

研 究 解 説

スーパーキャパシタ正極を目指した酸化バナジウムゲルと
カーボン粒子の複合化Fabrication of Composite Cathode of V_2O_5 /Carbon for High Rate Discharge

日比野 光 宏*・池 田 雄 次**・工 藤 徹 一***

Mitsuhiro HIBINO, Yuji IKEDA and Tetsuichi KUDO

1. は じ め に

地球環境問題や資源問題が深刻化するなかで、燃料電池を電源とする電気自動車 (FCEV) の開発が世界的に盛んである。しかし、瞬発力の小さい燃料電池だけで十分な加速性能や登坂性能を得ることは難しく、出力密度 (W/kg) の大きいパワー供給用の補助電源が必要である。また、これを用いて減速時等のエネルギー回収を行えば一層の高効率化も可能となる。このような大きな負荷移動に対応するための補助電源として有望視されているのがスーパーキャパシタ (SC) と呼ばれるデバイスである。通常の SC は電気化学的に不活性な電極と電解液界面の電気二重層容量を利用するもの (EDLC) で、エネルギーおよび出力密度がそれぞれ 1 Wh/kg および 1 kW/kg 程度の性能を有するものが開発されており、半導体メモリのバックアップ用電源などの電子機器用途では実用化されている。しかし、電気自動車などへの応用を想定した場合には、約 1 桁におよぶエネルギー密度と出力密度の向上が要求される。これを実現するためには、EDLC そのものの性能を向上させるというアプローチのほかに、エネルギー密度的に圧倒的に有利な電気化学反応 (faradaic process) に伴う擬似容量を積極的に利用しようとするアプローチがある。つまり、リチウムイオン電池などの二次電池を、多少のエネルギー密度の犠牲の上に、超高速充放電化しようとするものであり、我々のとったアプローチである。

リチウムイオン電池においては正極、負極ともリチウムの電気化学的インターカレーション反応が利用され、エネルギー密度は数 100 から 1000 Wh/kg と極めて大きい。しかし出力密度は数 100 W/kg で、EDLC の 1 kW/kg に比較してはるかに小さい。これは主としてインターカレーションホスト中のリチウムの拡散があまり速くなく、拡散現象

に伴う分極がハイレートの充放電時に大きくなるためである。ホスト自体の拡散係数を大きくすることは難しいが、表面積を大きくすれば実効的な電流密度が増大し同じ効果が期待できる。本研究では正極のホスト材料として非晶質酸化バナジウムを取り上げ、高表面積化を図るとともに、高導電率化も追求した。

非晶質酸化バナジウムはリチウムインターカレーションホストとして機能し、作成方法によっては高表面積の試料が得られることが知られている。しかし、リチウムをインターカレーションするための電流は、ホスト中でのリチウムイオンの拡散時間、導電率、および電解液との界面の構造によって制限されてしまう。このため、スーパーキャパシター用電極材料として利用するために、異元素ドーピングによって導電率を高める試み¹⁾や、エアロゲル化することによって表面積を大きくする²⁾などの工夫が行われている。

本研究では、電気自動車用補助電源として利用することを想定し (出力密度 ~ 3 kW/kg, エネルギー密度 ~ 20 Wh/kg), 電極の作製および評価を行った。電極作成上の工夫として、酸化バナジウムゾルにアセトンを加え、カーボンと混合することによって V_2O_5 /カーボン複合電極を作製し、その電気化学特性を評価した。さらに、実用時に必要となるサイクル特性の向上を目指し、充放電する電位範囲と容量劣化の関係の評価を行った。

2. V_2O_5 /カーボン複合電極の作成と充放電特性

2.1 緒言

粒径が小さく、表面積の大きい試料を作成するために、 V_2O_5 キセロゲルの合成に際しゾルからのゲル化条件を変えたり、あるいはキセロゲルを遊星ボールミルにより粉碎するなど種々の方策を試したが、高 C レートでの充放電は困難であった。(ここで、電流密度を表す単位として C レートを用いた。1 C は、全容量を 1 時間で充電及び放電する時の電流密度を表し、本研究での目標性能からは約 20 C での充放電、つまり 3 分間で全容量を放電できる電

*東京大学生産技術研究所 物質・生命部門

** NEC エレクトロニクス

*** 東京大学生産技術研究所 名誉教授

極が必要となる。)そこで、我々は、一旦 V_2O_5 ゾルが凝集し、キセロゲル化してしまうと、キセロゲル粒子は期待通りに小さくならず、導電助剤の炭素粉末との混合状態が悪く、電極全体の電子伝導性が損なわれると考えた。そこで、凝集していない状態 (ゾル) のまま、カーボンと混合する方法を試すことにした。しかし、ただ混合するだけでは、カーボンは疎水性であるため、 V_2O_5 ゾルとの混合は進まない。そこで、 V_2O_5 ゾルに界面活性剤としてのアセトンを加え、さらにカーボンを加えたところ、溶液中にカーボンが非常に良く分散した。

本節では、複合電極作成条件の最適化を目的として、ゾルとカーボンとの混合方法、カーボンの種類及び量などが充放電に与える影響を調べた。

2.2 実験

2.2.1 V_2O_5 ゾルの合成

V_2O_5 ゾルの作成法には溶融法、イオン交換法など各種存在する³⁻⁵⁾。我々は、これまでの研究からノウハウの蓄積のあるバナジウム粉末と過酸化水素水との反応を利用して作成した⁶⁾。以下に簡単に述べる。30 wt % 過酸化水素水 100 cm³ を氷浴中で攪拌しながら金属バナジウム粉末 (325 メッシュ) 1 g を 20 分間隔で 3 回に分けて加え、3 時間程反応させると茶褐色透明な過酸化ポリバナジン酸水溶液となる。得られた溶液を吸引濾過して未反応物を除去し、室温で放置した。約 15 分放置すると発泡が激しくなり、発熱しながら過剰の過酸化水素の分解が起こる。反応後に得られる茶褐色のゾルを室温で 12 時間エージングした。

2.2.2 複合電極の作成

V_2O_5 ゾルと純水、アセトンを 1 : 1 : 1 の比率で混合した後、カーボンを加え、攪拌、混合した。発砲金属化ニッケルを浸し、デシケーター中で 12 時間乾燥させ、120 °C で 5 時間熱処理を行い、電極とした。ここで混合方法、カーボンの種類及び量による充放電特性の違いを調べた。

<カーボンの種類>それぞれ特徴を持ったカーボンを使用した。リチウム二次電池正極で導電助剤として代表的なアセチレンブラック (電気化学工業株式会社製デンカブラック)、表面積が非常に大きな活性炭 BP-20 (クラレケミカル株式会社製)、導電パスの形成に有利な Ketjen Black EC (Ketjen Black International Company 製)、分散性の良いトーカブラック #8500/F (東海カーボン株式会社製) の 4 種である。これらカーボンの特性を表 1 に示す。カーボンはそれぞれ V_2O_5 に対して 130 wt % 用い、遊星ボールミルで、300 rpm、1 時間の条件で混合して電極を作成した。

<カーボンの量>カーボンの種類はアセチレンブラックで、 V_2O_5 に対して 10 wt %、20 wt %、80 wt %、130 wt %、200 wt %、400 wt % とし、遊星ボールミルで、300 rpm、1 時間の条件で混合して電極を作成した。

<混合方法>マグネティックスターラーで 1 時間混合し

た試料と、遊星ボールミルで 300 rpm、1 時間混合した試料を作成した。カーボンはアセチレンブラックを用い、 V_2O_5 に対して 130 wt % 用いた。

こうして作成した複合材料を正極として、金属リチウムを対極及び参照極として、電解液には、1 M の $LiClO_4$ のプロピレンカーボネート (PC) 溶液とした三電極セルによる定電流充放電測定を行った。電位範囲は、2.0 ~ 4.2 V とした。また、通常より大きな負荷に耐える電極が目標であるから評価は数 C ~ 数十 C の電流密度で行った。通常 1 C 以下程度で評価するリチウム二次電池と比較して桁違いに大きい。

こうして作成した複合電極について SEM 観察を行った。観察には V_2O_5 とアセトン、カーボンを混合した状態でアルミ箔上にキャストし、120 °C で乾燥した試料を用いた。また、カーボン比 130 wt % の試料については発泡金属ニッケルに含浸後、乾燥した状態 (電気化学測定を行う状態) も観察した。SEM は日立 S-4500 を用いた。

2.3 結果と考察

2.3.1 カーボンの種類と充放電特性

アセチレンブラック、活性炭 BP-20、Ketjen Black EC、トーカブラック # 8500/F を用いた試料に対し、2.0 V (vs. Li^+/Li) までの放電で V_2O_5 に挿入されたりチウムの量を図 1 に示す。それぞれの電極の各電流密度における電位と

Table 1 Properties of various carbon powders

カーボン種	平均粒径 / nm	比表面積 / m ² g ⁻¹	備考
アセチレンブラック	500	61	
活性炭 BP-20	15000	1980	活性炭 ポアサイズ 13
Ketjen Black EC	30 (一次粒子)	800	導電パスが出来やすい
トーカブラック #8500/F	14 (一次粒子)	290	分散性が良い

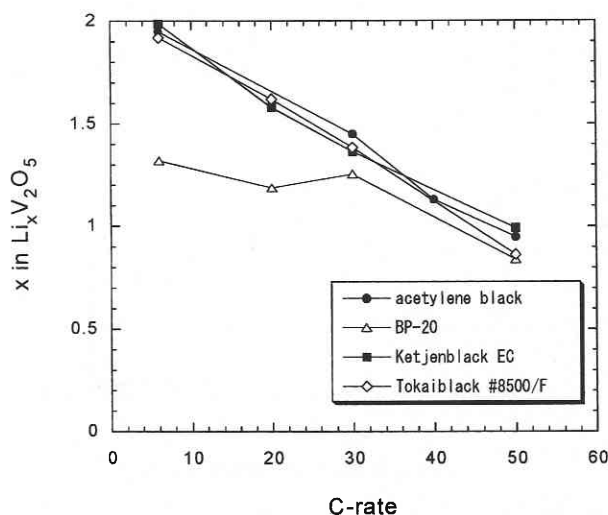


Fig. 1 The amount of inserted lithium in composite cathode with various kind of carbon as a function of C-rate.

放電時間の関係は、図が煩雑になるため図示していない。

図1から、低Cレートでは活性炭BP-20を用いた電極は、小さな容量（リチウム挿入量）しか示さず、他のカーボンではほとんど差がない。活性炭BP-20は、用いたカーボン中で最も表面積が大きい放電容量が小さいことから、 V_2O_5 ゾルは大表面積の基となっている活性炭の細孔には入らず、細孔を覆うような状態で凝集している、あるいは細孔に入っていたとしてもインターカレーションには使われないと考えられる。大きな電流密度でBP-20も他のカーボンと差がほとんど見られなくなるのは、後述するようにカーボンの表面にゲルがコートしていることが原因と見られる。すなわち、電流密度が小さいうちは、ゾル表面から遠い（深い）部分までリチウムが挿入された状態で、カットオフ電位になり、放電実験が終了する。カーボン表面付近までリチウムが達することで細孔の上にあるゲルの使用効率が下がる。一方、大きな電流密度では、どのカーボンを用いてもリチウムが表面付近だけに挿入した状態でカットオフに電位に達しているため、差が見られなかったと考えられる。

BP-20以外はどのカーボンを用いても同様の結果であったので、我々の手元に最も多くあったアセチレンブラックを以後の評価で使用することにした。

2.3.2 カーボン量と充放電特性

電極のアセチレンブラック量と放電過程でのリチウム挿入量との関係を図2に示す。カーボン量が増えるにしたがいリチウム挿入量は増加し、ある程度以上のカーボン量では挿入リチウム量は飽和している。また、飽和が始まるカーボン量は、用いる電流密度によって異なることも分かる。実用材料として考えた場合、電極の体積、重量、コストの

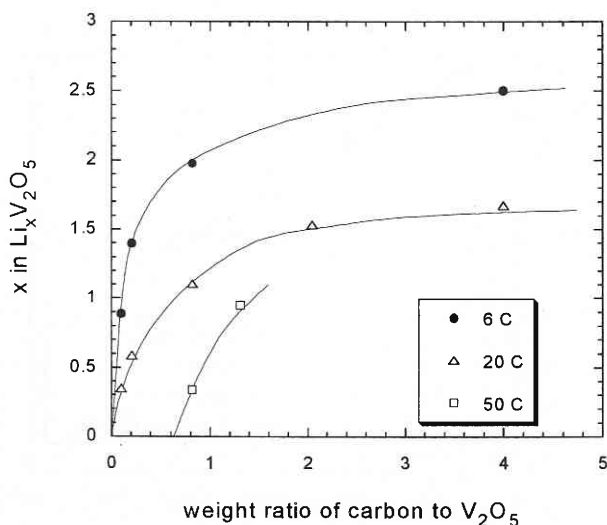


Fig. 2 The amount of inserted lithium in composite cathode as a function of weight ratio of carbon to vanadium oxide gel under various discharge current.

面からカーボン量は少ない方が有利であるから、電流密度に応じた最適なカーボン量を選択する必要がある。本研究の目標性能は約20Cに相当するので、カーボン量は130 wt %が最適であると結論した。

2.3.3 混合方法と充放電特性

マグネティックスターラーと遊星ボールミルを比較すると、後者の方がより混合が進み、放電結果にも反映すると予想されたが、両者を比較した図3では大きな違いは見られなかった。よって混合方法を変えても充放電特性にはほとんど差がないことが明らかとなった。6Cの条件では両者とも $Li_{1.9}V_2O_5$ 程度の組成となるまでリチウムは挿入される。

2.3.4 従来の V_2O_5 キセロゲル系電極との比較

本研究で作成した複合電極と従来の V_2O_5 キセロゲル(XRG)系電極の充放電特性について比較を行った。 V_2O_5 キセロゲル系電極の結果は宇賀治らの測定結果⁸⁾を引用した。キセロゲル系電極は、 V_2O_5 ゾルをロータリーエバポレーターを用いて乾燥固化後、ニッケル網上に塗布し、乾燥窒素雰囲気下200°Cで1時間熱処理して電極としている。導電助剤のカーボンはLonza製KS-15である。

図4にそれぞれの電極の電流密度と容量の関係を示す。キセロゲルでは重量比で V_2O_5 に対して50 wt %以上アセチレンブラックを加えても負荷特性はあまり向上しないため、50%のデータを示した。図4で例えば V_2O_5 1モルに対してリチウム約1.5モルの挿入に対応する容量(250 mAhg⁻¹)を得るのに、キセロゲル化した後にカーボンを加えた場合と比較して二桁大きな電流を流せることがわかる。この結果は V_2O_5 ゾル(液体)とカーボン(固体)との混合により、従来の V_2O_5 キセロゲル(固体)とカーボン(固体)との混合と比較して、混合状態が良好になり、

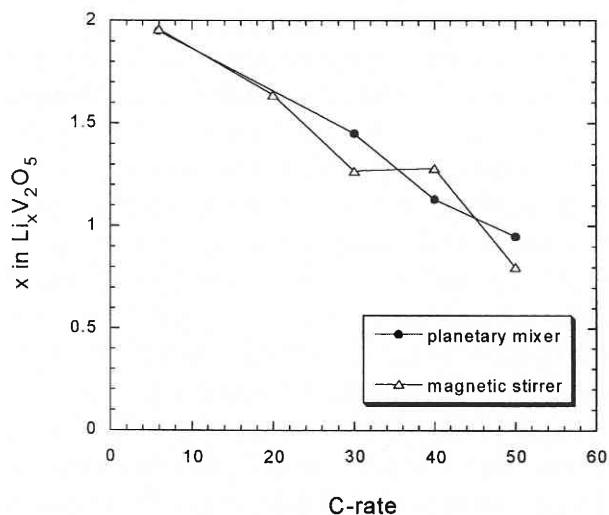


Fig. 3 The amount of inserted lithium in composite cathode prepared in different procedures for mixing.

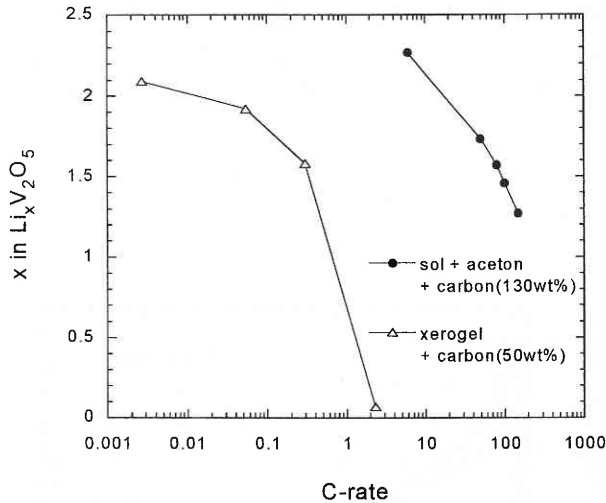


Fig. 4 The amount of inserted lithium versus current density for composite cathodes, vanadium oxide/carbon, fabricated by different methods.

その結果電極の抵抗が減少し、かつ、リチウムイオンの拡散する距離が短くなったためと考えられる。複合電極ではカーボン上にV₂O₅が担持されていると推測される⁹⁾。

2.3.5 SEM 観察

カーボン量 140 wt % の試料の SEM 写真を図 5 に示す。図 5 からは、カーボン表面を V₂O₅ ゲルがコーティングしているように見られ、アセチレンブラックのみの SEM 写真 (図 6) から見積もられる粒子径約 100 nm と比較して、V₂O₅ ゲルの厚さは数十~数百 nm であると考えられる。

ここで用いたアセチレンブラックの比表面積のカタログ値 (窒素吸着で求めたとされている) は 61 m²/g であり、仮にポアなどがなくギッチリ詰まったグラファイトそのままの密度 2.2 g/cm³ の球の集合とすると直径は 45 nm となる。球とした仮定を考慮すると、SEM 写真で見積もった 100 nm と一致すると考えてよさそうである。したがってここで使用されているアセチレンブラックは表面に凹凸のほとんどないカーボンと云える。

仮に V₂O₅ ゲルが直径 R のアセチレンブラックの球を一様にコートした場合、その厚さ T は、式 (1) で表される。

$$T = R(w_v / w_c) \cdot (d_c / d_v) / 63 \dots\dots\dots(1)$$

ここで、w_c, w_v, d_c, d_v はそれぞれ混合したアセチレンブラックの重量、V₂O₅ ゲルの重量、アセチレンブラックの密度、V₂O₅ ゲルの密度である。a V₂O₅ ゲルの密度は乾燥条件などにより異なるが、ここでは 2.5 g/cm³ を用いて計算すると、約 22 nm となり、ほぼ SEM 観察での厚みに近い値となる。

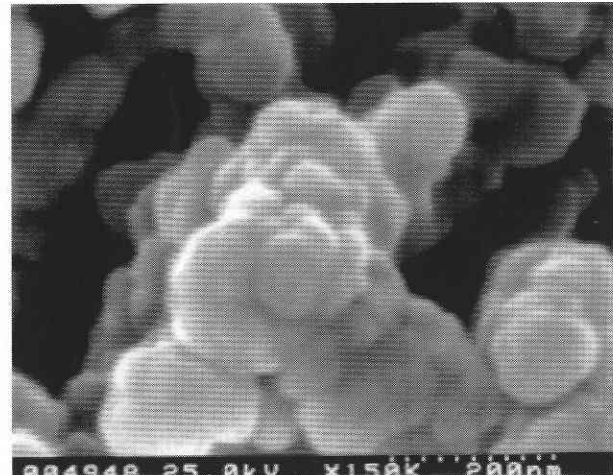


Fig. 5 SEM image of V₂O₅/carbon composite (140 wt% acetylene black)

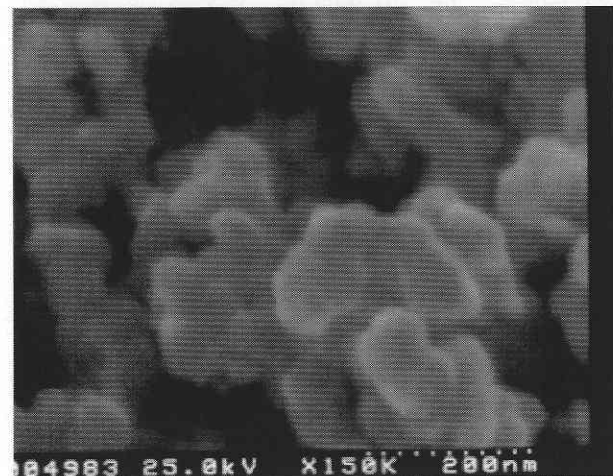


Fig. 6 SEM image of acetylene black

2.3.6 放電性能から見た V₂O₅ ゲルのカーボン上での担持厚さ

複合電極の放電性能は、複合電極上の V₂O₅ ゲルの厚さに大きく依存する。そこで V₂O₅ ゲルの厚さと電流密度をパラメータとし、拡散方程式を解くことによって各条件での放電曲線のシミュレーションを行った。

複合電極を、カーボン上に V₂O₅ ゲルが厚さ L で担持されていると仮定 (平板近似) する。V₂O₅ の厚さ方向に y 軸をとり、電解液との界面を y = 0、放電を始めてからの時間を t、リチウムイオン濃度を C、拡散係数を \tilde{D} とする。拡散方程式 (2) を、初期条件 (3) 式及び境界条件 (4) 式で解くと、

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \tilde{D} \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} \dots\dots\dots(2)$$

$$C(t = 0, y) = 0 \dots\dots\dots(3)$$

$$\left(\frac{I}{F} = -D \frac{\partial C}{\partial y} \Big|_{y=0}\right) \dots\dots\dots (4)$$

表面 (y = 0) での Li 濃度 C_s は、有限拡散の効果が無視できない本実験の場合、すなわち (5) 式の条件では、(6) 式で表される。ここで、I, J, F 及び C^* はそれぞれ、電流、電流密度、ファラデー定数及び試料全体での平均の Li 濃度である。

$$\frac{L}{2\sqrt{Dt}} \ll 1 \dots\dots\dots (5)$$

$$C_s = \frac{C^*}{\xi} \left(\xi + \frac{1}{3} - \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-n^2\pi^2\xi)}{n^2} \right) \dots\dots\dots (6)$$

但し、 $\left(\xi = \frac{Dt}{L^2}, C^* = \frac{Jt}{FL}\right) \dots\dots\dots (7)$

ここで、 $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ と表記した場合の Li 挿入量 x は Li 濃度 C と比例し、 x_s, x^* 及び V_m をそれぞれ表面 (y = 0) での Li 挿入量、試料全体を平均した Li 挿入量及び試料のモル体積とすると、

$$x^* = C^*V_m = \frac{Jt}{FL}V_m, \quad x_s = C_sV_m \dots\dots\dots (8)$$

であるから、

$$x_s = \frac{x^*}{\xi} \left(\xi + \frac{1}{3} - \frac{2}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp(-n^2\pi^2\xi)}{n^2} \right) \dots\dots\dots (9)$$

となる。この式 (9) から、Li が平均して x^* 入ったときの表面での Li 挿入量 x_s が求められる^{10,11)}。

ここで、電位 E は x_s の関数 $\phi(x_s)$ で表される。この関数 $\phi(x_s)$ が分かれば、 $x = x^*$ となったときの電位 E 、つまり放電曲線がシミュレーションできることになる。 $\phi(x_s)$ は、 $x^* = x_s$ と見なせる条件、つまり充分小さい電流密度での放電曲線を使用した。ただし、上の方法では IR Drop を考慮していないため、比較対象とする放電曲線 (実測値) は出来る限り IR Drop の小さいものを用いる必要がある。

各厚さ、各電流密度 (C レート) での放電曲線のシミュレーション結果を図 7 (a) ~ (c) に、比較対象の放電曲線を図 8 に示す。拡散係数は実測値の $1.0 \times 10^{-12} \text{cm}^2/\text{s}$ を、 V_2O_5 のモル体積 V_m は実測値から $100 \text{cm}^3/\text{mol}$ を用いた⁹⁾。

図 7 (a) ~ (c) と図 8 を比較すると、 $L = 50 \text{nm}$ の条件で実測値とシミュレーション値が比較的よく一致する。このことから、カーボン表面を V_2O_5 ゲルがコーティングしていると仮定した場合の V_2O_5 ゲルの厚さは約 50nm と考えられる。この値は、2.3.5 節の SEM 観察による結果とは矛盾しない。したがって V_2O_5 ゲルはカーボンの周り

を覆っており、放電過程では表面からリチウムが拡散していると考えてよい。また、厚さ L を小さくすることによって、より大電流での充放電が可能になることが示唆される。

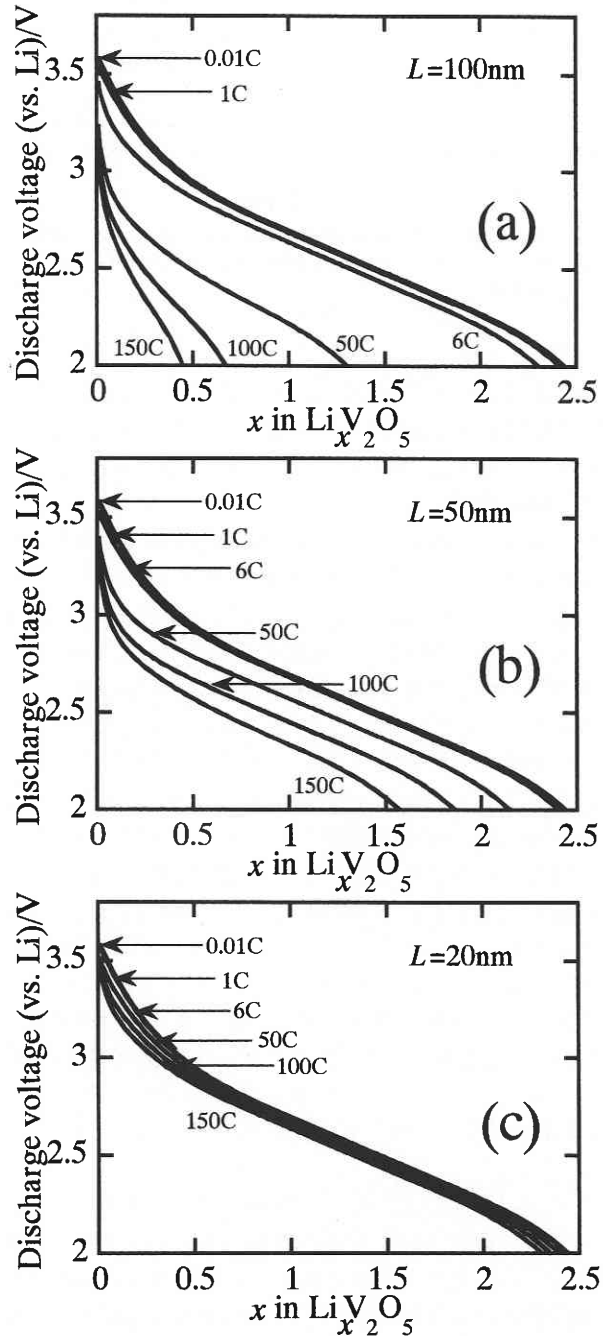


Fig. 7 Simulated discharge curves at various current densities assuming some values of V_2O_5 gel thickness (L). (a) $L = 100 \text{nm}$, (b) $L = 50 \text{nm}$, (c) $L = 20 \text{nm}$.

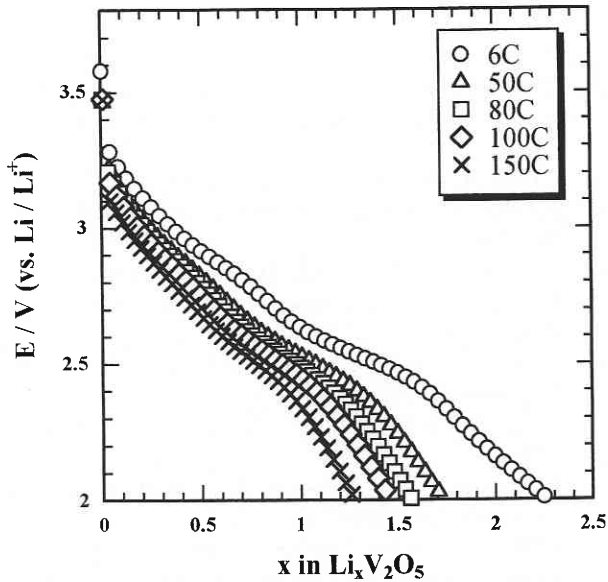


Fig. 8 Discharge curves of V_2O_5 /carbon composite electrode at various C-rate.

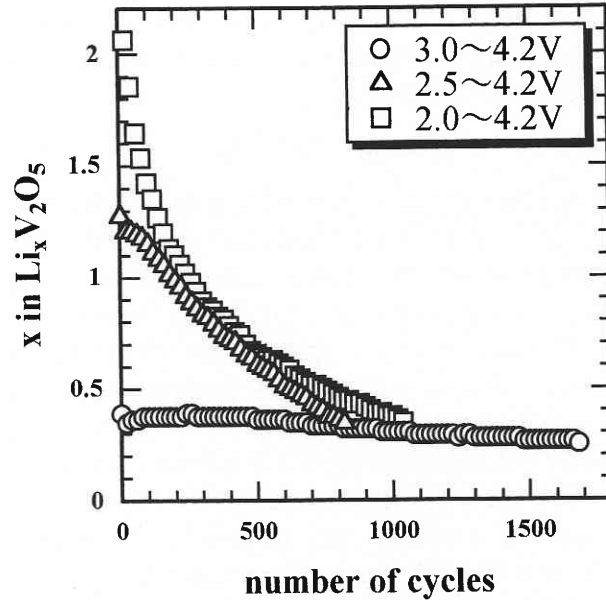


Fig. 9 Cycle performance of V_2O_5 /carbon composite electrode tested at 20 C rate.

3. V_2O_5 /カーボン複合電極のサイクル特性

3.1 緒言

ここまでは複合電極の電気化学特性について評価してきたが、実用化を考えた場合に同程度にサイクル特性が重要である。一般に二次電池ではサイクル寿命が数百サイクル程度と言われており、他方、キャパシタや電気二重層キャパシタでは理論上サイクル寿命は無限、実際でも数万サイクルの使用に耐えうる。自動車用補助電源としての利用を考えた場合、最低でも数千サイクルの寿命は必要であると考えられる。

本節では、 V_2O_5 /カーボン系複合電極のサイクル特性と放電深度（挿入リチウム量）の関係について評価した。

3.2 実験

試料にはアセチレンブラック 130 wt % の V_2O_5 /カーボン複合電極を用いた。電流密度は 20 C ($7.4 \text{ A/g-V}_2\text{O}_5$) とし、放電深度を 2.0 ~ 4.2 V, 2.5 ~ 4.2 V, 3.0 ~ 4.2 V と変化させて測定を行った。充電-放電間の休止時間は 5 分とした。また、電解液は 1 M LiClO_4/PC を用いた。

3.3 結果と考察

図 9 に各放電深度でのサイクル特性測定結果を示した。放電深度の深い (2.0 ~ 4.2 V) サイクルでは当然初期容量は大きい。しかし、サイクルを繰り返すことによって容量は劣化し、約 700 サイクル後には放電深度の浅い (3.0 ~ 4.2 V) 場合の容量を下回り、初期容量の約 3 割まで低下していた。一方、放電深度の最も浅い (3.0 ~ 4.2 V) 場合ではサイクルによる劣化は少なく、1500 サイクル後に初期容量の約 7 割を保っており、サイクル後の容量は V_2O_5 1

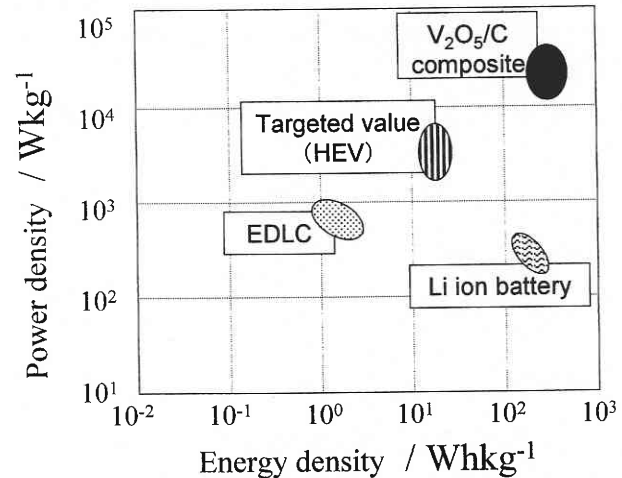


Fig. 10 Energy density vs. power density in various systems.

モルに対して 0.3 モルのリチウムの出入りに対応する約 40 Ah/kg を保持していた。この場合エネルギー密度では、サイクルの下限電位 3.0 V で計算しても 120 Wh/kg 以上となる。またこのときの出力密度は、22 kW/kg であった。

サイクル劣化の原因としては、リチウム脱挿入に伴う体積変化と活物質の構造破壊が考えられる。前者は体積変化によって活物質が集電体もしくは導電助剤から脱落するために容量が低下する。また、後者では挿入されたリチウムが脱離せず、その部分のインターカレーションサイトが利用されなくなるために容量が低下する。今回の実験からはこれらのどちらの影響でサイクルが劣化するかは判断でき

ない。しかし、放電深度を浅くすることによって、両者ともにその影響を低減することができるため、サイクル特性が向上したと考えられる。

4. 結 論

V_2O_5 ゼルとカーボンとをアセトンを用いて複合化することにより、従来のキセロゲル系電極と比較して約100倍の電流密度での充放電が可能になった。20 Cの条件では加えるカーボン量は V_2O_5 に対して130 wt %が最適値であることが明らかになった。また拡散方程式を定電流の境界条件で解いて得られる放電曲線と実験との比較から、複合電極中の V_2O_5 ゼルの炭素上での厚さは約50 nmであることが見積もられた。複合電極のサイクル特性は、放電深度を浅くすることにより向上し、20 C及び3.0~4.2 Vすなわち22 kW/kg (3 V基準)の出力で、1500サイクル後に約7割のエネルギー密度、すなわち120 Wh/kgを保っていた。

以上から、単極のみでの評価であるが、図10に示すように出力密度：数十kW/kg、エネルギー密度：数十Wh/kgの性能を達成した。実際にセル全体として重量を考えた場合これらの値は、数分の1となるが、その場合にも目標値である出力密度3 kW/kg エネルギー密度20 Wh/kgを超えると見られる。

(2001年7月23日受理)

参 考 文 献

- 1) F. Coustier *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, 146 1355-1360 (1999).
- 2) S. Passerini *et al.*, *The Electrochemical Society Proceedings Vol.* 95-29.
- 3) J. Livage, *Chem. Mater.*, 3 (1991) 578-593.
- 4) J. Livage, *Coordination Chemistry Reviews*, 178-180 (1998) 999-1018.
- 5) 日比野光宏, 工藤徹一, 表面, **36 (10)**, 45 (1998).
- 6) M. Hibino, M. Ugaji, A. Kishimoto, T. Kudo., *Solid State Ionics* **79** 239-244 (1995).
- 7) M. Ugaji, M. Hibino, T. Kudo, *J. Electrochem. Soc.*, **142** 3664-3668 (1995).
- 8) 宇賀治正弥, 東京大学大学院工学系研究科修士学位論文, (1996).
- 9) T. Watanabe, Y. Ikeda, T. Ono, M. Hibino, M. Hosoda, K. Sakai and T. Kudo, *Submitted to Solid State ionics*,
- 10) T. Kudo and M. Hibino, *Thin film solid ionic devices and materials*, ed. by J.B. Bates, The Electrochemical Society, Inc., 1995, pp. 31-45.
- 11) T. Kudo, Y. Ikeda, T. Watanabe, M. Hibino, M. Miyayama, H. Abe, K. Kajita, *Submitted to Solid State Ionics*,