第一原理計算を用いた Li イオン電池用正極活物質 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ における過剰 Li 及びカチオンミキシングの電子構造への影響

関澤 央輝, 北村 尚斗, 井手本 康*

東京理科大学理工学部 (〒 278-8510 千葉県野田市山崎 2641)

Effect of Excess Li and Cation Mixing on Electronic Structure of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ Cathode Active Material of Lithium-Ion Battery Investigated by First-Principle Calculation.

Oki SEKIZAWA, Naoto KITAMURA, and Yasushi IDEMOTO*

Faculty of Science & Technology, Tokyo University of Science (2641 Yamazaki, Noda-shi, Chiba 278-8510, Japan)

Received August 17, 2010 ; Accepted November 17, 2010

Co-free $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ shows better thermostability and higher discharge capacity than LiCoO_2 . We investigate the effects of Li content and cation mixing on electronic structure in $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ ($x = 1.00 \sim 1.08$) by Rietveld analysis and first principle calculation. The crystal structures were well refined and excess Li existed at transition-metal site without any change of the Li and Ni occupancies at Li site. It suggests that the amount of the cation mixing has no relation with Li content. From the result of structure relaxation by calculation, it was found that the structure was stabilized by cation mixing and thus cation mixing is possible to happen theoretically. This result is caused by increase of covalent bond near the cation mixing atom. In the sample of $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ which shows good discharge performance, electron density between the transition metal and oxygen showed maximum among the investigated samples by MEM (experiment) and WIEN2k (calculation). Such result suggests that host structure stability plays an important role for the discharge performance.

Key Words : Li-ion Battery, Crystal Structure, Electronic Structure, First-principle Calculation

1 緒 言

$\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ が小槻らによって報告されて以来、種々の合成法の検討、Rietveld 法、X 線吸収分光法 (XAS)、対相関関数 (PDF) 法を用いた構造解析、第一原理計算を用いた 3b オーダリングの検討など数多くの研究がなされてきた¹⁻¹²⁾。この物質は組成中にコバルトを含まず、また LiCoO_2 ³⁾ に比べて高い理論容量を示し、熱安定性も優れていることが知られている。しかし、Ni がすべて 2 価で存在し、この Ni^{2+} は Li^+ とイオン半径が近いために互いに一部入れ替わってしまうカチオンミキシングが約 10 % 生じていることも報告されている⁴⁻¹⁰⁾。これに伴う電気化学特性への影響が報告されているが、これらカチオンミキシングが電子構造に及ぼす影響はあまり知見が得られていない。一般的に回折データを用いたリートベルト解析では構造に関する平均的な情報しか手に入らず^{4,5)}、また中性子全散乱を用いた動径分布では局所的な位置情報までは得られるもののその電子状態についての知見は得られない⁶⁻⁸⁾。Islam らは CASTEP code を用いて六方晶 $\text{Li}_{6-x}\text{Ni}_3\text{Mn}_3\text{O}_{12}$ ($\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$) の Ni/Mn 配列及び Li 脱離の計算について報告をしている¹¹⁾。しかし、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ では他の Ni を含む層状岩塩型 LiMO_2 と比べ

カチオンミキシングの多さからその影響は無視できない⁴⁻¹⁰⁾。

第一原理計算を用いた電子構造を検討する手法はいくつか有り、ソフトも様々である。VASP code は最近よく用いられている手法の 1 つで構造緩和を得意としている。WIEN2k はフルポテンシャル化された APW/LAPW+lo 法を用いることで密度汎関数理論 (DFT) 計算の中でも最も精度の高い計算結果が得られる。ただし、精度が高い分、計算に要する時間が長くなる欠点を持つ。DV-X α は足立らによって作られた X α 法を利用した計算である¹³⁾。この手法は計算時間が比較的速く、手軽に行うことができる。また電子密度や状態密度に加えて、イオン性や有効共有結合電荷などの結果が得られる。小山らは DV-X α 法を用いて LiMO_2 (M = Ti-Ni) について電子構造の検討を行っている¹⁴⁾。さらに $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ について CASTEP を用いて Ni/Mn のオーダリングについて検討を行い、zigzag 配列が安定である事を報告している¹²⁾。また WIEN2k を用いて LiNiO_2 の X 線吸収端近傍構造 (XANES) の理論計算を行っている¹⁵⁾。

著者らはこれまで固相法及びクエン酸を用いた蒸発乾固法により $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ を合成し、合成法及び過剰リチウム量の観点から、熱力学的安定性と電池特性の関係について報告

した⁹⁾。そこで、本論文ではリチウム過剰の $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ について中性子回折と第一原理計算を組み合わせる局所的な電子構造について詳細に検討を行った。

2 方法

2.1 試料の合成

試料は水酸化リチウム一水和物 (99.9%, 和光純薬工業), 水酸化ニッケル (II) (99.9%, 和光純薬工業), 酸化マンガ (IV) (99.5%, 和光純薬工業) を用いて固相法で作製した。自動乳鉢を用いて混合 (24 h) した後, 仮焼 (650°C, air, 24 h) を行った。仮焼後の試料は粉碎後にペレットに成型 (40 MPa) し, 本焼 (950°C, air, 15 h) を経て目的の試料 $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ ($x = 1.00 \sim 1.08$) を得た。

2.2 キャラクタリゼーション

キャラクタリゼーションとして, まず X 線回折 (XRD: X'Pert Pro, Philips) による相の同定を行い, 帰属は空間群 $R\bar{3}m$ を用いて解析を行った。また, ICP 発光分光分析 (ICP-AES: ICPS-7500, 島津) を用いて金属成分の組成分析を行い, 組成については金属成分の合計が 2 となるようにした。電気化学的特性評価として HS フラットセル (宝泉) を用いた充放電サイクル試験 (HJ-1010mSM8A, 北斗電工) を行った。活物質: AB (三菱化学): PVdF (和光純薬工業) を 85:10:5 の重量比で混合し, 更に分散剤として 1-メチル-2-ピロリドン (99.0%, 和光純薬工業) を用いて Al (99%, ニラコ) 箔上に塗布を行い, 乾燥後に正極として用いた。負極はリチウム箔を用い, セパレーターはセルガード #2400, 電解液は 1M LiPF_6 EC: DMC (1:2 vol%) (キシダ化学) を用いて 2.5 ~ 4.3 V (vs. Li/Li^+) で 50 サイクルの充放電サイクル試験を行った。

2.3 結晶構造解析

結晶構造を検討するために, 角度分散型中性子回折 (HERMES, JRR3) 及び放射光 X 線回折 ($\lambda = 0.5 \text{ \AA}$: BL19B2, SPring-8) を用いたリートベルト解析 (RIETAN-FP¹⁶⁾) を行った。解析は空間群 $R\bar{3}m$ ($3a$: Li/Ni, $3b$: Ni/Mn/Li, $6c$: O) を用い, Li/Ni のカチオンミキシングを考慮するために $3a$, $3b$ サイトの占有率を精密化した。更に放射光 X 線回折の解析結果を用いて最大エントロピー法 (MEM: PRIMA¹⁷⁾) により電子密度を求めた。電子密度の算出は $60 \times 60 \times 300$ のサンプルメッシュで行い, VESTA¹⁸⁾ を用いて描写した。

2.4 理論計算

理論計算として第一原理計算を行った。密度汎関数法による計算として VASP, WIEN2k, 分子軌道法による計算として DV-X α の 3 種類を用いた。VASP では構造緩和を行い, カチオンミキシングの位置に伴う構造安定性について検討を行った。WIEN2k では電子密度分布及び状態密度 (DOS) の計算を行い, 電子密度分布から M-O 間の共有結合の強さについて, 状態密度からは Ni 及び Mn の電子状態について検討した。また, DV-X α では有効共有結合電荷 (BOP) の計算を行い, 共有結合性について結合成分/反結合成分に分けて検討した。

2.4.1 VASP

初期構造として中性子回折を用いた結晶構造解析結果 (格子定数, 原子座標) を用い Fig. 1 に示すように直交座標系に軸を変換し, さらに遷移金属層の Ni-Mn の配列は zigzag 配列とした^{8,13)}。カチオンミキシン

グについては Fig. 1 中の A の位置の Li を B~E の位置の Ni と入れ替えた 4 個のモデル及びカチオンミキシングの生じていないモデル (A 位置) について計算を行った。カチオンミキシングを考慮した場合のカチオンミキシング量は結晶構造解析の結果をもとに 8.3% ($1/12 \text{ Li} \leftrightarrow 1/6 \text{ Ni}$) とした。交換相互作用には一般化勾配近似 (GGA-PBE) を用い, K 点は $20 (5 \times 4 \times 1)$, カットオフエネルギーは 500 eV, 収束条件としてエネルギー変化量が $2.0 \times 10^{-3} \text{ eV} \cdot \text{\AA}^{-1}$ 以下として計算を行った。

2.4.2 WIEN2k

WIEN2k で用いた構造モデルについては VASP と同様に直交座標系に軸変換した構造モデルを用いた。交換相互作用には局所密度近似 (LDA) を用い, K 点は $60 (6 \times 5 \times 2)$, separate energy は -7 Ry, Rk_{max} は 7.0, 収束条件として電荷分布の変化量が $1.0 \times 10^{-5} \text{ Ry}$ として計算を行った。電子密度は $100 \times 100 \times 100$ のサンプルメッシュで算出した。Ni, Mn の $3d$ 軌道に対してガウス関数 ($\Delta = 0.010 \text{ eV}$) を用いて部分状態密度を算出し, フェルミ準位を 0 eV とし, 状態密度を求めた。

2.4.3 DV-X α

DV-X α では環境の異なる各原子を中心として Fig. 2 に示すような 57 原子からなるクラスター [$(\text{Li}, \text{Ni}, \text{Mn})_{19}\text{O}_{38}$] を構築した。サンプル点数は 28500 (57×500), 有効マードルンゲポテンシャルとして点電荷 (Li: +1, Ni: +2, Mn: +4, O: -2) を配置し外部原子の影響を考慮した。

3 結果および考察

3.1 物性・電気化学的特性

前報⁹⁾ で示したとおり, 金属成分の組成は Ni と Mn の比がわずかに 1:1 からずれていたもののリチウムについてはほぼ仕込みどおりの値となっており, 過剰リチウムの量は制御されていた。X 線回折の結果, 試料はすべて単一相であり,

Fig. 1 Structure model of $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ for VASP (A~E) and WIEN2k (C). A: no cation mixing, B~E: cation mixing [exchange each Ni(B~E) and Li(A)]

層状岩塩型構造の α - NaFeO_2 構造で帰属できた。このことから過剰リチウムは遷移金属層中 (3b サイト) に存在していると考えられる。

電気化学特性としてサイクル特性を Fig. 3 に示す。 $x = 1.00, 1.03$ において初期放電容量が高く、さらに $x = 1.03, 1.08$ では放電容量維持率が高いことから $x = 1.03$ の充放電特性が最も良好であった⁹⁾。

3.2 結晶・電子構造

空間群 $R\bar{3}m$ を用いて、3a サイト、3b サイトにそれぞれ仮想原子を用いる事で Rietveld 解析の結果、実験値と計算値のよいフィッティングが得られた。その結果の一例として Table 1 に中性子及び放射光 X 線回折から得られたカチオン

Fig. 2 Cluster model of $(\text{Li}_7\text{Ni}_6\text{Mn}_6\text{O}_{38})$ [Ni (cation mixing position)] for DV-X α .

Fig. 3 Discharge performance of $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$.
○ : $x = 1.00$, □ : $x = 1.03$, ◇ : $x = 1.08$

ミキシングの量を示す。3a サイトに含まれるニッケルの量はいずれの試料においても約 10 % であるのに対し、3b サイト中のリチウムは過剰リチウム量の増加に伴い増えた。このことより過剰リチウム量が増えてもカチオンミキシングはある程度生じていることがわかる。また、得られた結晶構造パラメーターについては第一原理計算の初期構造として用いた。

また、放射光 X 線回折については最大エントロピー法を用いて電子密度分布を求めた。Fig. 4 には 3a-6c, 3b-6c 結合間の電子密度のプロファイルを示す。この結合間の電子密度は共有結合に寄与する電子に相当するものであり、電子密度が高ければ共有結合が強いことを意味する。良好な充放電特性を示した $x = 1.03$ において 3b-6c 結合間の電子密度が最も高くなっていた。これは共有結合性が強いことを意味していることから、ホスト構造が安定であることを示唆しており、充放電の際に 3a サイトからリチウムが挿入脱離しても構造が崩れにくくなっていると考えられる。そのため $x = 1.03$ において良好な充放電特性を示したものと思われる。また、3a-6c 結合については過剰リチウム量の増加に伴い 3a-6c 結合間の電子密度が減少していた。Table 1 に示すように 3a サイトの Ni の占有率が減少していることから Ni-O に起因する共有結合が減少しているために電子密度が減少したと考えられる。

3.3 第一原理計算

3.3.1 VASP

理論計算の観点から電子構造につい

Fig. 4 Electron density profile of 3a-6c-3b of $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ by MEM.

Table 1 Amount of cation mixing of $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$.

	Neutron diffraction		Synchrotron X-ray diffraction	
	Ni at 3a site	Li at 3b site	Ni at 3a site	Li at 3b site
$x = 1.00$	10.4 (3)	10.0 (3)	11.5 (1)	11.1 (1)
$x = 1.03$	7.3 (7)	11.6 (7)	9.3 (1)	13.6 (1)
$x = 1.08$	9.6 (7)	17.0 (7)	8.6 (1)	15.9 (1)

て検討するために、まず VASP を用いて構造緩和を行い、カチオンミキシングに伴う構造安定性について検討した。Table 2 にカチオンミキシングの有無に伴う格子エネルギーについて示す。近接層間でカチオンミキシングが生じている B, C と、離れた層間でカチオンミキシングが生じているモデル D, E ではエネルギーに大きな違いが見られ、近接している Li/Ni でカチオンミキシングが生じていることが示唆される。またモデル C についてはカチオンミキシングを考慮していないモデル (A) よりもエネルギーが低下しており格子が安定化している。このことは理論的にもカチオンミキシングが生じうる事を意味している。次に示す WIEN2k 及び DV-X α ではこの近接層間でカチオンミキシングをしているモデルで計算を行った。

3. 3. 2 WIEN2k Fig. 5 に、第一原理計算から得られた電子密度について示す。ここでは、3.2 に示した放射光で得られた結果と同様に 3b-6c 結合間の電子密度のプロファイルを示した。第一原理計算では各々の原子の電子状態を独立して計算しているためにそれぞれの化学種、環境について分けて検討した。カチオンミキシングしているリチウムに隣接した位置 (隣接位置: Li (3b) の第 2 近接の Ni/Mn) では周囲に何の変化も無い位置 (通常位置) に比べて M-O 間

の電子密度が高くなっており、特に Ni-O 間においてその差は大きくなっている。これは本来 Ni のある位置に Li が存在することで Ni-O のもつ結合が弱い Li-O 結合に変わってしまったために周囲の M-O 結合がその結合を補償していると考えられる。また、いずれの位置でも Ni-O に比べて Mn-O 結合が強くなっていることがわかる。NiMn 系が熱安定性に優れているのは Mn-O 結合が強いことに起因しているのではないかとと思われる。

また過剰リチウムに対する各結合の強さ (電子密度) については $x = 1.03$ において最大となっており、これは 3.2 で示した実験結果 (MEM) と一致していた。このことから $x = 1.03$ の示す良好な充放電特性はホスト構造の安定性 (3b-6c 結合の強さ) によるものと考えられる。

次に、電子構造について詳細に検討するために、状態密度を求めた。Fig. 6 に Ni 及び Mn の d 軌道の状態密度を示す。これより Ni は低スピン状態を、Mn は高スピン状態をとっていることがわかる。さらに Ni の e_g 軌道において、通常位置では UP スピン全体が、隣接位置ではその半分ほどがフェルミ準位以下となっている。これより Ni の価数が通常位置ではおよそ 2 価 ($3d^8 4s^0$)、隣接位置ではおよそ 3 価 ($3d^7 4s^0$) となっているものと思われる。これは 3 価である 3b サイトに 1 価の Li が存在するためにその周囲の Ni がその電荷を補うために価数が高くなっていると考えられる。Mn について

Table 2 Structure energy after relaxation of $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ by VASP (see Fig. 1).

Mixing site	Energy / eV
None (A)	- 301.39
B	- 301.30
C	- 301.49
D	- 300.67
E	- 300.73

Fig. 5 Electron density at a saddle point of Ni-O and Mn-O of $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ by the first-principle calculation.

○ : Ni-O (normal position), ● : Ni-O (neighbor position of cation mixing site), □ : Mn-O (normal position), ■ : Mn-O (neighbor position of cation mixing site), △ : Li-O (mixing position)

Fig. 6 Density of states of 3d orbitals of (a) Ni and (b) Mn in $\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$.

The energies are calibrated so that Fermi energy is zero. solid line : normal position, dotted line : neighbor position of cation mixing site

は通常位置、隣接位置で若干のピークのシフトは見られるもののいずれも4個になっていると考えられる。

3.3.3 DV-X α Table 3にO(6c)との有効共有結合電荷(BOP)について示す。これは共有結合に参与している電荷を示しており、電子密度で結合の強さを議論するよりも直接的に共有結合の強さを議論ができる。隣接位置のほうが通常位置よりも共有結合が強くなっている点(Mnに比べてNiが大きく増加)は電子密度計算(WIEN2k)から得られた結果と一致している。Li-Oの結合については、カチオンミキシングしたLi-Oは3aサイトのLiに較べて共有結合性が強くなっている。3aサイトのNi-Oの共有結合が弱くなっている点を含め3a-6cは共有結合が弱くなり3b-6cでは共有結合が強くなっている。ここで、中性子回折を用いたRietveld解析より3a-6c, 3b-6cの結合距離はそれぞれ2.11~2.12 Å, 1.99~2.00 Åであった⁹⁾。したがって、結合距離が短ければその分結合に用いられる電荷が多くなり共有結合が強くなり、逆に結合距離が長くなれば共有結合が弱くなるのではないかと示唆される。3a, 3bの格子中の平均値を求めると $x = 1.03$ で3b-6c結合が最も強くなっており、MEMを用いて得られた電子密度分布と一致した。

また共有結合性について詳細に検討するために、Fig. 7に有効結合電荷(OP)を示す。フェルミ準位(0 eV)以下の結合成分と反結合成分の合計が先に示したBOPとなっているがLi-O, Ni-O, Mn-Oのいずれについても-8~-3 eVでオーバーラップしていることがわかる。このオーバーラップの範囲はスピネル型 $\text{Li}(\text{Mn}_{2-x}\text{M}_x)\text{O}_4$ (M = Ni)における結果と一致している¹⁹⁾。NiとMnを比較すると、結合成分のプロファイルはほぼ同じであるのに対しNiの方が反結合成分が大きくなっている。このためNi-OはMn-Oにくらべて共有結合が弱くなっているものと示唆される。また通常位置、隣接位置を比べると、Ni, Mn共に結合成分の面積はさほど違いが見られないものの、Mnでは反結合成分がほぼ同じプロファイルを取っているのに対し、Niでは隣接位置の方が反結合成分が小さくなっている。これによりMnに比べてNiが隣接位置で大きくBOPが増加しているものと思われる。

4 結 論

$\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ ($1.00 \leq x \leq 1.08$) について、 $x = 1.03$ にお

Fig. 7 Overlap population of (a) Li-O, (b) Ni-O and (c) Mn-O in $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$.

solid line : normal position, dotted line : neighbor position of cation mixing site,

dashed line : cation mixing position

Table 3 Bond overlap population of $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ by DV-X α .

Site	Atom	$\text{Li}_x\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$		
		$x = 1.00$	$x = 1.03$	$x = 1.08$
3a	Li	0.074	0.070	0.073
	Li (neighbor position of cation mixing site)	0.079	0.075	0.071
	Ni (cation mixing position)	0.131	0.125	0.128
	3a average	0.042	0.040	0.041
3b	Ni	0.125	0.167	0.168
	Ni (neighbor position of cation mixing site)	0.171	0.175	0.171
	Mn	0.145	0.148	0.146
	Mn (neighbor position of cation mixing site)	0.186	0.185	0.188
	Li (cation mixing position)	0.077	0.088	0.082
	3b average	0.142	0.158	0.157

いて初期放電容量、放電容量維持率の高い試料が得られた。結晶構造解析から、いずれの試料において $3a$ サイトの Ni は約 10 % 存在しており、過剰リチウムは $3b$ サイトに存在していた。放射光 X 線回折を用いた電子密度の検討より、 $3b$ - $6c$ 結合の強さは充放電特性に影響している事がわかった。VASP を用いた第一原理計算の結果、離れた層間よりも近接層間でカチオンミキシングが生じているほうが安定であり、理論的にもカチオンミキシングが生じうる事を明らかにした。WIEN2k 及び DV-X α から得られた電子密度、有効共有結合電荷のいずれにおいてもカチオンミキシングした Li ($3b$) に隣接した Ni, Mn は酸素との共有結合が強くなっており、特に通常位置に対する隣接位置の Ni-O の結合性の増加は顕著となっていた。

Acknowledgement

WIEN2k における解析についてご協力頂いた早稲田大学の山本和之教授に深く感謝いたします。

References

- 1) T. Ohzuku and Y. Makimura, *Chem. Lett.*, **30**, 744 (2001).
- 2) Y. Makimura and T. Ohzuku, *J. Power Sources*, **119**, 156 (2003).
- 3) K. Mizushima, P. C. Jone, P. J. Wiseman, and J. B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.*, **15**, 783 (1980).
- 4) H. H. Li, N. Yabuuchi, Y. S. Meng, S. Kumar, J. Breger, C. P. Grey, and Y. Shao-Horn, *Chem. Mater*, **19**, 2551 (2007).
- 5) N. Yabuuchi, S. Kumar, H. H. Li, Y.-T. Kim, and Y. Shao-Horn, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, A566 (2007).
- 6) Van der Ven and G. Ceder, *Electrochem. Commun.*, **6**, 1048 (2004).
- 7) J. Bréger, N. Dupré, P. J. Chupas, P. L. Lee, T. Proffen, J. B. Parise, G. Ceder, and C. P. Grey, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 7529 (2005).
- 8) J. Bréger, K. Kang, J. Cabana, G. Ceder, and C. P. Grey, *J. Mater. Chem.*, **17**, 3167 (2007).
- 9) Y. Idemoto, T. Hasegawa, N. Kitamura, and Y. Uchimoto, *Electrochem.* in press.
- 10) O. Sekizawa, N. Kitamura, and Y. Idemoto, *Electrochem.*, **78**, 367 (2010).
- 11) M. S. Islam, R. A. Davies, and J. D. Gale, *Chem. Mater*, **15**, 4280 (2003).
- 12) Y. Koyama, Y. Makimura, I. Tanaka, H. Adachi, and T. Ohzuku, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A1499 (2004).
- 13) H. Adachi, M. Tsukada, and C. Satoko, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **45**, 875 (1978).
- 14) Y. Koyama, I. Tanaka, Y.-S. Kim, S. R. Nishitani, and H. Adachi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, 4804 (1999).
- 15) Y. Koyama, T. Mizoguchi, H. Ikeno, and I. Tanaka, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 10749 (2005).
- 16) F. Izumi and K. Momma, *Solid State Phenom.*, **130**, 15 (2007).
- 17) F. Izumi, *J. Cryst. Soc. Jpn.*, **44**, 380 (2002).
- 18) K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.*, **41**, 653 (2008).
- 19) Y. Ito, Y. Idemoto, and N. Koura, *Electrochem.*, **72**, 20 (2004).