

# ニッケル・水素化物電池用正極導電剤の検討 —ナトリウムイオンをドーブした高導電性 高次コバルト化合物の合成—

## Investigation on Conductive Additive Materials for Positive Electrode of Ni-MH Battery: Synthesis of Sodium Ions-doped High Valence State Cobalt Compound with High Electroconductivity

中 嶋 亜 希\* 森 下 正 典\* 川 部 佳 照\* 綿 田 正 治\*\*

Aki Nakashima Masanori Morishita Yoshiteru Kawabe Masaharu Watada

### Abstract

The nickel-hydroxide positive electrode with sodium ion-doped cobalt compound as an additive in the active materials has been investigated to enhance the electrochemical performance of Ni-MH battery. The compound was prepared by two processes: heat treatment of the mixture of CoO and Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in nickel crucible under air atmosphere and immersion of the product in the water. The characterization of this compound by the Rietveld refinement analysis reveals that the composition consists of two compounds; i.e. Na<sub>x</sub>MO<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O and M(OH)<sub>2</sub> (x<1, M = Co/Ni). The former Na<sub>x</sub>MO<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O was the layer material containing intercalated sodium ion and H<sub>2</sub>O molecule in the interlayer space. The cobalt ion in this compound was oxidized to the higher oxidation state over Co (III), resulting in the higher electrical conductivity. Moreover, the new nickel composite active materials were prepared from the same procedure with additional nickel source of NiO. The XRD patterns for the materials were characterized as multi-compound mixture of γ-NiOOH, β-Ni(OH)<sub>2</sub>, and Na<sub>x</sub>MO<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O (x<1, M = Co/Ni). The new active material delivered high discharge capacity of 220 mAh/g at 0.2 C rate. This remarkable improvement of active material utilization was attributed to the introduced Na<sub>x</sub>MO<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O playing an important role as current correction enhancer of the active material particles by its high electroconductive property in the positive active material.

*Key words*: Ni-MH battery; Conductive cobalt oxide compound; Positive active material

### 1 緒言

\* 研究開発センター 第二開発部

\*\* 研究開発センター 第四開発部

Ni-MH 電池は、高容量、高安全、高耐久性を備え、

かつ環境適合性にすぐれているために、ニッケル・カドミウム電池や使い捨て乾電池の代替品、さらには、地球温暖化防止（二酸化炭素排出規制）対策として、近年、注目されているハイブリッド車(HEV)用電池に幅広く実用化されている。この電池の正極には、現在、主にペースト式電極が適用されており、その活物質利用率を高めるための導電剤の適切な利用が必要不可欠な技術となっている。

正極活物質は、放電末期では絶縁体の水酸化ニッケル〔Ni(OH)<sub>2</sub>〕であるが、充電進行にともない導電性の高いオキシ水酸化ニッケル(NiOOH)に変化するために、充電過程はとくに導電剤がなくても進行する。しかしながら、放電過程では、絶縁体のNi(OH)<sub>2</sub>に変化するために、放電の進行にともない活物質粒子間や活物質粒子と集電体基板との導電路が切断され、活物質利用率の顕著な低下を生じることになる。したがって、Ni(OH)<sub>2</sub>電極の高性能化や利用率向上には、導電性の乏しい活物質への高導電性の付与（導電剤の添加等）は重要な技術となっている。

これまでの有効な導電性を付与する手段としては、一酸化コバルト(CoO)や水酸化コバルト〔Co(OH)<sub>2</sub>〕の添加があり、これらのコバルト化合物はアルカリ電解液中で充電することによって導電性のオキシ水酸化コバルト(β-CoOOHあるいはH<sub>x</sub>CoO<sub>2</sub>)に変化し、活物質粒子間を導電性ネットワークで接続する機能をもつ<sup>1)</sup>。また、その応用として、CoOOHでNi(OH)<sub>2</sub>粒子の表面を被覆することや<sup>2,3)</sup>、さらに導電性を高めるために、CoOOHにアルカリカチオンをドーピングすることなどがおこなわれている<sup>4,5)</sup>。たとえば、CoOに水酸化ナトリウム(NaOH)を加え、110℃の空気酸化して合成して得た高次コバルト酸化物は、ナトリウムイオンが層間にインターカレートした層状構造の結晶であり、高い導電性を示すことが知られている<sup>6)</sup>。

古くは、このような方法以外にも、ニッケル酸化物とコバルト酸化物にアルカリ過酸化物を加え、これを溶融・焼成して高次ニッケル複合酸化物を合成し、正極活物質として利用できることが知られている<sup>7-9)</sup>。しかしながら、これらの生成物の結晶構造の詳細な解析はおこなわれていない。

本研究では、CoOとアルカリ過酸化物との溶融により、アルカリカチオンをドーピングした高次コバルト酸化物を主体とするコバルト化合物の合成を試み、その結晶構造や導電性について検討した。さらに、過剰の酸化ニッケル(NiO)にCoOとアルカリ過酸化物を加え、これを溶融・焼成し、アルカリカチオンをドー

した導電性物質を活物質バルクに含有するニッケル複合酸化物の合成を試み、正極活物質材料としての可能性を検討した。その結果について、以下に報告する。

## 2 実験

### 2.1 高次コバルト化合物の合成

高次コバルト化合物の合成は、まず、CoOに過酸化ナトリウム(Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)を混合し、これをニッケル製るつぼに入れ、電気炉内にて大気中で仮焼成(400℃にて1時間)および本焼成(800℃にて3時間)をおこなった。得られた生成物を室温まで冷却した後、イオン交換水に浸漬し2日間放置した。その後、沈殿生成物を吸引ろ過して分別し、室温下にて乾燥させ最終生成物を得た。CoO粉末とNa<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の混合割合は、モル比で1:10, 1:15, 1:25の3水準とした。

### 2.2 高次コバルト化合物を含有するニッケル複合酸化物の合成

過剰のNiOに少量のCoOを混合し、Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>を加えて、2.1節と同様の手順および条件にて焼成した。その後、水に浸漬してニッケル複合酸化物を得た。NiO, CoO, およびNa<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の混合割合は、モル比で10:1:15とした。また、比較対照として、NiOとNa<sub>2</sub>O<sub>2</sub>の粉末をモル比で10:15として混合し、これを上と同様に焼成、浸漬したものを合成した。

### 2.3 生成物の状態分析(キャラクターゼーション)

生成物について、放射光X線(SPring-8, ビームラインBL19B2)を用いて粉末X線回折(XRD)分析(波長0.07 nm)およびX線吸収微細構造(XAFS)分析をおこなった。得られたXRDパターンの解析には、Rietveld法(プログラム:RIETAN-2000<sup>10)</sup>)を用い、結晶相の同定や各相の結晶パラメータの精密化、それぞれの存在比率の算出をおこなった。XAFS分析は、Co-K吸収端について透過法によりおこない、得られたスペクトルの解析(プログラム:REX2000, RIGAKU)から、コバルトの酸化状態を求めた。導電率は、試料100 mgを8 mm φのペレットに成形し、10 MPaの加圧下で交流二端子法にて抵抗値を測定し、算出した。また、Na, K, Co, Niの化学分析はICP法によりおこなった。

### 2.4 電気化学的特性の評価

合成したニッケル複合酸化物の活物質としての電気化学的特性を評価するためにつぎの手順で電極を作製した。活物質を1 mass%のカルボキシメチルセルロース(CMC)水溶液に混合してペースト状とし、ポ

リテトラフルオロエチレン (PTFE) 分散液を少量添加した。その後、これを発泡ニッケル多孔体に充填・乾燥した後、これを所定の厚さまでプレスして電極を得た。この電極の両側をセパレータを介して希土類-ニッケル系の  $AB_5$  合金を充填した水素吸蔵合金電極ではさみ、開放セルを作製した。参照極には Hg/HgO 電極、電解液には 6.8 M の KOH 水溶液を用いた。この開放形セルにて充放電をおこない、電気化学的特性を評価した。充電は 0.1 CmA で 15 時間、放電は 0.2 CmA を標準とした。

### 3 結果と考察

#### 3.1 ナトリウムイオンをドーブした高次コバルト化合物の結晶構造と導電性

CoO 粉末と  $Na_2O_2$  粉末をニッケル製るつぼ内で焼成した後の生成物 (a)、およびそれを水に浸漬して得られた生成物 (b) の化学組成分析をおこなった。その結果、おのおのの生成物は、ナトリウムとコバルト以外にニッケルの相当量 (約 40 mass%) を含有し、Na/Co/Ni の 3 成分複合酸化物であることがわかった。これは、強酸化剤である  $Na_2O_2$  (400 °C 以上で溶融) が反応容器であるニッケル製るつぼと反応し、ニッケルが生成物中に取り込まれたことに起因するものと考えられる。

これらの生成物の粉末 X 線回折パターンを Fig. 1 に示す。焼成後の生成物 (a) の主成分は、 $Na^+$  が層間

に介在する層状複合酸化物  $Na_xMO_2$  ( $x < 1$ ,  $M = Co/Ni$ ) (格子定数:  $a = 0.283$  nm,  $c = 1.56$  nm, 層間距離: 0.523 nm) であることがわかった。副生成物として、炭酸ナトリウム ( $Na_2CO_3$ ) と少量の金属酸化物 MO ( $M = Ni/Co$ ) が認められた。また、焼成後、水に浸漬して得られた生成物 (b) は、リートベルト解析の結果、焼成後の主成分である  $Na_xMO_2$  の層間が大きく伸張した層状複合酸化物の水和物  $Na_xMO_2 \cdot nH_2O$  ( $x < 1$ ,  $M = Co/Ni$ ) を主成分とし、 $\beta$ -Ni(OH)<sub>2</sub> と類似の結晶構造をもつ複合水酸化物  $M(OH)_2$  ( $M = Co/Ni$ ) を副成分とする 2 相からなることがわかった (Fig. 2)。

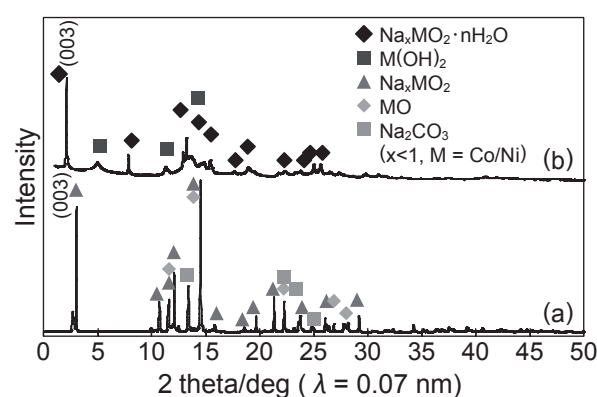


Fig. 1 Synchrotron XRD patterns for conductive sodium ions-doped cobalt compounds synthesized by different methods. (a) Heat-treated mixture of CoO and  $Na_2O_2$  at 800 °C for 3 h, (b) After immersion of the obtained mixture (a) in water for 2 days.

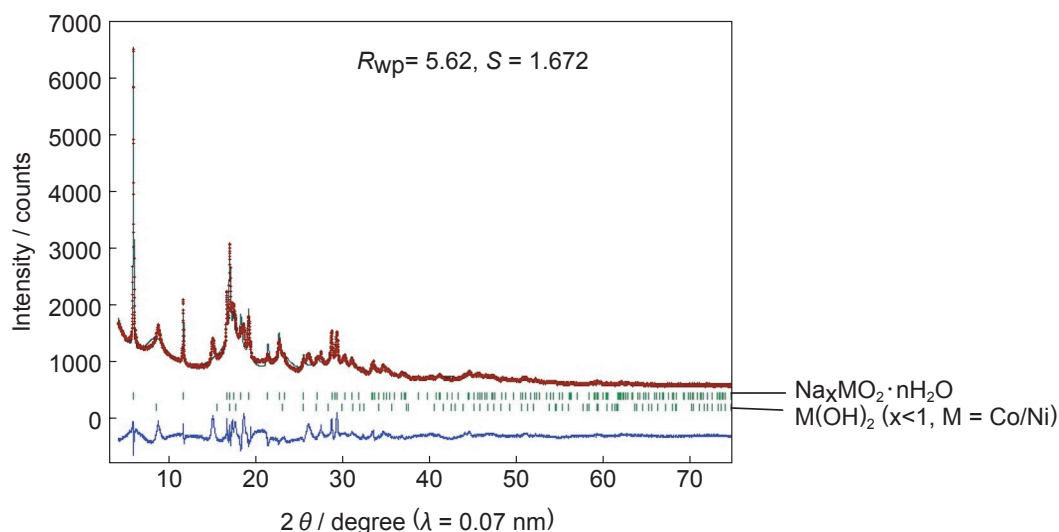


Fig. 2 Observed XRD pattern of conductive sodium ions-doped cobalt compound synthesized by process (b) in Fig. 1 and their calculated one on the basis of the Rietveld refinement analysis.

リートベルト解析の結果, 得られた  $\text{Na}_x\text{MO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $x < 1$ ,  $M = \text{Co/Ni}$ ) の結晶構造モデル図を Fig. 3 に示す<sup>11)</sup>.  $\text{Na}_x\text{MO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  は, 2種類の Co サイトが存在する空間群 R3m の構造モデルを仮定することで適切にフィッティングでき,  $\text{Na}^+$  と  $\text{H}_2\text{O}$  が層間にインターカレートした層状構造 (格子定数が  $a = 0.278 \text{ nm}$ ,  $c = 2.05 \text{ nm}$  (層間距離:  $0.701 \text{ nm}$ )) であった. 層間距離の伸張 ( $0.523 \Rightarrow 0.701 \text{ nm}$ ) は,  $\text{Na}^+$  に加えて水分子 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) がインターカレートした結果と考えられる.

つぎに, 出発原料の CoO と酸化剤  $\text{Na}_2\text{O}_2$  の混合比率を 1/1 から 1/25 に変えて合成した生成物の導電性を検討した. おおのの生成物について, 焼成後と水に浸漬 (加水反応) 後に測定した導電率の比較を Fig. 4 に示す. 導電率は, いずれの場合においても, 水に浸漬することによって顕著に増加し, CoO 量に対して酸化剤の量の比率がもっとも大きいとき ( $\text{Co/Na} = 1/25$ ) に高い導電性を示す. これまでにも, オキシ水酸化コバルト ( $\text{CoOOH}/\text{H}_x\text{CoO}_2$ ) の導電性と結晶構造との関係に関する研究は多くある<sup>12)</sup>. たとえば, 層間に  $\text{Na}^+$  や  $\text{H}_2\text{O}$  がインターカレートしたオキシ水酸化コバルト ( $\text{CoOOH}/\text{H}_x\text{CoO}_2$ ) は, コバルト酸化数が 3 価以上となり, 高い導電性を示すことが報告されている<sup>13)</sup>. そこで, 種々の Co/Na 混合比で合成した生成物 (b) のコバルト酸化状態をしらべるため, XAFS 分析をおこなった. 分析サンプルおよび価数が既知のコバル

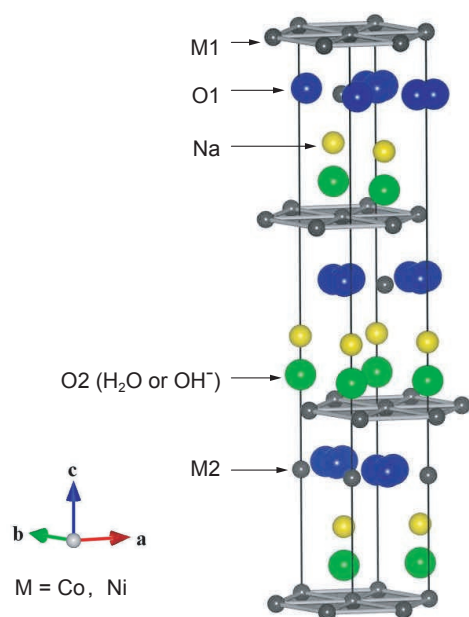


Fig. 3 Structural model for  $\text{Na}_x\text{MO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $x < 1$ ,  $M = \text{Co/Ni}$ ).

ト化合物 (0 価: Co foil, 3 価:  $\text{LiCoO}_2$ ) を比較した Co-K 吸収端 XANES スペクトルを Fig. 5 に, これらの吸収端エネルギー差をコバルト酸化数に対してプロットしたものを Fig. 6 に示す. 合成時の酸化剤比率の増加とともに, 吸収端の位置が高エネルギー側にシフトしている. 酸化数がいずれも 3 価以上の値を示し

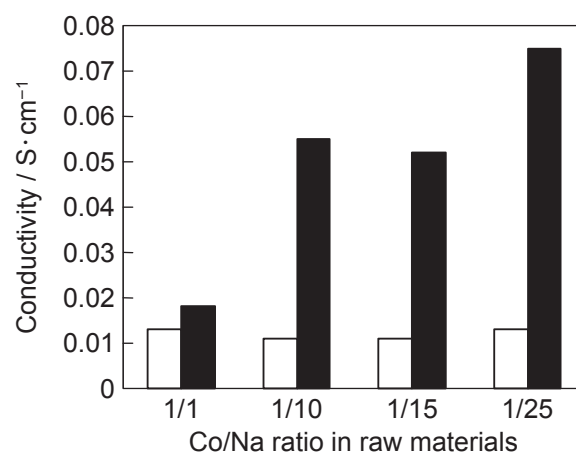


Fig. 4 Conductivity of conductive sodium ions-doped cobalt compound synthesized with raw mixture materials of various Co/Na ratios. □ Heat-treated mixtures of CoO and  $\text{Na}_2\text{O}_2$  at  $800^\circ\text{C}$  for 3 h, ■ After immersion of its obtained mixture in water for 2 days.

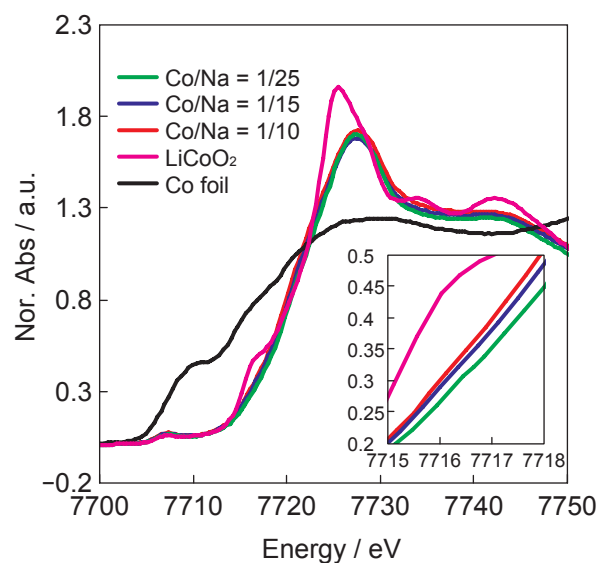


Fig. 5 XANES spectra of Co-K edge for conductive sodium ions-doped cobalt compound synthesized by process (b) in Fig. 1 using raw mixture materials of various Co/Na ratios.

ているので、 $\text{Co}^{3+}$ と $\text{Co}^{4+}$ の混合原子価状態であることがわかる。その中でも、シフトが一番大きい生成物(混合比率:1/25)のコバルトの酸化数は3.34価であり、もっとも高い導電率(0.075 S/cm)を示す。これらのことから、コバルトの酸化状態と導電率には相関があり、コバルトの酸化数が増すほど導電率は向上する傾向にあると考えられる。

以上の結果より、 $\text{Na}^+$ および水分子をドーピングした層状複合酸化物 $\text{Na}_x\text{MO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $M = \text{Co}/\text{Ni}$ )は、高次のコバルト酸化状態( $\text{Co}^{3+} + \text{Co}^{4+}$ )をもつことにより高い導電率を示すことから、正極活物質の導電剤として有望な化合物と考えられる。

### 3.2 ニッケル複合酸化物の電気化学的性能

$\text{Na}^+$ および $\text{H}_2\text{O}$ がインターカレートした層状複合酸化物を導電剤として含有するニッケル複合酸化物の正極活物質としての作動の可能性をしらべるために、その電気化学的性能を検討した。これを正極として充放電したときの放電容量の推移をFig. 7に示す。合成時にCoを共存させた活物質の放電容量は220 mAh/gと高い値となったが、Coを共存させない場合は130 mAh/gと低い値を示す。このことは、ニッケル活物質の合成時に含まれる導電性の高次コバルト化合物が、活物質の放電容量の増大に寄与することを示唆している。その作用機構をしらべるために、まず、合成過程での生成物の同定をXRD分析によっておこなった。焼成後においては、Coを共存させたものは

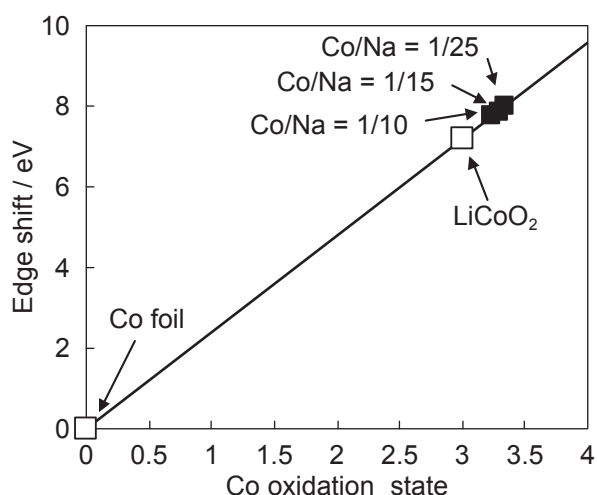


Fig. 6 Relation between the edge shift obtained from XANES analysis and cobalt oxidation state for conductive sodium ions-doped cobalt compounds synthesized by process (b) in Fig. 1 using raw mixture materials of various Co/Na ratios.

$\text{NaNiO}_2$ と $\text{Na}_x\text{MO}_2$  ( $x < 1$ ,  $M = \text{Ni}/\text{Co}$ )の2相が、Coを共存させないものは $\text{NaNiO}_2$ が生成している。また、水に浸漬した後においてはFig. 8に示すように、Coを共存させたものでは、 $\gamma$ -MOOH、 $\beta$ -MOOHおよび $\text{Na}_x\text{MO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $x < 1$ ,  $M = \text{Co}/\text{Ni}$ )の3相が、Coを共存させないものでは、 $\gamma$ -NiOOHと $\beta$ -NiOOHの2相が生成しているのがわかる。このように、Coを共存させたものには、 $\text{Na}^+$ と $\text{H}_2\text{O}$ がインターカレートした層状複合酸化物 $\text{Na}_x\text{MO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $x < 1$ ,  $M = \text{Ni}/\text{Co}$ )の類似相が水浸漬により自発的に生成すると考えられる。また、焼成後に生成した $\text{NaNiO}_2$ は、水に浸漬することによって加水分解し、 $\text{Na}^+$ とプロトン

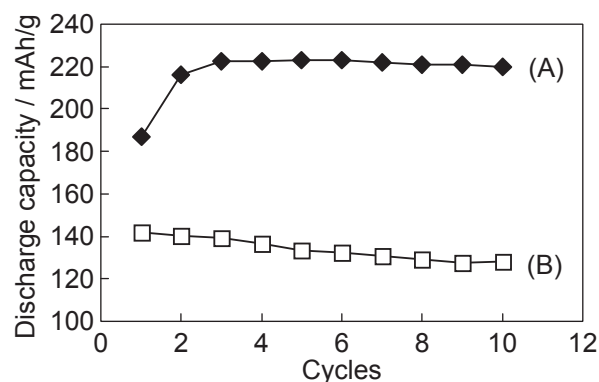


Fig. 7 Initial charge/discharge performance for positive electrodes with nickel composite oxides active materials synthesized by using the raw mixture materials of (A) NiO, CoO, and  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , and (B) NiO and  $\text{Na}_2\text{O}_2$ . Charge: 0.1 CmA for 15 h; Discharge: 0.2 CmA to 0 V vs. Hg/HgO.

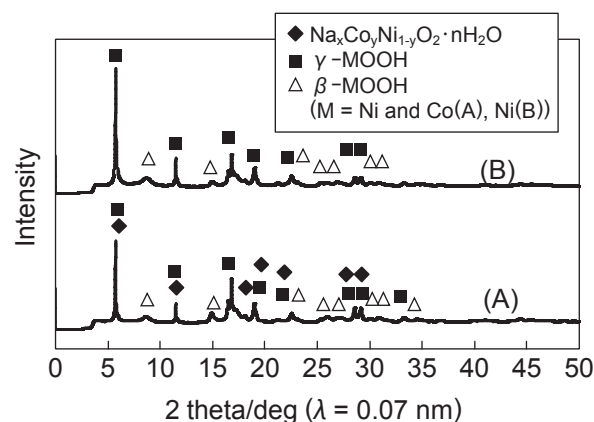
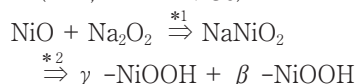
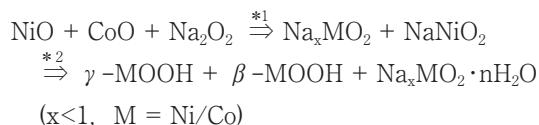


Fig. 8 Synchrotron XRD patterns for positive active materials synthesized by using the raw mixture materials of (A) NiO, CoO, and  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , and (B) NiO and  $\text{Na}_2\text{O}_2$ .

( $\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$ )のイオン交換やオキシ水酸化物への還元が進行するものと考えられる。これらの反応過程における生成物の変遷をまとめると、つぎようになる。



\*1 Melt fusion reaction

\*2 Hydrolysis / ion-exchange reaction

つぎに、上記の正極を10サイクル充放電したのち、放電末期の活物質について、XRD分析をおこなった。その結果をFig. 9に示す。Coを共存させたものでは、主に $\beta\text{-M}(\text{OH})_2$ と $\text{K}_x\text{MO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $x < 1$ ,  $\text{M} = \text{Co/Ni}$ )の2相が存在し、Coを共存させないものでは、 $\gamma\text{-NiOOH}$ と $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ の2相が認められる。このように、合成時にCoを共存させると、合成後において活物質中に生成した層状複合酸化物 $\text{Na}_x\text{MO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $x < 1$ ,  $\text{M} = \text{Ni/Co}$ )は、充放電を繰り返した後においても、カチオンが置換した $\text{K}_x\text{MO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ として存在する。その変化は、 $\text{Na}_x\text{MO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の層間に存在する $\text{Na}^+$ が、充放電過程において、電解液の $\text{K}^+$ とイオン交換し、 $\text{K}^+$ が層間に挿入した $\text{K}_x\text{MO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ に変移するものと考えられる。

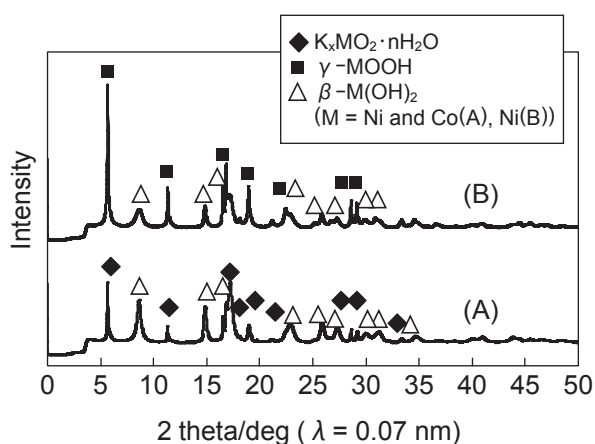


Fig. 9 Synchrotron XRD patterns for the pulverized samples prepared from the positive electrode after 10 cycles under the condition of 0.2 CmA discharge to 0 V vs. Hg/HgO after 0.1 CmA charge for 15 h. Active materials were synthesized by using the raw mixture materials of (a) NiO, CoO, and  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , and (b) NiO and  $\text{Na}_2\text{O}_2$ .

さらに、活物質の充放電サイクル前および10サイクル後における各相の存在比率をリートベルト解析より求めた。その結果をFig. 10に示す。Coを共存させた電極では、 $\text{A}_x\text{MO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $x < 1$ ,  $\text{A} = \text{Na}^+$  or  $\text{K}^+$ ,  $\text{M} = \text{Co/Ni}$ )が充放電前後において約20%の一定量で安定して存在し、 $\gamma/\beta\text{-MOOH}$ は $\beta\text{-M}(\text{OH})_2$ に放電されているのがわかる。一方、Coを共存させない電極では、 $\gamma/\beta\text{-NiOOH}$ はその一部のみが $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ に放電され、ほとんどが放電されずに $\gamma\text{-NiOOH}$ のまま残存しているのが認められる。これら結果は、Fig. 7のサイクル特性とよく一致する。

以上のことから、合成時にCoを共存させた活物質を用いた正極が高い利用率を示すのは、活物質合成時に形成されたアルカリカチオンをドーブした層状コバルト/ニッケル複合酸化物の相が導電助剤として機能し、その結果として大きな放電容量が得られるものといえる。

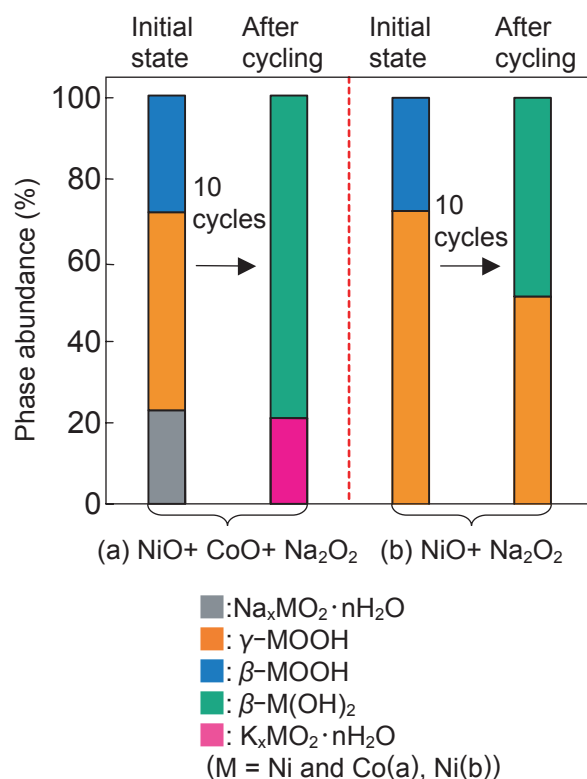


Fig. 10 Change in phase abundance by the Rietveld analysis for the positive active materials of Ni-MH cells after 10 cycles under the condition of 0.2 CmA discharge to 0 V vs. Hg/HgO after 0.1 CmA charge for 15 h. Active materials were synthesized by using the raw mixture materials of (a) NiO, CoO, and  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , and (b) NiO and  $\text{Na}_2\text{O}_2$ .

## 4 結論

水酸化ニッケル正極活物質用新規導電剤の開発を目的として、一酸化コバルト (CoO) と強酸化剤の過酸化ナトリウム (Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) を溶融・焼成したのち、水に浸漬して合成したコバルト化合物の結晶構造および導電性についてしらべた。さらに、それを含むニッケル複合酸化物の正極活物質としての電気化学的特性評価をおこなった。その結果、つぎのことがわかった。

- (1) 合成して得られる高次コバルト化合物は、0.075 S/cm の高い導電性を示す。また、その主成分は、Na<sup>+</sup> と H<sub>2</sub>O を層間にインターカレートした層状構造の高次コバルト複合酸化物 (Na<sub>x</sub>MO<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O : x < 1, M = Co/Ni) である。
- (2) 高次コバルト複合酸化物は、正極活物質の導電剤として有効に機能して、その利用率の向上に大きく寄与する。

## 謝 辞

本研究は、産業技術総合研究所・関西センター（ユビキタスエネルギー研究部門・電池システム連携研究体長の境哲男先生）との共同研究開発において実施したものであり、関係各位に深く感謝いたします。

## 文 献

- 1) M. Oshitani, H. Yufu, K. Takashima, S. Tsuji, and Y. Matsumaru, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 1590 (1989).
- 2) M. Yano, T. Ogasawara, Y. Baba, M. Tadokoro, and S. Nakahori, *Electrochemistry.*, **69**, 858 (2001).
- 3) M. Kodama, M. Kanemoto, S. Ochiai, M. Kuzuhara, M. Watada, and M. Oshitani, *YUASA-JIHO*, (95), 7 (2003).
- 4) F. Tronel, L. Guerlou-Demourgues, M. Basterreix, and C. Delmas, *J. Power Sources.*, **158**, 722 (2006).
- 5) M. Dowin, L. Guerlou-Demourgues, L. Goubault, P. Bernard, and C. Delmas, *J. Electrochem. Soc.*, **156**, A459 (2009).
- 6) 森下正典, 棚瀬繁雄, 境哲男, 落合誠二郎, 尾崎哲也, 掛谷忠司, 川部佳照, 綿田正治, 電気化学会第 75 回大会要旨集, p.6 (2008).
- 7) John F. Jackovitz and Earl A. Pantier, *United States Patent*, 4,016,091 (1977).
- 8) J. J. Braconnier, C. Delmas, C. Fouassier, M. Figlarz, B. Beaudouin, and P. Hagemuller, *Revue de Chimie minérale.*, **21**, 496-508 (1984).
- 9) Lawrence D. Dyer, Bernard S. Borie, Jr., and G. Pedro Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 1499 (1954).
- 10) Fujio Izumi and Takuji Ikeda, *Mater. Sci. Forum.*, **321-324**, 198 (2000).
- 11) K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.*, **41**, 653-658 (2008).
- 12) M. Butel, L. Gautier, and C. Delmas, *Solid State Ionics.*, **122**, 271 (1999).
- 13) V. Pralong, A. Delahaye-Vidal, B. Beaudoin, J-B. Leriche, and J-M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 1306 (2000).