Li₂Ti₃O₇ と Li₄Ti₅O₁₂ のイオン導電性

林 真輔・波多野博憲

豊田工業大学, 468 名古屋市天白区久方 2-12-1

Ionic Conduction of Li₂Ti₃O₇ and Li₄Ti₅O₁₂

Shinsuke HAYASHI and Hironori HATANO

Toyota Technological Institute, 2-12-1, Hisakata, Tenpaku-ku, Nagoya-shi 468

[Received October 29, 1993; Accepted January 27, 1994]

Polycrystalline pellets of Li₂Ti₃O₇ with the ramsdellite-type structure and Li₄Ti₅O₁₂ with the spinel-type structure were prepared by solid state reaction of Li₂CO₃ and TiO₂. The temperature dependence and annealing effect of Li⁺ ion conductivity were examined by the complex impedance technique. The conductivity of Li₂Ti₃O₇ decreased due to transformation of the ramsdellite phase to the hexagonal phase during annealing. A break was observed at about 350°C in the Arrhenius conductivity plot of Li₄Ti₅O₁₂. The conductivity of Li₄Ti₅O₁₂ was lower than that of Li₂Ti₃O₇, but remained unchanged during annealing. The conduction mechanism of Li⁺ ion through the spinel structure was discussed based on the ratio of bottleneck radius to Li⁺ ion radius, and a conduction path was proposed to be 8a→16c→8a positions.

Key-words: Li₂Ti₃O₇, Li₄Ti₅O₁₂, Ramsdellite-type, Spinel-type, Ionic conductivity, Phase stability, Conduction mechanism

1. 緒 言

Li₂O-TiO₂ 系には四つの化合物, Li₄TiO₄, Li₂TiO₃, Li₄Ti₅O₁₂, Li₂Ti₃O₇ が存在する¹⁾. この中で, ラムズデライト (γ-MnO₂) 型の Li₂Ti₃O₇ は Li⁺ イオン導電体として知られており, その結晶構造^{2),3)}, 導電率⁴⁾, 相変化^{1),5),6)} について報告がなされている. 更に核磁気共鳴吸収⁷⁾や赤外吸収⁸⁾により, Li⁺ イオンの伝導過程が調べられている. Boyce と Mikkelsen⁴⁾はラムズデライト型 Li₂Ti₃O₇ の導電率を20°Cから500°Cの範囲で測定した. しかし, これまでに導電率のアニールによる経時変化についての報告は見当たらない. Li₄Ti₅O₁₂ はスピネル型の化合物である⁹⁾. Fe₃O₄ などの酸化物スピネル中への Li⁺ イオンの挿入反応^{10)~12)}や Li⁺ イオンを含む塩化物スピネルの電気的性質^{13)~22)}に関しては研究がなされている. Li₄Ti₅O₁₂ については, その Li⁺ イオン導電率が400°Cで5.6×10⁻⁴ S·cm⁻¹であるとの報告はあるが, 導電率の温度依存性については明らかにされていない¹⁸⁾.

本研究では, ラムズデライト型 Li₂Ti₃O₇ とスピネル型 Li₄Ti₅O₁₂ を固相反応により作製し, それらの導電率の温度依存性とアニールによる影響を調べた. Li₄Ti₅O₁₂ については, 伝導機構を議論した.

2. 実験方法

市販の Li₂CO₃ と TiO₂ 粉末 (ナカライテスク製) をモル比で 1:3 (Li₂Ti₃O₇ 組成) 及び 2:5 (Li₄Ti₅O₁₂ 組成) となるように秤量し, エタノール中で混合した. 混合粉末を乾燥後, Li₂Ti₃O₇ 組成の粉末は900°Cで, Li₄Ti₅O₁₂ 組成の粉末は700°Cでそれぞれ24時間, 大気中で仮焼した. 仮焼粉末を30 MPa で1軸加圧し, 続いて200 MPa で冷間等方圧処理することにより, 円盤状の成形体を作製した. Li₂Ti₃O₇ の成形体は1100°Cで, Li₄Ti₅O₁₂ の成形体は900°Cでそれぞれ10時間, 大気中で焼結した後, 炉冷した. 特に急冷処理は行わなかった.

Li₂Ti₃O₇ 試料は多孔質なため, サイズと重量からかさ密度を求めた. Li₄Ti₅O₁₂ 試料のかさ密度は, アルキメデス法により測定した. 微構造は走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察した. 電極を作製するために, Li₂Ti₃O₇ 試料には白金ペーストを1100°Cで, Li₄Ti₅O₁₂ 試料には金ペーストを800°Cで焼き付けた. 導電率は複素インピーダンス法により大気中で測定した. 周波数範囲は10¹~10⁷ Hz であり, 測定温度範囲は40~540°Cである. 約500°Cでアニールし, 導電率の変化も調べた. Co Kα 線を用いた粉末 X 線回折により結晶相を同定した. Li₄Ti₅O₁₂ 試料については, 昇温速度10°C/min で示差熱分析を行った.

3. 結 果

3.1 Li₂Ti₃O₇

焼結により得られた Li₂Ti₃O₇ 試料は白色であった. 図1(a)に Li₂Ti₃O₇ 試料の X 線回折パターンを示す. ラムズデライト相以外のピークは認められないことから, 目的のラムズデライト型 Li₂Ti₃O₇ が単相で得られた. Li₂Ti₃O₇ 試料の相対密度は約67%であり, ほとんど緻密化していなかった.

図2に, 118°C及び156°Cでの複素インピーダンスプロットを示す. どちらの測定温度においても, 円弧が二つ存在する. 次式により各円弧の容量を見積もった²³⁾.

$$2\pi fRC=1 \quad (1)$$

ここで, f は円弧のインピーダンスの虚数が最大となる周波数, R は抵抗, C は容量である. 原点に近い高周波側の円弧の容量は約9 pF, 低周波側の円弧の容量は0.5~0.6 nF であった. したがって高周波側の円弧が粒内成分に,

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the as-prepared $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ specimen (a) and the heat-treated specimen at 486°C for 66h (b). $\circ$ ramsdellite phase, $\square$ hexagonal phase.

Fig. 2. Complex impedance plots for the $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ specimen at 118°C and 156°C .

低周波側の円弧が粒界成分に相当する。 156°C では更に低周波側に傾斜したスパイクが見られる。このスパイクに対応する容量は μF のオーダーであり、これは電極部の2重層容量に典型的な値である。2重層容量はブロッキング電極に起因するものであることから、キャリアがイオンであることが分かる。本研究では結晶中のイオン導電性を明らかにすることを目的とするので、粒内の導電率を以下に議論する。

図3に $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 試料の導電率のアレニウスプロットを示す。測定温度範囲で良好な直線関係が見られた。Boyce と Mikkelsen⁴⁾はラムズデライト型 $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ の単結晶及び多結晶の導電率を測定し、 $\sigma T = \sigma_0 \exp(-E/kT)$ の形式でデータを整理した。多結晶については、 $E = 0.46 \text{ eV}$, $\sigma_0 = 17.4 \times 10^3 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}$ の値を報告している。図3から同様に求めると、 $E = 0.50 \text{ eV}$, $\sigma_0 = 19.7 \times 10^3 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}$ であった。Boyce と Mikkelsen⁴⁾の報告と比べると、導電率はわずかに低く、活性化エネルギーはわずかに高かった。

図4に $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 試料の 486°C でのアニールによる導電率

Fig. 3. Arrhenius conductivity plot for the $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ specimen.

Fig. 4. Isothermal conductivities at 486°C for the $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ specimen.

の変化を示す。アニール開始時の導電率は $1.5 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ であり、37時間までは変化しなかった。しかしながら、更にアニールを続けると導電率の低下が始まり、66時間後では測定が不能となった。試料を観察すると、膨張と破壊が生じ、白金電極が剥離していた。図1(b)に 486°C で66時間アニールした試料のX線回折パターンを示す。ラムズデライト相とともに、Mikkelsen¹⁾が報告している六方晶の $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ のピークが認められた。したがってラムズデライト相の一部が六方晶相へ転移していた。なお、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ と TiO_2 のピークは見られなかった。

3.2 スピネル

焼結により得られた $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 試料は白色であった。X線回折により、この試料はスピネル型 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ の単相であることが確認された。図5に $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 試料の破断面のSEM写真を示す。粒内破壊が支配的であり、緻密化が進行していることが分かる。相対密度は93%であった。

図6に $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 試料の導電率のアレニウスプロットを示す。この場合も粒内の導電率である。図6より約 350°C 以下では直線関係が見られ、活性化エネルギーは 0.51 eV であった。Islam と Catlow¹⁰⁾は、 Fe_3O_4 への Li^+ イオン

の挿入反応の研究で、スピネル構造中の Li⁺ イオンの拡散の活性化エネルギーを 0.57 eV と見積もった。この値は Li₄Ti₅O₁₂ の低温領域での導電率の活性化エネルギーに近

Fig. 5. Fractured surface of the Li₄Ti₅O₁₂ specimen.

Fig. 6. Arrhenius conductivity plot for the Li₄Ti₅O₁₂ specimen.

Fig. 7. Isothermal conductivities at 490°C for the Li₄Ti₅O₁₂ specimen.

いものである。350°C以上では勾配は減少した。示差熱分析によれば、350°C付近にピークは認められなかった。

図 7 に 490°C でのアニールによる Li₄Ti₅O₁₂ 試料の導電率の変化を示す。アニール開始時の導電率は $1.9 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ であり、図 4 の Li₂Ti₃O₇ 試料と比べると、約 1 けた低い値である。100 時間付近までわずかな導電率の低下が見られるが、それ以上では $1.7 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ と一定となる。490°C で 208 時間アニールした試料の X 線回折パターンは、アニール前と同じであった。

4. 考 察

ラムズデライト型 Li₂Ti₃O₇ は 940~1300°C で熱力学的に安定な相であり、940°C 以下ではスピネル型の Li₄Ti₅O₁₂ と TiO₂ に分解する。速やかに冷却すれば、ラムズデライト相を室温まで準安定相として維持できる。Mikkelsen¹⁾によれば、このラムズデライト相は、単結晶では 400°C 以上に、多結晶粉末では 500~600°C に加熱すると準安定な六方晶相に転移し、六方晶相を 800°C 以上に加熱すると Li₄Ti₅O₁₂ と TiO₂ に不可逆的に分解する。一方、坪根ら⁵⁾はラムズデライト型 Li₂Ti₃O₇ の焼結体の相変化を調べ、ラムズデライト相から六方晶相への転移温度は著しく昇温速度に依存することから、この転移は核生成により律速されると報告している。また、転移した六方晶相は逐次的に Li₄Ti₅O₁₂ と TiO₂ に分解するので、六方晶相は単独で存在しないと主張している。図 4 で示したように、486°C でのアニールでは 37 時間まで導電率は変化せず、六方晶相への転移は起こらなかった。このように潜伏期間が長いことから、ラムズデライト相から六方晶相への転移は核生成律速と考えられる。

Li⁺ イオン導電体である塩化物スピネルの結晶構造と電気的性質は、詳細に研究されている^{13)~22)}。Li₄Ti₅O₁₂ の導電性を議論するうえで、塩化物スピネルに関する結果が参考になると考えられるので、要点を以下に述べる。

(1) Li₂MCl₄ (M=Mg, Mn, Cd, V) は、8a 位置を Li⁺ イオンのみが占め、16d 位置に Li⁺ イオンと M²⁺ イオンが統計的に分布する立方晶の逆スピネル型であり、(Li)^{8a}(Li, M)^{16d}Cl₄ と表記される。温度の上昇に伴い、8a 位置の Li⁺ イオンが徐々に 16c 位置に移り、逆スピネル型から、(Li, □)^{16c}(Li, M)^{16d}Cl₄ と表記される Li₂MnBr₄ 型へ転移する。□は空孔を意味する。更に高温になると、Li₂MnBr₄ 型から、(Li₂, M, □)^{16c}Cl₄ と表記されるような、八面体サイトに陽イオンと空孔が統計的に分布した欠損 NaCl 型に転移する。

(2) 逆スピネル型塩化物の導電率のアレニウスプロットには屈曲が存在し、低温領域の活性化エネルギー(約 0.6 eV)は高温領域の活性化エネルギー(約 0.4 eV)より高い。屈曲は逆スピネル型から Li₂MnBr₄ 型に転移する温度領域で現れる。

(3) Li₂ZnCl₄ は Li⁺ イオンが 16d 位置のみを占める正スピネル型であり、(Zn)^{8a}(Li₂)^{16d}Cl₄ と表記される。逆スピネル型の塩化物と比べて、Li₂ZnCl₄ の導電率は低く、

その活性化エネルギーは著しく高い (2.02 eV). 逆スピネル型の Li_2MgCl_4 の結晶構造解析によれば, 16d 位置の Li^+ イオンのデバイ・ワラー因子が 8a 位置の Li^+ イオンよりも著しく小さい. これらの結果から, 8a 位置の Li^+ イオンが可動イオンであり, 塩化物スピネル中の Li^+ イオンの伝導経路は, 8a 位置→16c 位置→8a 位置と考えられている.

水谷と石沢²⁴⁾はイオンの移動度と配位多面体の形状の関係について報告している. 多面体の中心から頂点までの距離を L , 面の中心から頂点までの距離を l とすれば, 陽イオンが面を通り抜ける際に, 陽イオンは比率 l/L の割合で収縮しなければならない. したがって, 高配位数のサイトよりも低配位数のサイトのイオンの方が動きやすいことが示されている. この考えをスピネル構造に適用してみる. 理想的なスピネル構造では, 陰イオンが立方最密充填をし, 4 配位 (四面体) サイトの $1/8$ と 6 配位 (八面体) サイトの $1/2$ を陽イオンが占める. したがって, スピネル構造中の陽イオンの伝導は, 四面体又は八面体の一つの面 (3 個の陰イオンで形成される三角形) に存在するボトルネックを陽イオンが押し広げて通り抜けるジャンプの繰り返しである. イオン半径が R_A の陰イオンでつくられる四面体中に存在する陽イオンの半径を R_C^N とし, そのボトルネックの半径を r^N とする. 陰イオンによりつくられる八面体中に存在する陽イオンの半径を R_C^V とし, ボトルネックの半径を r^V とする. ボトルネックの半径が陽イオンの半径に近ければ, 陽イオンのジャンプはエネルギー的に有利である. そこで, ボトルネックの半径と陽イオンの半径の比 (r/R_C) が, ジャンプの障壁 (活性化エネルギー) の目安と考えてよいであろう. もちろん, r/R_C が大きいほど, 活性化エネルギーは小さくなる. r/R_C は (2) 式及び (3) 式で表される.

$$(r^N/R_C^N) = (2\sqrt{2}/3 - 1)(R_A/R_C^N) + (2\sqrt{2}/3) \quad (2)$$

$$(r^V/R_C^V) = (\sqrt{6}/3 - 1)(R_A/R_C^V) + \sqrt{6}/3 \quad (3)$$

スピネル構造中の陰イオンの座標を指定する u パラメーターが 0.375 であれば, 陰イオンは理想的な立方最密充填となる. この場合には $r^N = r^V$ であり, R_C^N と R_C^V の間には (4) 式が成立する.

$$R_C^V = (2\sqrt{3}/3 - 1)R_A + (2\sqrt{3}/3)R_C^N \quad (4)$$

(r^N/R_C^N) と (r^V/R_C^V) との比は (5) 式で表される.

$$\begin{aligned} (r^N/R_C^N)/(r^V/R_C^V) &= (2\sqrt{3}/3 - 1)(R_A/R_C^N) + 2\sqrt{3}/3 \\ &= 0.155(R_A/R_C^N) + 1.155 \end{aligned} \quad (5)$$

$(r^N/R_C^N)/(r^V/R_C^V)$ が 1 よりも大きいことから, スピネル構造では, 四面体サイトの陽イオンが八面体サイトの陽イオンよりも移動しやすいことが理解できる. 塩化物スピネルの研究で明らかになっているように, 四面体サイトの陽イオンが可動イオンである. $R_A = 1.38\text{\AA}$, $R_C^N = 0.55\text{\AA}$ とすると, $(r^N/R_C^N)/(r^V/R_C^V) = 1.5$ である.

一般にスピネル構造をとる化合物では, u パラメーターは 0.375 よりも大きく, 陰イオンは歪んだ立方最密充填を

する. この場合, 8a 位置の四面体が大きくなり, 16d 位置の八面体が小さくなるように陰イオンが変位するので, 8a 位置の陽イオンは, より移動しやすくなると予想される. 次に, 結晶構造のデータ⁹⁾から, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ について r/R_C を計算する. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ では, $(\text{Li})^{8a}(\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3})^{16d}\text{O}_4$ と表記されるように, 8a 位置を Li^+ イオンのみが占め, Ti^{4+} イオンと Li^+ イオンが 16d 位置に統計的に分布する. 格子定数 ($8.357\text{\AA}$) と u パラメーター (0.3870) の値から, 8a 位置と O^{2-} イオン間の距離が $1.983\text{\AA}$, 16d 位置と O^{2-} イオン間の距離が $1.994\text{\AA}$, 16c 位置と O^{2-} イオン間の距離が $2.194\text{\AA}$ と計算される. スピネル構造では, 陰イオンは 1 個の 8a 位置の陽イオンと 3 個の 16d 位置の陽イオンにより囲まれるので, 4 配位の O^{2-} イオンの半径 ($1.38\text{\AA}$) を採用すると, 8a 位置の Li^+ イオンの半径は $0.60\text{\AA}$, 16d 位置の Li^+ イオンの半径は $0.61\text{\AA}$ となる. また, 16c 位置に Li^+ イオンが存在するならば, その半径は $0.81\text{\AA}$ となる. O^{2-} イオン間距離は 3 種類存在し, 3.238 , 2.914 と $2.671\text{\AA}$ である. 8a 位置の四面体は 16c 位置の八面体と面共有する. 16d 位置の八面体は 8b 位置の四面体及び 48f 位置の四面体と面共有する. 16c 位置の八面体は 8a 位置の四面体及び 48f 位置の四面体と面共有する. 8a 位置の四面体と 16c 位置の八面体が共有する面は, 辺の長さが $3.238\text{\AA}$ の正三角形であり, ボトルネックの半径は $0.49\text{\AA}$ である. 16d 位置の八面体と 8b 位置の四面体が共有する面は, 辺の長さが $2.671\text{\AA}$ の正三角形であり, ボトルネックの半径は $0.16\text{\AA}$ である. 16d 位置の八面体と 48f 位置の四面体が共有する面は, 2 辺の長さが $2.914\text{\AA}$ で, 1 辺の長さが $2.671\text{\AA}$ の二等辺三角形であり, ボトルネックの半径は $0.26\text{\AA}$ である. したがって, ボトルネックの半径 (r) と Li^+ イオンの半径 (R_{Li}) の比 (r/R_{Li}) は次のようになる. 8a 位置から 16c 位置へのジャンプでは $r/R_{\text{Li}} = 0.82$, 16c 位置から 8a 位置へのジャンプでは $r/R_{\text{Li}} = 0.60$, 16d 位置から 48f 位置へのジャンプでは $r/R_{\text{Li}} = 0.43$, 16d 位置から 8b 位置へのジャンプでは $r/R_{\text{Li}} = 0.26$ である. これらの値から, 陰イオンが歪んだ立方最密充填をすることにより, 8a 位置の Li^+ イオンのジャンプの障壁はより低くなり, 16d 位置の Li^+ イオンのジャンプの障壁はより高くなることが分かる. また, 16c 位置の Li^+ イオンのジャンプの障壁は, 16d 位置の Li^+ イオンのジャンプの障壁よりも低くなる. したがって, スピネル構造中では, 8a 位置→16c 位置→8a 位置が, Li^+ イオンの優先的な伝導経路となるのであろう.

5. 結 論

ラムズデライト型 $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ とスピネル型 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を作製し, 導電率の温度依存性とアニールの影響を調べたところ, 以下に示す結果が得られた.

(1) $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ の導電率のアレニウスプロットでは, 良好な直線関係が見られ, 活性化エネルギーは 0.50 eV であった. $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ の導電率は, 486°C でのアニールにより 37 時間までは変化しなかったが, その後急激に低下した.

導電率の低下は、ラムズデライト相から六方晶相への転移に起因する。

(2) Li₄Ti₅O₁₂ の導電率のアレニウスプロットでは、350°C以下で直線関係が見られ、活性化エネルギーは0.51 eVであった。Li₄Ti₅O₁₂ の導電率は、490°Cでアニールしてもほとんど変化しなかった。

スピネル構造中のLi⁺イオンの伝導機構を、ボトルネック半径とLi⁺イオン半径の比によって考察したところ、Li⁺イオンの優先的な経路は8a位置→16c位置→8a位置であることが示された。

文 献

- 1) J. C. Mikkelsen, Jr., *J. Am. Ceram. Soc.*, **63**, 331-35 (1980).
- 2) B. Morosin and J. C. Mikkelsen, Jr., *Acta Cryst. B*, **35**, 798-800 (1979).
- 3) I. Abrahams, P. G. Bruce, W. I. F. David and A. R. West, *J. Solid State Chem.*, **78**, 170-77 (1989).
- 4) J. B. Boyce and J. C. Mikkelsen, Jr., *Solid State Commun.*, **31**, 741-45 (1979).
- 5) 坪根大輔, 岩本政明, 清水紀夫, *J. Ceram. Soc. Japan*, **100**, 791-96 (1992).
- 6) 坪根大輔, 清水紀夫, *J. Ceram. Soc. Japan*, **101**, 654-58 (1993).
- 7) J. B. Boyce, J. C. Mikkelsen, Jr. and B. A. Huberman, *Solid State Commun.*, **29**, 507-10 (1979).
- 8) R. G. Buckley, B. P. Clayman and J. C. Mikkelsen, Jr., *Phys. Rev. B*, **26**, 6509-15 (1982).
- 9) D. C. Johnston, *J. Low Temp. Phys.*, **25**, 145-75 (1976).
- 10) M. S. Islam and C. R. A. Catlow, *J. Solid State Chem.*, **77**, 180-89 (1988).
- 11) C. J. Chen, M. Greenblatt and J. V. Waszczak, *Solid State Ionics*, **18/19**, 838-46 (1986).
- 12) C. J. Chen, M. Greenblatt and J. V. Waszczak, *Mater. Res. Bull.*, **21**, 609-19 (1986).
- 13) R. Kanno, Y. Takeda and O. Yamamoto, *Mater. Res. Bull.*, **16**, 999-1005 (1981).
- 14) R. Kanno, Y. Takeda, K. Takada and O. Yamamoto, *Solid State Ionics*, **9/10**, 153-56 (1983).
- 15) C. Cros, L. Hanebali, L. Latié, G. Villeneuve and W. Gang, *Solid State Ionics*, **9/10**, 139-48 (1983).
- 16) R. Kanno, Y. Takeda, K. Takada and O. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 469-75 (1984).
- 17) J. L. Soubeyroux, C. Cros, W. Gang, R. Kanno and M. Pouchard, *Solid State Ionics*, **15**, 293-300 (1985).
- 18) R. Kanno, Y. Takeda, A. Takahashi, O. Yamamoto, R. Suyama and S. Kume, *J. Solid State Chem.*, **71**, 196-204 (1987).
- 19) H. D. Lutz, P. Kuske and K. Wussow, *Solid State Ionics*, **28-30**, 1282-86 (1988).
- 20) R. Kanno, Y. Takeda, A. Matsumoto, O. Yamamoto, R. Suyama and S. Kume, *J. Solid State Chem.*, **75**, 41-51 (1988).
- 21) R. Kanno, Y. Takeda, A. Takahashi, O. Yamamoto, R. Suyama and S. Kume, *J. Solid State Chem.*, **72**, 363-75 (1988).
- 22) H. J. Steiner and H. D. Lutz, *J. Solid State Chem.*, **99**, 1-11 (1992).
- 23) I. M. Hodge, M. D. Ingram and A. R. West, *J. Electroanal. Chem.*, **74**, 125-43 (1976).
- 24) 水谷惟恭, 石沢伸夫, “セラミックデータブック 1985”, セラミックデータブック編集委員会編, 工業製品技術協会 (1985) pp. 42-56.