数aが大きくなると考えられる。同じように考えると非化学量論性Xが増大すると格子定数cも大きくなると考えられる。ところが、これらの格子定数の比c/aは、Fig.4から非化学量論性Xが増大するにしたがって減少することがわかった。この比c/aは、岩塩構造の対称性を示す指標となっており、4.899を境にこれより大きければ六方晶、逆にこれより小さければ立方晶となる。いずれの試料の値も4.899より大きく対称性は六方晶であるが、非化学量論性が大きくなるに従って小さくなることから、3aサイトにNi²⁺イオンが導入されることによって、3aサイトと3bサイトのイオン配列の規則性が低下し、ランダムなイオン配列を持つ立方晶に近づくことに対応している。

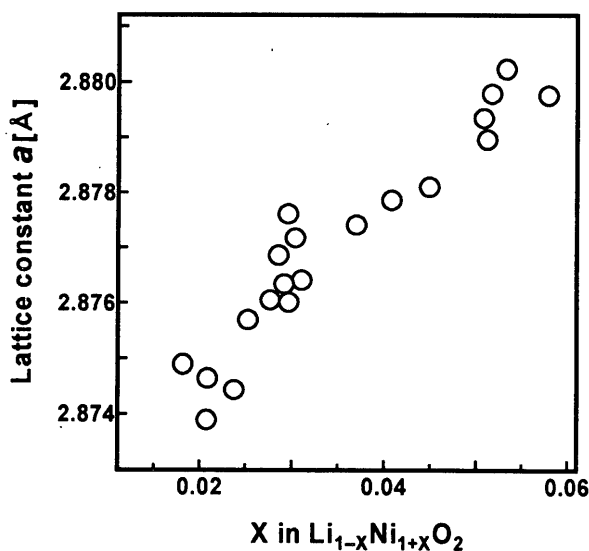


Fig. 3 The lattice constant a versus non-stoichiometric degree

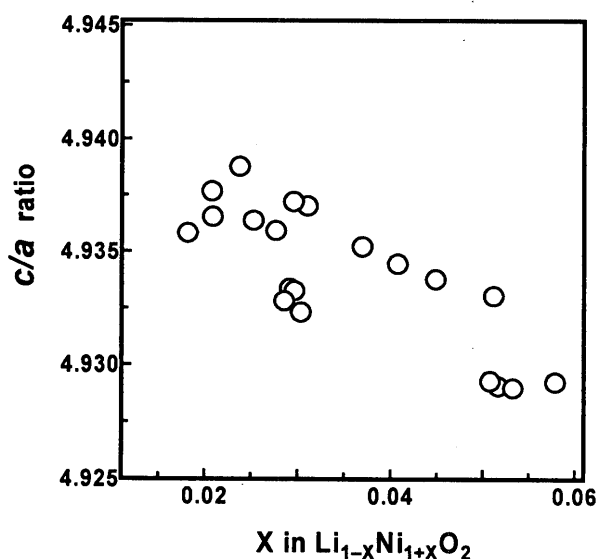


Fig. 4 The ratio of c/a versus non-stoichiometric degree

3.2. 低温磁性

200K以上の磁化率-温度曲線に Curie-Weiss の法則を適用し漸近キュリー温度 Θ_f を算出した。非化学量論性Xに対する漸近キュリー温度 Θ_f の変化を Fig.5 に示す。いずれの試料においても漸近キュリー温度 Θ_f は正の値を示しており、Ni イオンの磁気モーメント間の結合は、強磁性が支配的であることがわかった。また、非化学量論性Xが増大するにしたがって、漸近キュリー温度 Θ_f はほぼ直線的に増加することが認められた。さらに、4.2 KにおけるNi 一原子当りの自発磁化Mと非化学量論性Xの関係を Fig.6 に示す。いずれの試料においても自発磁化Mが存在しており、低温で強磁性体もしくはフェリ磁性体となっていることがわかった。この自発磁化Mの大きさは、非化学量論性Xと共に増加した。

化学量論組成の酸化物 LiNiO_2 においては、 Ni^{3+} イオンは 3b サイトのみに存在しており、その部分格子は二次元三角格子を形成している。この 3b サイトに存在している Ni^{3+} イオンは、低スピン状態($S=1/2$)にあり、個々の Ni^{3+} イオンの磁気モーメントは c 面内の隣接する 6 つの Ni^{3+} イオンの磁気モーメントと酸素を介して約 90° の角度で結合している。このため、c 面内での $\text{Ni}^{3+}(3b)\text{-Ni}^{3+}(3b)$ の超交換相互作用は比較的弱いものである。この超交換相互作用は Kanamori-Goodenough の法則から反強磁性であると推察される[16, 17]。異なる c 面間の Ni^{3+} イオンの磁気モーメントの交換相互作用は、その間に 1 枚の Li^+ イオン層(3a)と 2 枚の酸素イオン層(6c)が存在するため十分に小さいものと考えられる。以上から、化学量論組成の LiNiO_2 は、二次元三角格子の反強磁性体であり、非常に大きなスピンフラストレーションを内包した系であると考えられている。このため、低温で非常に興味のある磁性を有することが示されている[18-25]。磁化率測定から 210K 以下の低温でフェリ磁性らしき現象が見られるにもかかわらず、中性子回折の結果からは 1.3K の低温までの長距離の反強磁性秩序が見られないという報告もあれば[18]、磁化率の測定から $T_c=65\text{K}$ の非常に弱い二次元の強磁性体であるという報告もある[19]。また、240K 以下の低温で磁化率が Curie-Weiss 則からはずれ、40K 付近から急激に大きくなり、この温度以下では磁化の緩和時間が異常に長くなり、しかし、磁気エントロピーは低温まで緩やかに減少し、40K 以下の温度では長距離の磁気秩序はなくスピン凍結が起きていると解釈しているグループもある[20]。彼らはまた Ni^{3+} イオンの一部を非磁性イオンである Co^{3+} イオンで置換してスピンフラストレーションを制御すると、高温でのスピン相関は強くなり、低温でのスピン凍結は抑制されるとも報告している[21]。これほどまでに意見が食い違う理由は、この LiNiO_2 なる化合物の非化学量論性に起因している。Fig.5 から、漸近キュリー温度は非化学量論性Xにほぼ比例していることがわかり、このグラフを $X=0$ に外挿したときの漸近キュリー温度 Θ_f はわずかに正の値を示すことがわかった。これらの事実から、 $\text{Ni}^{3+}(3b)\text{-Ni}^{3+}(3b)$ の超交換相互作用は反強磁性ではなく弱い強磁性ではないかと考えられる。

次に、この LiNiO_2 化合物に非化学量論性が導入されると、3a サイトに Ni^{2+} が置換され、電荷のバランスを考えるとこの Li 層(3a)に隣接する Ni 層 (3b) にもう 1 つ Ni^{2+} が挿入される[25]。この 3a サイトに存在する Ni^{2+} イオンの磁気モーメントは、隣接する Ni 層(3b)内の 5 つの Ni^{2+} イオンと 1 つの Ni^{2+} イオンの磁気モーメントと交換相互作用を有する。これらの $\text{Ni}^{2+}(3a)\text{-Ni}^{2+}(3b)$ 及び $\text{Ni}^{2+}(3a)\text{-Ni}^{2+}(3b)$ の酸素イオンを介した結合角度は、 $\text{Ni}^{3+}(3b)\text{-Ni}^{3+}(3b)$ のそれよりも 180° に近いため、強い交換相互作用をもたらす

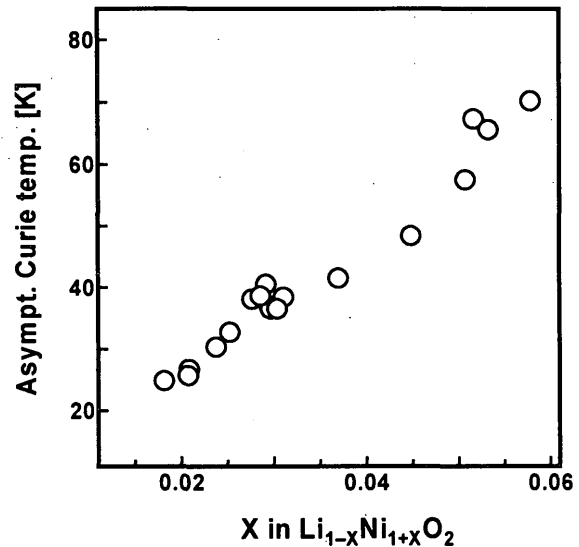


Fig. 5 Asymptotic Curie temperature versus non-stoichiometric degree

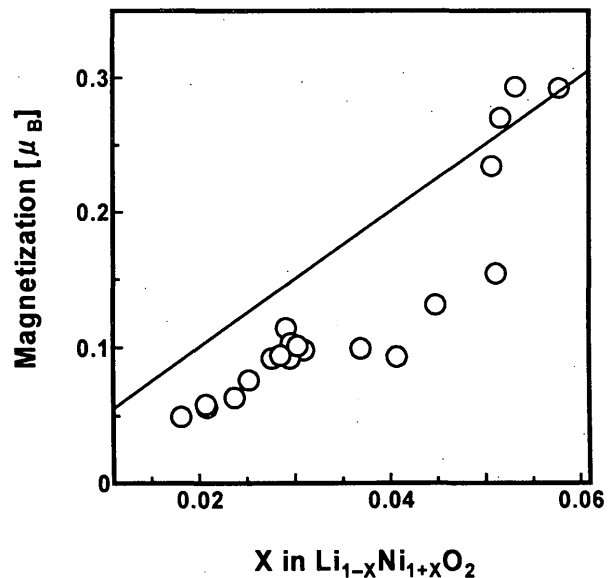


Fig. 6 Magnetization per Ni atom at 4.2K versus non-stoichiometric degree

ことが期待される。さらに、Fig.5 で非化学量論性 X が增大すると漸近キュリー温度 θ_f は正の方向にシフトしていることから、これらの $Ni^{2+}(3a)-Ni^{3+}(3b)$ 及び $Ni^{2+}(3a)-Ni^{2+}(3b)$ の交換相互作用によって、異なる c 面の Ni イオンの磁気モーメント間に強磁性結合が発生したことがわかる。 $Ni^{2+}(3a)-Ni^{3+}(3b)$ の交換相互作用は、その構造の類似性から立方晶岩塩 NiO のものとはほぼ同じであると考えられ、反強磁性結合である。ゆえに、 $Ni^{2+}(3a)-Ni^{3+}(3b)$ の交換相互作用が強磁性結合であり、そのことが異なる c 面の Ni イオンの磁気モーメント間に強磁性結合をもたらした主要因であると考えられることができる。

これら種々の Ni イオンの磁気モーメント間の交換相互作用を考慮すると、3a サイトにある Ni^{2+} イオンの周囲には Fig. 7 に示すようなクラスターが発生すると考えられる。 $Ni^{2+}(3a)$ の磁気モーメントの向きが上向きであるとすると、これに隣接する5つの $Ni^{3+}(3b)$ の磁気モーメントの向きは上向き、隣接する $Ni^{2+}(3b)$ の磁気モーメントの向きは下向きとなる。 Ni^{2+} 及び Ni^{3+} の磁気モーメントはそれぞれ $2\mu_B$ と $1\mu_B$ であることから、上記のクラ

スター当たりの磁気モーメントは $5\mu_B$ である。フェリ磁性クラスターの密度は、 $Ni^{2+}(3a)$ イオンの数密度に比例しており、すなわち化合物の非化学量論性を示す指標 X に比例する。よってこの化合物の一分子当たりの自発磁化は $5X\mu_B$ となり、 Ni 一原子当たりの自発磁化 M は $5X/(1+X)\mu_B$ で表わされる。このようにして計算した Ni 一原子当たりの自発磁化 M を Fig.6 に実線で示した。このグラフから、この化合物の非化学量論性と自発磁化の関係は上述のフェリ磁性クラスターモデルを用いて定性的に理解することができる。非化学量論性 $X=0.05$ 以下の試料の自発磁化の値が、計算値より下方にずれている理由としては、漸近キュリー温度と非化学量論性との関係からわかるように、これらの化合物の磁気転移温度が低く、そのため 4.2K においても磁気モーメントの熱振動の影響が無視できないことにあるものと考えられる。フェリ磁性クラスターモデルで計算される自発磁化には、磁気モーメントの熱振動による影響を考慮していないため、磁気転移温度が低い化合物ほど磁気モーメントの熱振動の影響を考慮しなくてはならない。このように定量的な議論まではできないが、フェリ磁性クラスターモデルによって自発磁化の変化の様子を定性的に理解することができた。

4. まとめ

リチウムニッケル層状酸化物を固相反応法によって作製し、粉末X線回折の Rietveld 解析と磁気天秤を用いた磁化測定から、この化合物の非化学量論性と磁性の関係について研究した。非化学量論性が増加すると格子定数は大きくなり、一方、格子定数の比 c/a は減少した。これは、六方晶層状岩塩構造の対称性の変化と対応している。非化学量論性が増加するにしたがって、漸近キュリー温度の絶対値は増加し、4.2Kでの自発磁化も増加した。これらの変化は、3a サイトに存在する Ni^{2+} イオンを経由した三次元的な磁気結合のネットワークが形成されること、3a サイトと 3b サイトに存在する Ni イオンの磁気モーメント間 $Ni^{2+}(3a)-Ni^{3+}(3b)$ に比較的強い強磁性結合が存在すること、この強い強磁性結合のため局所的なフェリ磁性クラスターが形成されることが原因であると考えられる。

本研究で用いた試料は、いずれも 3a サイトの Ni イオンの占有率が 2%以上と非化学量論性が比較的大きい化合物であった。より化学量論組成に近い化合物を得ることができなかったため、理想的な $LiNiO_2$ の漸近キュリー温度が正負のいずれであるか、すなわち、3b サイト内の Ni イオンの磁気モーメント間の結合 $Ni^{3+}(3b)-Ni^{3+}(3b)$ が強磁性・反強磁性のどちらであるかを明確にするまでにはいたらなかった。しかしながら、この化合物において 3b サイト内の Ni イオンの磁気モーメント間 $Ni^{3+}(3b)-Ni^{3+}(3b)$ の交換相互作用は非常に弱く、その漸近キュリー温度はほぼ零と予想される。以上のことから、この化合物の磁性においては $Ni^{2+}(3a)-Ni^{3+}(3b)$ の強磁性結合の寄与が大きく、非化学量論性が磁性に大きく反映されることが明らかとなった。

謝辞

本研究における試料の作製・評価等だけでなく、リチウムイオン電池正極材料に関して常日頃から多大な助言をいただいている独立行政法人産業技術総合研究所関西センター界面イオニクス研究室の田淵光春先生に感謝の意を表す。

参考文献

- [1] 芳尾真幸, 小沢昭弥: リチウムイオン二次電池, 日刊工業新聞社, pp. 1-57 (2001).

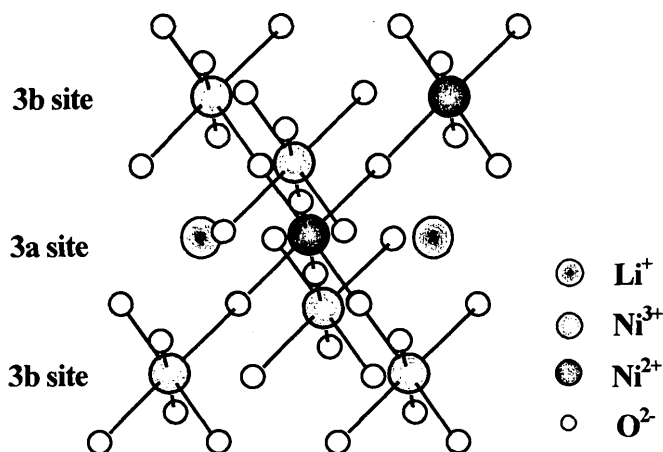


Fig. 7 Ferri-magnetic cluster model around $Ni^{2+}(3a)$

- [2] A. Hirano, R. Kanno, Y. Kawamoto, Y. Takeda, K. Yamamura, M. Takano, K. Ohyama, M. Ohashi and Y. Yamaguchi : *Solid State Ionics*, **78**, pp. 123-131 (1995).
- [3] R. Stoyanova, E. Zhecheva, R. Alcantara, J. L. Tirado, G. Bromiley, F. Bromiley and T. Boffa Ballaran : *Solid State Ionics*, **161**, pp. 197-204 (2003).
- [4] A. Hirano, K. Kanie, T. Ichikawa, N. Imanishi, Y. Takeda, R. Kanno, T. Kamiyama and F. Izumi : *Solid State Ionics*, **152-153**, pp. 207-216 (2002).
- [5] K. Hitoshi, T. Oka, T. Tojo, T. Atake, A. Hirano and R. Kanno : *Solid State Ionics*, **152-153**, pp. 195-198 (2002).
- [6] C. H. Chen, J. Liu, M. E. Stoll, G. Henriksen, D. R. Vissers and K. Amine : *J. Power Sources*, **128**, pp. 278-285 (2004).
- [7] M. Wang and A. Navrotsky : *Solid State Ionics*, **166**, pp. 167-173 (2004).
- [8] M. Guilnard, L. Croguennec and C. Delmas : *J. Electrochem. Soc.*, **150**, pp. 1287-1293 (2003).
- [9] Y. Makimura and T. Ohzuku : *J. Power Sources*, **119-121**, pp. 156-160 (2003).
- [10] Y. J. Park, M. G. Kim, Y. S. Hong, X. Wu, K. S. Ryu and S. H. Chang : *Solid State Commun.*, **127**, pp. 509-514 (2003).
- [11] N. Yabuuchi and T. Ohzuku : *J. Power Sources*, **119-121**, pp. 171-174 (2003).
- [12] I. Belharouak, Y. K. Sun, J. Liu and K. Amine : *J. Power Sources*, **123**, pp. 247-252 (2003).
- [13] I. Pichering, J. T. Lewandowski, A. Jacobson and J. Goldstone : *Solid State Ionics*, **53-56**, pp. 405-412 (1992).
- [14] H. Arai, S. Okada, H. Ohtsuka, M. Ichimura and J. Yamaki : *Solid State Ionics*, **80**, pp. 261-269 (1995).
- [15] R. K. B. Gover, R. Kannno, B. J. Mitchell, M. Yonemura and Y. Kawamoto : *J. Electrochem. Soc.*, **147**, pp. 4045-4051 (2000).
- [16] 金森順次郎 : *新物理学シリーズ 磁性*, 培風館, pp. 47-59 (1969).
- [17] 近角, 太田, 安達, 津屋, 石川編 : *磁性体ハンドブック*, 朝倉書店, pp. 59-65 (1984).
- [18] K. Hirakawa, H. Kadowaki and K. Ubukoshi : *J. Phys. Soc. Jpn.*, **54**, pp. 3526-3536 (1985).
- [19] J. P. Kemp, P. A. Cox and J. W. Hodby : *J. Phys.*, **2**, pp. 6699-6704 (1990).
- [20] K. Hirota, Y. Nakazawa and M. Ishikawa : *J. Phys. Condens. Matter*, **3**, pp. 4721-4730 (1991).
- [21] K. Hirota, H. Yoshizawa and M. Ishikawa : *J. Phys.*, **4**, pp. 6291-6302 (1992).
- [22] J. N. Reimer, J. R. Dahn, J. E. Greedan, C. V. Stager, G. Liu, I. Davidson and U. von Sacken : *J. Solid State Chem.*, **102**, pp. 542-552 (1993).
- [23] A. Hirano, R. Kanno, Y. Kawamoto, Y. Takeda, K. Yamamura, M. Takano, K. Ohyama, M. Ohashi and Y. Yamaguchi : *Solid State Ionics*, **78**, pp. 123-131 (1995).
- [24] F. Gendron, S. C. Garcia, E. Popova, S. Zilkiewics, F. Soulette and C. Julien : *Solid State Ionics*, **157**, pp. 125-132 (2003).
- [25] K. Yamamura, M. Takano, A. Hirano and R. Kanno : *J. Solid State Chem.*, **127**, pp. 109-118 (1996).