

УДК 541.18.053+546.714.31+661.834

Использование механической активации при создании перезаряжаемых литиевых аккумуляторов

Н. В. КОСОВА¹, Е. Т. ДЕВЯТКИНА¹, В. Ф. АНУФРИЕНКО², Н. Т. ВАСЕНИН¹, С. В. ВОСЕЛЬ³, Т. В. ЛАРИНА²¹Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск 630128 (Россия)

E-mail: kosova@solid.nsk.su

²Институт катализа имени Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН, проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)³Институт минералогии и петрографии Сибирского отделения РАН, проспект Академика Коптюга, 3, Новосибирск 630090 (Россия)

Аннотация

Механическая активация (МА) в высокоэнергетических планетарных активаторах использована для приготовления дисперсных и разупорядоченных катодных (LiMn_2O_4 , LiCoO_2 и $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$) и анодных ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) материалов, а также твердых оксидных электролитов ($\text{La}_{0.67-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$) для перезаряжаемых литиевых аккумуляторов. Исследовано влияние различных факторов, включая механические и структурные свойства исходных реагентов, степень окисления ионов переходных металлов и др., на процесс механохимического синтеза. Особенности кристаллической и электронной структуры синтезированных соединений изучены различными методами в сравнении с материалами, полученными традиционным керамическим методом.

ВВЕДЕНИЕ

Долговечные, безопасные, дешевые и надежные аккумуляторы крайне необходимы в настоящее время для удовлетворения насущных потребностей современного общества в разнообразных портативных электронных устройствах и электромобилях. Перезаряжаемые литий-ионные аккумуляторы, основанные на комбинации анода из металлического лития или литированного углерода и катода, способного к обратимой интеркаляции лития (например, оксиды лития и переходных металлов), быстро заменяют более громоздкие и менее энергоемкие никель-кадмиевые и никель-металл-гидридные аккумуляторы в сотовых телефонах и переносных компьютерах. Они также являются претендентами на аккумуляторы для электромобилей.

Будучи внедренными в промышленное производство, литий-ионные аккумуляторы до сих пор являются предметом интенсивного

изучения, направленного на улучшение их электрохимических характеристик. Электрохимическое поведение оксидов лития и переходных металлов сильно зависит от метода синтеза. В последние годы большое внимание уделяется приготовлению этих соединений с необычным упорядочением (структурным, магнитным, зарядовым) и электронным состоянием ионов переходных металлов. Ожидается, что структура таких соединений будет более стабильна к процессам интеркаляции-деинтеркаляции ионов лития при разряде-заряде, благодаря предотвращению появления новых фаз с более эффективной электронной структурой, что приводит к разрушению электродного материала и ухудшению циклируемости. Причина положительного влияния разупорядочения оксидов лития и переходных металлов на их электрохимические свойства состоит в большей устойчивости дефектных структур к процессу интеркаляции-деинтеркаляции ионов лития. С дру-

гой стороны, важно также уменьшение размеров частиц, поскольку высокая удельная поверхность способствует протеканию гетерогенной реакции интеркаляции-деинтеркаляции в кинетическом режиме, что позволяет использовать такой материал в ячейках с большими скоростями разряда.

Механическая активация (МА) является одним из способов приготовления материалов в высокодисперсном состоянии и с разупорядоченной структурой. В данной работе приведены результаты исследования механохимического синтеза некоторых катодных (LiMn_2O_4 , LiCoO_2 , $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ и др.), анодных ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) материалов и твердых оксидных электролитов ($\text{La}_{0.67-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$). Приведены некоторые особенности их кристаллической и электронной структуры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

МА осуществляли в планетарном активаторе АГО-2 со стальными барабанами и шарами (8 мм, 660 об/мин) и водяным охлаждением.

Фазовый состав, кристаллическую и электронную структуру приготовленных соединений изучали методами порошковой дифрактометрии (ДРОН-3, CuK_α -излучение), ИК-спектроскопии (Specord-75, таблетки с CsI), ЭПР-спектроскопии (Bruker ЭПР-спектрометр, $l = 3$ см, 77–293 К) и электронной спектроскопии диффузного отражения (ЭСДО) (спектрометр Shimadzu, 11 000–55 000 cm^{-1}).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Некоторые аспекты механизма реакций механохимического синтеза оксидов лития и переходных металлов

Осуществление реакций механохимического синтеза оксидов лития и переходных металлов связано как с термодинамическими, так и с кинетическими аспектами. Показано, что реализуются только термодинамически разрешенные реакции, у которых $\Delta G < 0$. В то же время кинетика реакций определяется структурными и механическими свойствами исходных реагентов, окислительно-восста-

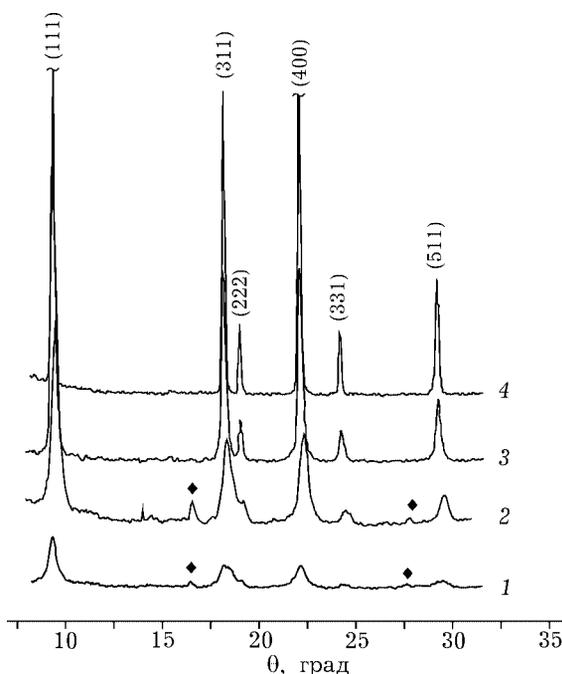


Рис. 1. Дифрактограммы смеси $\text{LiOH}+\text{MnO}_2$, активированной в течение 10 мин (1) и нагретой при различных температурах (2–4). * – Mn_2O_3 . Проиндексированные рефлексы относятся к фазе LiMn_2O_4 . Т, °С: 450 (2), 600 (3), 800 (4).

новительными процессами, условиями проведения МА и т. п. [1, 2].

Так, при получении LiMn_2O_4 механохимический синтез осуществляли из различных соединений лития (Li_2CO_3 и LiOH) и оксидов марганца с разными степенями окисления ионов марганца (MnO_2 , Mn_2O_3 , MnO). После 10 мин МА смесей с MnO_2 на дифрактограммах наблюдали рефлексы LiMn_2O_4 , уширение которых связано с остаточными напряжениями (рис. 1). Напротив, в смесях с Mn_2O_3 и MnO заметного взаимодействия при тех же условиях не наблюдалось. Следует отметить, что традиционный керамический метод синтеза LiMn_2O_4 включает многостадийное нагревание исходной смеси при 800–850 °С в течение десятков часов с промежуточным перетиранием.

Ускорению твердофазной реакции при МА способствует образование молекулярно-плотных механокомпозитов [3]. Было показано, что в зависимости от структурных и механических свойств литиевых реагентов реализуются два вида механокомпозитов. При использовании пластичного LiOH со слоистой структурой происходит быстрая аморфизация это-

го соединения, сопровождающаяся покрытием им поверхности более твердых частиц оксида марганца. При этом адгезионные силы на контакте частиц LiOH и MnO₂ превосходят когезионные силы внутри частиц MnO₂. Тонкая пленка аморфного LiOH действует как поверхностно-активное вещество, ускоряя процесс диспергирования частиц MnO₂. Плотный контакт между реагентами приводит к формированию большого числа зародышей новой фазы продукта. Многочисленное зародышеобразование способствует формированию конечного продукта в высокодисперсном состоянии. В случае менее пластичного Li₂CO₃, обладающего ионной структурой, наблюдается хрупкое измельчение обоих компонентов. В ходе последующего нагревания происходит рост зародышей новой фазы продукта. Чем больше число зародышей, тем выше должна быть дисперсность конечного кристаллического продукта. Действительно, удельная поверхность образцов LiMn₂O₄, приготовленных из смеси с LiOH, выше, чем образцов, приготовленных из смеси с Li₂CO₃, и достигает ~ 50 м²/г (рис. 2, а).

LiCoO₂ синтезировали путем МА смеси гидроксидов лития и кобальта (LiOH, Co(OH)₂ или CoOOH). Согласно [4], гидроксиды являются более реакционноспособными в механохимических реакциях синтеза благодаря участию их гидроксидных групп в процессах переноса протонов и электронов и образовании новых связей. Такой тип кислотно-основных реакций был назван “мягким механохимическим синтезом” [4]. В смесях с LiOH гидроксиды кобальта проявляют свои амфотерные свойства. Повышенная реакционная способность этих соединений при синтезе LiCoO₂ в сравнении с Co₃O₄ связана также со схожестью их структур и более высокой удельной поверхностью. Было показано, что в ходе МА данных смесей при выбранных условиях наблюдается только начало образования фазы LiCoO₂. При этом более интенсивно процесс протекает в смеси с CoOOH, так как в данном случае ионы Co³⁺ не меняют степени окисления, следовательно, отсутствуют окислительно-восстановительные процессы. Напротив, в случае Co(OH)₂ синтез сопровождается окислением ионов Co²⁺. Для этого необходим свободный кислород:

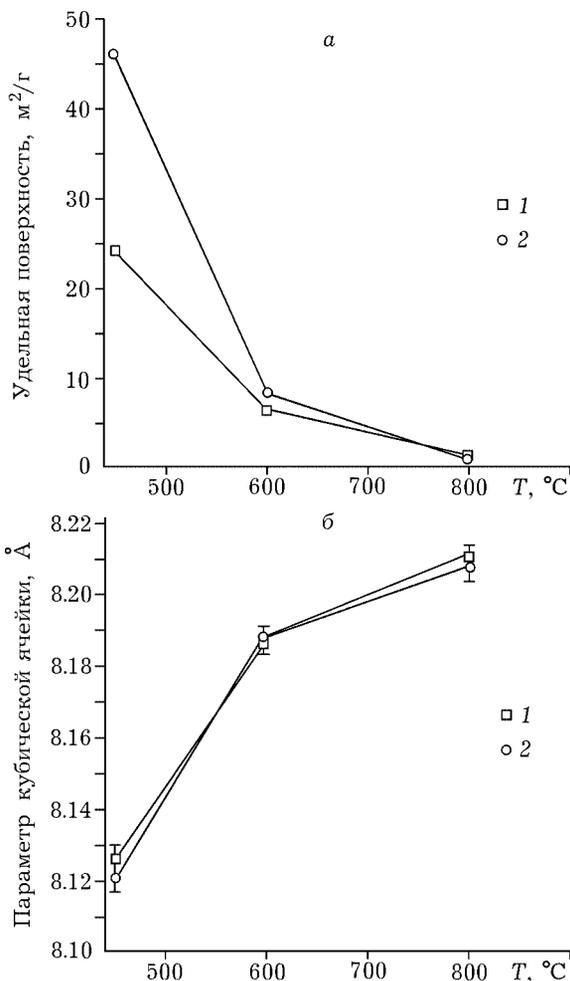
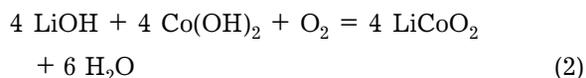


Рис. 2. Изменение удельной поверхности (а) и параметра ячейки (б) LiMn₂O₄, приготовленного из смеси LiOH+MnO₂, в зависимости от температуры нагревания. Время МА, мин: 1 (1), 10 (2).



Было показано, что основная причина невысокого выхода продукта состоит в нестабильности LiCoO₂ при МА [5]. Однофазный высокотемпературный (НТ) LiCoO₂ образуется в результате последующей термической обработки активированной смеси при 400 °С в течение 4 ч. При нагревании неактивированной смеси реакция в данных условиях не доходит до конца, а образующийся LiCoO₂ находится в низкотемпературной модификации (рис. 3).

Механохимический синтез Li_{1+x}V₃O₈ легко реализуется в смеси V₂O₅ и LiOH, имеющих слоистую структуру [6]. Под действием сдвигового напряжения в активаторе слоистые

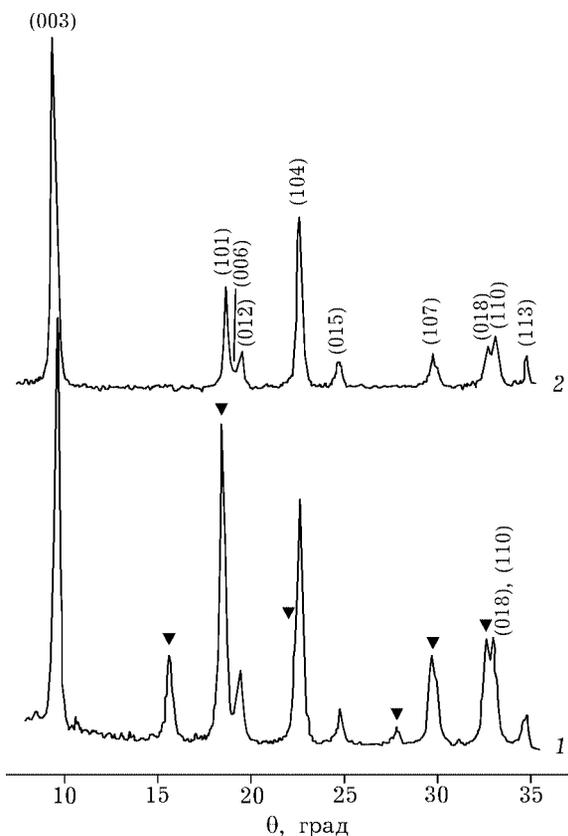


Рис. 3. Дифрактограммы LiCoO_2 , полученного нагреванием при 400 °С исходной (1) и активированной (2) смеси $\text{LiOH} + \text{Co}(\text{OH})_2$. ▼ – Co_3O_4 . Проиндексированные рефлексы относятся к фазе НТ- LiCoO_2 .

соединения подвергаются фрагментации вдоль слоев, что приводит к легкому послойному смешению реагентов в результате пластических деформаций. В этом случае роль диффузии ионов лития в реакции твердофазного синтеза становится несущественной, что позволяет осуществлять процесс при комнатной температуре. Отметим, что интенсификация взаимодействия в неактивированных смесях наступает только после плавления соединений лития.

Механически активированный $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ характеризуется слабой кристалличностью, присутствием микронапряжений и высокой удельной поверхностью ($>10 \text{ м}^2/\text{г}$). По данным ИК-спектроскопии эти образцы содержат остаточные молекулы H_2O и CO_2 , которые, находясь в межслоевом пространстве, увеличивают его, тем самым способствуя процессу диффузии ионов лития при интеркаляции. Данные примеси могут быть легко удалены при нагревании до 100–400 °С.

Особенности кристаллической структуры и электронного состояния ионов в синтезированных образцах

Поскольку механохимический синтез указанных соединений осуществляется в неравновесных условиях, синтезированные оксиды лития и переходных металлов имеют некоторые особенности кристаллической структуры и электронного состояния ионов. Часть из них сохраняется в образцах даже после их термической обработки.

Механохимически синтезированные образцы LiMn_2O_4 характеризуются очень низким значением параметра ячейки a (8.13 Å вместо 8.24 Å для керамического LiMn_2O_4), который увеличивается в результате последующего нагревания (см. рис. 2, б) [1, 2]. Это указывает, во-первых, на повышенное содержание ионов Mn^{4+} , поскольку радиус ионов Mn^{4+} меньше, чем у ионов Mn^{3+} . Кроме того, ионы Mn^{4+} более устойчивы при невысоких температурах. Во-вторых, низкое значение параметра ячейки шпинели может быть вызвано присутствием заметного разупорядочения в катионных подрешетках: катионных вакансий и катионного смешения. Первый вид разупорядочения был подтвержден термогравиметрическим анализом: необратимое выделение избытка кислорода при нагревании свидетельствует о наличии катионных вакансий [2]. С другой стороны, появление новой полосы поглощения при 270 см^{-1} на ИК-спектрах и асимметрической линии в ^7Li ЯМР-спектрах активированной шпинели указывает на образование смешанных шпинелей (часть ионов лития занимает октаэдрические позиции 16 d) [2].

Рассчитанные параметры ячейки образцов LiCoO_2 , полученных путем предварительной МА и последующей термической обработки при 400, 600 и 800 °С, наряду со значением $c/a = 4.99$ и наличием расщепления рефлексов 006 и 012, 018 и 110, указывают на образование однофазного НТ- LiCoO_2 [5]. По данным ЭСДО, основным электронным состоянием ионов кобальта в приготовленных образцах является низкоспиновое $[\text{Co}^{3+}]_{\text{Oh}}$ ($28\,000 \text{ см}^{-1}$) (рис. 4). Однако на спектрах первых двух образцов присутствуют дополнительные полосы поглощения с максимумами при $18\,000$ – $22\,000$ и $15\,000$ – $17\,000 \text{ см}^{-1}$, соответствующие

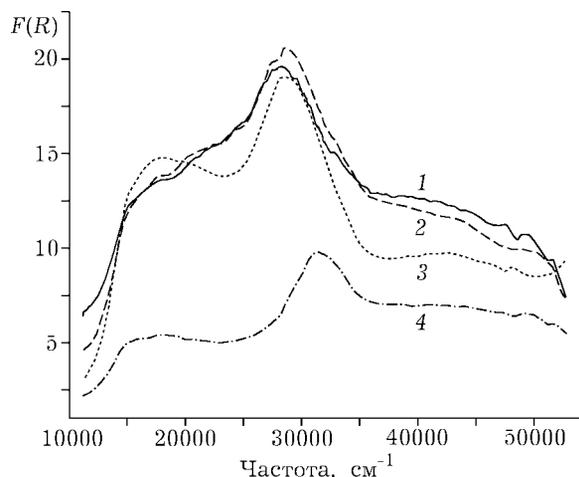


Рис. 4. ЭСДО LiCoO_2 , полученного нагреванием активированной смеси $\text{LiOH}+\text{Co}(\text{OH})_2$ при 400 (1), 600 (2) и 800 °С (3), и керамического LiCoO_2 (4).

высокоспиновым ионам $[\text{Co}^{2+}]_{\text{Oh}}$ и $[\text{Co}^{2+}]_{\text{Td}}$ соответственно (см. рис. 4). Присутствие последней полосы указывает на наличие в образцах примеси Co_3O_4 . Данный d -переход характеризуется высокой экстинкцией, что позволяет выделить это состояние кобальта среди других даже в случае его малого количества. На спектре LiCoO_2 (800 °С) ионы $[\text{Co}^{2+}]_{\text{Oh}}$ отсутствуют. Следует заметить, что на спектре LiCoO_2 , приготовленного керамическим методом, полоса адсорбции ионов $[\text{Co}^{3+}]_{\text{Oh}}$ наблюдается в области более высоких частот ($32\,000\text{ см}^{-1}$). Это указывает на то, что механически активированный LiCoO_2 отличается более слабым кристаллическим полем, т. е. образованием менее совершенных октаэдров Co^{3+}O_6 в сравнении с керамическим LiCoO_2 .

При 77 К спектры ЭПР образца $\text{Li}_{1.07}\text{V}_3\text{O}_8$, приготовленного путем МА и нагревания при 400 °С, характеризуются линией с четкой аксиальной анизотропией g -фактора: $g_{\parallel} = 1.94$ и $g_{\perp} = 1.96$ (рис. 5). Они были отнесены к однородным ванадильным ионам $\text{V} = \text{O}^{2+}$ (сжатый октаэдр), присутствующим в структуре $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ [6]. Отсутствие тонкой структуры указывает на наличие магнитного обменного взаимодействия между ионами V^{4+} . Необычной особенностью спектра $\text{Li}_{1.07}\text{V}_3\text{O}_8$ является его скошенная форма в области g_{\parallel} . Это может быть интерпретировано как присутствие двух типов ионов $\text{V} = \text{O}^{2+}$, отличающихся направлением оси b кристаллического поля. Сужение спектра $\text{Li}_{1.07}\text{V}_3\text{O}_8$ с понижением тем-

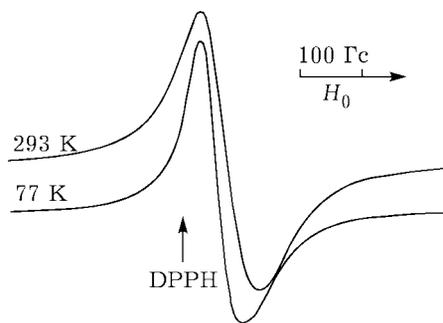


Рис. 5. Спектры ЭПР $\text{Li}_{1.07}\text{V}_3\text{O}_8$, приготовленного путем МА и нагревания при 400 °С (на кривых указана температура измерений).

пературы измерений (не наблюдается для ванадильных ионов) есть результат C-S-C релаксации, где C – это парамагнитный (ванадил) ион, S – электронный газ (один электрон, делокализованный по нескольким ионам V^{5+}). Это означает, что ванадильные ионы, присутствующие в структуре $\text{Li}_{1.07}\text{V}_3\text{O}_8$, обмениваются друг с другом через электронный газ, образуя малоразмерные фрагменты с делокализацией электронов, без появления новой фазы и границы раздела. Количество ванадильных ионов различных типов и размеры таких фрагментов отличны для механически активированного $\text{Li}_{1.07}\text{V}_3\text{O}_8$ и приготовленного методами плавления и растворения. Вероятно, эти характеристики влияют на электрохимическое поведение $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$ [6].

Электрохимические свойства механохимически синтезированных катодных материалов

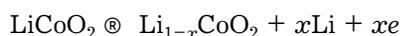
Катодные материалы, приготовленные путем МА и последующего термического нагревания, отличаются хорошей стабильностью и низкой поляризацией при циклировании. Образцы, полученные непосредственно в результате МА или при последующем нагревании при невысоких температурах (до 600 °С), имеют более высокую емкость при первом заряде. Однако в ходе их последующего циклирования наблюдается небольшая потеря емкости, которая, вероятно, связана с высокой реакционной способностью дисперсных материалов по отношению к жидкому электролиту. Это может быть преодолено пассивацией поверхности частиц защитными

пленками либо путем использования твердых полимерных или твердых оксидных электролитов.

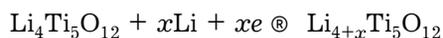
Механическая активация для твердотельных оксидных литиевых аккумуляторов

Тенденции развития электроники, направленные в сторону уменьшения напряжения от 4 до 3 В и далее до более низких значений, могут создать перспективы для использования альтернативных материалов в литиевых аккумуляторах. Один из примеров – твердотельные оксидные литиевые аккумуляторы (all oxide solid state lithium batteries) [7]. В этом случае подходящим анодным материалом является $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [8]. Он отличается хорошей обратимостью и не претерпевает структурных изменений в процессах заряда-разряда (нуль-мерный материал внедрения). $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ обладает устойчивым рабочим потенциалом ~ 1.5 В по отношению к литию. Поэтому этот материал можно использовать в паре с 4 В катодами (LiMn_2O_4 , LiNiO_2 или LiCoO_2), обеспечивая напряжение ячейки ~ 2.5 В, что вдвое больше, чем для никель-кадмиевых или никель-металл-гидридных ячеек.

Катодная реакция в такой ячейке описывается следующим уравнением:



где $0 \leq x \leq 0.6$, а анодная –



где $0 \leq x \leq 3$.

Внедрение лития в шпинель $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ приводит к смещению тетраэдрически координированных ионов лития в октаэдрические позиции с образованием $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ со структурой каменной соли. Напряжение ячейки с анодом из $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ может быть увеличено при использовании 4.5–5 В катодных материалов. К известным высоковольтным катодным материалам относятся следующие сложные оксиды со структурой шпинели: $\text{Li}_2\text{MM}'_3\text{O}_8$ и $\text{LiMM}\Phi_4$, где $M = \text{Co}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Ni}$ и др.; $M\phi = \text{Mn}, \text{V}$ и др. [9].

Безопасность остается основной проблемой для крупногабаритных литий-ионных аккумуляторов, особенно когда используется боль-

шое количество жидкого электролита, потому что возрастает опасность газообразования и разложения электролита. По этой причине в таких аккумуляторах важно использовать анод, не увеличивающийся в объеме, в комбинации с твердым полимерным или оксидным электролитом без добавления жидкого растворителя.

Чтобы приготовить твердотельный оксидный аккумулятор, необходимо сделать правильный выбор литий-ионного оксидного проводника. Авторы [7] пытались использовать тонкие пленки силиконоподобных материалов ($\text{Li}_{3.6}\text{Ge}_{0.6}\text{V}_{0.4}\text{O}_4$) с ионной проводимостью 10^{-5} – 10^{-6} См \times см $^{-1}$ при комнатной температуре, но встретились с большими трудностями, связанными с коротким замыканием между анодом и катодом в ячейке в результате несоответствия коэффициентов термического расширения электролита и электродных материалов. Более подходящими для данного вида аккумуляторов оказались титанаты лития и лантана со структурой перовскита [7] и ионной проводимостью порядка 1×10^{-3} См \times см $^{-1}$ при комнатной температуре [10, 11]. Считается, что причиной столь высокой проводимости этих соединений является присутствие вакансий в А-позициях и большого числа эквивалентных позиций для внедрения ионов лития и их свободного передвижения.

Все компоненты твердотельных оксидных литиевых аккумуляторов были приготовлены нами с помощью МА. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ синтезировали с использованием предварительной МА смесей соответствующих оксидов и гидроксидов с последующим непродолжительным нагреванием механохимически приготовленных прекурсоров при 700–800 °С. При более низких температурах наблюдалось образование Li_2TiO_3 в качестве промежуточной фазы.

МА дает преимущества для приготовления многокомпонентных катодных материалов и электролитов. Поскольку при нагревании контакты трех и более разнородных частиц в смесях твердых тел маловероятны, твердофазные реакции в многокомпонентных системах протекают через промежуточные стадии, в которых принимают участие пары частиц, находящихся в контакте. При МА происходит пластическое течение твердых частиц, точечные контакты превращаются в контакты

вдоль поверхности, и образование тройных контактов становится возможным. Важная особенность этого процесса состоит в том, что каждая частица многокомпонентной порошковой смеси вступает в контакт не только с одной и той же частицей, как в случае твердофазного взаимодействия при нагревании, но периодически и с другими частицами. Это приводит к уменьшению числа промежуточных стадий, ускорению и упрощению процесса синтеза и увеличению однородности конечного продукта.

Серия шпинелей LiMn_2O_4 , допированных кобальтом (5 В катодные материалы), общей формулы $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0.13 \leq x \leq 0.66$) была синтезирована путем кратковременной МА смеси LiOH (или Li_2CO_3) с MnO и Co_3O_4 и последующего нагревания при 600°C . По данным РФА они представляли собой однофазные соединения с параметрами ячейки, уменьшающимися от 8.196 \AA для $x = 0.13$ до 8.099 \AA для $x = 0.66$. Отметим, что при использовании традиционного керамического метода необходим длительный многостадийный процесс.

Синтез электролитов состава $\text{La}_{0.67-x}\text{Li}_{3x}\text{TiO}_3$ проводили из смесей безводных и гидратированных оксидов лантана, лития и титана. В активированных смесях после их нагревания до 800°C присутствуют следы рутила TiO_2 . Ионная проводимость приготовленных образцов составляет $5 \times 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, МА может быть успешно использована для получения LiMn_2O_4 , LiCoO_2 , $\text{Li}_{1+x}\text{V}_3\text{O}_8$, а также других катодных и анод-

ных оксидных материалов и оксидных электролитов для перезаряжаемых литиевых аккумуляторов. Полученные материалы характеризуются высокой дисперсностью, структурным разупорядочением и несколько иным электронным состоянием ионов переходных металлов по сравнению с керамическими материалами. При использовании подходящих исходных реагентов МА позволяет упростить синтез материалов с многокомпонентным составом (например, замещенные шпинели LiMn_2O_4 , твердые растворы La-Li-Ti-O и др.). В сравнении с традиционным твердофазным процессом метод МА позволяет ускорить и облегчить процесс синтеза, а также уменьшить энергетические издержки и стоимость материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 N. V. Kosova, N. F. Uvarov, E. T. Devyatkina, E. G. Avvakumov, *Solid State Ionics*, 135 (2000) 107.
- 2 N. V. Kosova, E. T. Devyatkina, S. G. Kozlova, *J. Power Sources*, 97–98 (2001) 406.
- 3 N. V. Kosova, I. P. Asanov, E. T. Devyatkina, E. G. Avvakumov, *J. Solid State Chem.*, 146 (1999) 184.
- 4 E. Avvakumov, M. Senna, N. Kosova, *Soft Mechanochemical Synthesis: a Basis for New Chemical Technologies*, Kluwer Acad. Publ., Boston etc., 2001.
- 5 Н. В. Косова, В. Ф. Ануфриенко, Т. В. Ларина, Е. Т. Девяткина, *Химия в интересах устойчивого развития*, 9 (2001) 235.
- 6 N. V. Kosova, S. V. Vosel, V. F. Anufrienko et al., *J. Solid State Chem.*, 160 (2001) 444.
- 7 T. Brousse, P. Fragnaud, R. Marchand et al., *J. Power Sources*, 68 (1997) 412.
- 8 K. Zaghbi, M. Simoneau, M. Armand, M. Gauthier, *Ibid.*, 81–82 (1999) 300.
- 9 H. Kawai, M. Nagata, H. Kageyama et al., *Electrochim. Acta*, 45 (1999) 315.
- 10 А. Г. Белоус, Г. Н. Новицкая, С. В. Полянецкая, Ю. И. Горников, *Изв. АН СССР, Неорган. материалы*, 23 (1987) 470.
- 11 Y. Inaguma, L. Chen, M. Itoh, T. Nakamura, *Solid State Ionics*, 70–71 (1994) 196.