

AgI-based Fast Ionic Conductor의 합성 및 전기적 성질

朴聖鎬* · 安京洙 · 金養弘[†] · 崔在時

*전주대학교 이공대학 화학과

연세대학교 이과대학 화학과

(1990. 4. 9 접수)

Syntheses and Electrical Properties of AgI-based Fast Ionic Conductor

Sung Ho Park*, Kyung Soo An, Keu Hong Kim[†], and Jae Shi Choi

*Department of Chemistry, Jeonju University, Jeonbuk 560-759, Korea

[†]Department of Chemistry, Yonsei University, Seoul, 120-749, Korea

(Received April 9, 1990)

요 약. AgI(80 mol%)를 기질로 하여 AgBr 15 mol%+CuI 5 mol%, AgBr 10 mol%+CuI 10 mol%, AgBr 5 mol%+CuI 5 mol%의 계를 제조하여 이들의 이온 전도성을 상온에서 200°C까지 임피던스분석기(impedance analyzer)를 이용하여 측정하였다. 이 온도영역에서 활성화에너지는 0.6~0.7 eV를 얻을 수 있었으며 5 mol% AgBr계의 이온 전도성이 가장 컸으며 활성화에너지는 가장 작음을 보였다.

ABSTRACT. The AgI systems containing various mol% of AgBr and CuI were synthesized. X-ray analyses revealed that all synthesized systems had face centered cubic structures. Using impedance analyzer, electrical conductivity measurements of these systems were carried out at temperatures from 20 to 200°C. From this measurement, it was found that the activation energies of these systems were in the range 0.6~0.7 eV and the system containing 5 mol% AgBr showed the highest conductivity and the smallest activity energy.

서 론

이온성 전도체들이 고체 전해질로 응용되기 위해서는 전극소재로서의 화학적인 안정성이 커야 하며, 낮은 온도에서도 높은 이온성 전도도를 나타내야 되는 등의 전기적인 특성을 가져야 된다. Tubant¹에 의해 AgI가 순수한 Ag⁺ 이온성 전도체임이 규명된 이래 이 분야에 관한 연구는 많은 주목을 받아왔다. 특히 Bradley와 Green² 및 Argue³에 의해 상온에서 이온 전도성이 액체 전해질과 거의 같은 Ag₄RbI₅가 개발됨으로서 AgI-based solid electrolytes에 관한 연구들은 더욱 주목을 끌게 되었고 Ag₂HgI₄⁴⁻⁶와 같은 단순계 등이 보고된 바 있다. 이온에 의한 전도성을 갖는 시료의 전도도를 순수한 전자성 전도

체인 Pt, Au, Ag 등의 금속을 전극으로 사용하여 직류법으로 측정할 경우에는 시료와 전극의 하전운반체가 다르므로 편극화 현상이 일어나서 이의 정확한 측정이 불가능해진다⁷. 직류법 중 사단자법은 이런 편극화 현상을 극복할수 있으나⁸ 측정된 전도도값이 시료의 본체(bulk) 성분 이외의 결정경계 효과(grain boundary effect) 등에 의한 전도가 포함되어 전 시료의 총 전도도이므로, 측정된 전도도가 시료의 참된 본체성분인지를 알아봐야 한다⁵. 특히 다결정성 분말을 이용하여 합성된 계의 전도도를 측정할 경우에는 더욱이 이러한 결정경계 효과에 의한 전도성이 커지게 되므로 직류 사단자법에 의해 측정된 값이 참된 본체값인지 확인하여야 할 필요

성이 있다. Bauerel⁹은 교류 이단자법을 적용, 주파수 변화에 따른 시료의 어드미턴스(admittance)를 측정하여 시료의 본체성분과 기타성분들을 분리할 수 있는 복합 어드미턴스법을 제안하였다. 이 법을 적용할 경우에는 전극-전해질 판극화 현상 및 본체성분을 분리할 수 있기 때문에 이온성 전도체에 관한 많은 연구가 이 방법을 적용하여 수행되어 졌다⁸⁻¹¹.

이온성 전도체가 나타내는 물성은 전도체가 가지고 있는 구조에 크게 의존된다. 즉, 결정구조내에 이온이 점유할 수 있는 동등한 에너지 준위의 부격자가 존재하거나 또는 이온이 움직일 수 있는 3차원적인 이온 경로를 형성할 때 이온의 전도성이 증대되며¹² 실제 RbAg₄I₅와 Ag₂₆I₁₈W₄O₆⁶ 등의 AgI-based계에서는 이러한 부격자 및 이온 경로가 규명된 바 있다. 그러나 이러한 AgI-based계의 활발한 연구결과에 반하여 AgI-AgBr-CuI계의 고체 전해질의 적용성에 대한 연구결과는 아직 보고된 바 없다. 따라서 본 연구는 AgI-AgBr-CuI계의 구조분석과 전도성 및 기전력 측정을 통하여 이온성 전도체인지의 여부 및 전기전도 메카니즘을 규명하고 아울러 고체 전해질로서의 유용성을 알아보는데 그 목적을 두고 있다.

실 험

시료제조. AgI-based 이온성 전도체 중 AgI의 함량이 80 mol%인 계가 최고의 이온 전도성을 나타내므로²³ AgI-AgBr-CuI계에서 AgI mol%는 80 mol%로 고정하여 시료를 제조하였다.

CuI 및 AgBr의 제조. AgNO₃(Johnson-Matthey Co., 순도 99.99%), KBr(Merck Co., 순도 99.99%), CuSO₄·5H₂O(Aldrich Co., 순도 99.99%) 및 KI를 이용하여 침전법으로 제조하였다.

AgI-AgBr-CuI계의 제조. AgI(Johnson-Matthey Co., 순도 99.99%)와 제조된 CuI 및 AgBr을 원하는 몰비로 정확히 평량하여 마노막자 사발에서 3시간 동안 혼합한 후 시료를 다시 2g씩 분취하여 압력 반응기(Parr Instrument Co., Model 4521)에 넣고 N₂ 기체를 충전시켜 압력을 5기압으로 한 다음 500~600°C 온도에서 용융시켰다. 용융시킨 시료를 1°C/min의 속도로 300°C까지 낮춘 다음 24시간 소결시킨 후 다시 1°C/min의 속도로 상온으로 서냉

시켰다. 위와 같은 과정을 거친 시료를 마노막자 사발에서 분쇄한 후 다시 6 ton/cm² 압력으로 직경 1.5 cm의 펠렛으로 만들어 N₂ 기체하에서 static method를 적용, 300°C에서 720시간 소결시킨 후 상온으로 서냉하였다. 위와 같은 제조과정을 거친 시료의 전도성을 측정하기 위해 plasma method를 이용하여 금을 시료의 양쪽 표면에 증착시켰다.

상 분석. 제조된 시료내에 반응하지 않고 남은 AgI의 유무 및 상변환 유무를 알아보기 위하여 DTA(Rigagu, Model PTC-10A)로 분석하였다.

시료의 구조분석. 시료의 결정구조는 X-선 회절 분석기(Philips PW 1710, CuKα)를 이용하여 분석하였다. 회절각은 15~70°, 주사속도는 분당 0.6°로 수행하였다. 정확한 격자상수를 얻기 위하여 Nelson과 Riley¹³에 의해 보고된 외삽법을 이용하여 격자상수를 얻었다.

전도도 측정. 축전성분 C₁과 저항이 병렬로 연결되어 있고, 또다른 축전성분 C₂가 이들과 직렬로 연결되어 있을 때 이러한 성분을 가지는 계의 임피던스는 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$Z^* = \left(\frac{1}{R} + jWC_1 \right)^{-1} + \frac{1}{jWC_2}$$

여기서 W는 2πf이다. 이 식을 풀어 정리하면 다음과 같다.

$$Z^* = \frac{R}{1 + (WRC_1)^2} - \frac{jWRC_2(1 - W^2R^2C_1^2 - W^2R_1^2C_1C_2)}{W^2C_2^2(1 + W^2R^2C_1^2)}$$

이 식으로부터 아래 관계식을 얻을 수 있다.

$$Z' = \frac{R}{1 + (WRC_1)^2},$$

$$Z'' = \frac{jWRC_2[1 - (WRC_1)^2 - (WRC_1)(WRC_2)]}{WC_2^2[1 + (WRC_1)^2]}$$

임피던스 분석기(Hewlette Packard, Model 4219 ALF)를 사용하여 주파수에 따른 Z' 및 Z''을 측정하여 Z'를 x축, Z''을 y축에 놓고 도시하여 x축과 만나는 점으로부터 저항(R) 값을 구할 수 있다. 이러한 방법을 이용한 전도도 측정은 비활성 기체

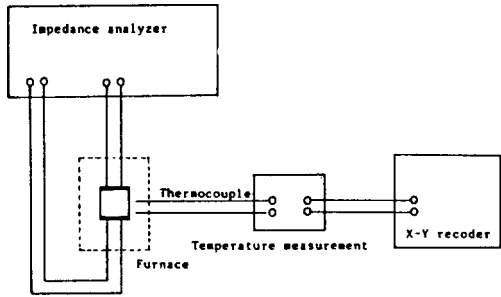


Fig. 1. Block diagram for a.c. measurement.

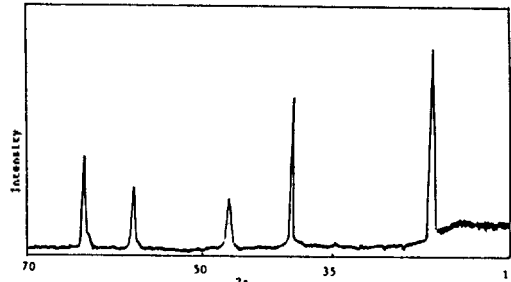


Fig. 2. X-ray diffraction of AgI-AgBr-CuI system (80:5:15 mol%).

1기압하에서 20~200°C의 온도구간에서 교류 차단 방법으로 측정하였다. 교류 측정시 사용한 전극은 침투 효과가 없는 금을 시료의 표면에 증착하여 전극으로 사용하고 임피던스 분석기를 이용하여 5~ 1.3×10^7 Hz의 범위에서 0.1 Hz 단위로 automatic sweeping program을 이용하여 수행하였다. 본 실험의 교류 측정에 관한 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 시료의 전도도 측정 전에 시료가 갖는 저항성분과 축전성분을 배치한 가상전지(dummy cell)을 만들어 시험해 본 결과 검출한계는 1% 이내가 됨을 알 수 있었다.

이온의 운반 수율 측정. 시료를 전해질로 하고, 음극소재로는 Ag powder를 양극소재로는 I_2 , C, Ag-Hg amalgam을 무게비 1:8:1로 혼합한 전극을 사용하여 galvanic 전지를 제작하고 내부저항이 $10^{13} \Omega$ 이상인 다중전위계(Keithley Co., Model 610 C)를 사용하여 ocv(open circuit voltage)를 측정하여 이동한 Ag^+ 이온의 운반수율을 산출하였다.

실험결과

AgI-AgBr-CuI계 중 0.8 mol AgI-0.05 mol AgBr-0.15 mol CuI계의 X-선 회절도를 Fig. 2에, Nelson-Riley plot는 Fig. 3에 각각 도시하였다. 또한, 각 계들의 peak들에 대한 Miller 지수와 계산된 d_{calc} 값을 Table 1에 수록하였다. 이러한 데이터로부터 합성된 AgI-AgBr-CuI계들은 면심 입방구조(fcc)를 갖는 고용체를 형성함을 알 수 있다. DAT와 TGA 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 400°C의 온도구간까지 상변환이 없음을 보이고 있으며 148°C에서 아무런 peak가 없는 것은 반응하지 않고 남아 있는 AgI가

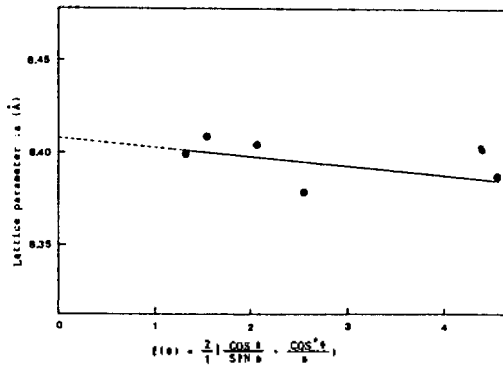


Fig. 3. Lattice parameter vs. $f(\theta)$ for the AgI-AgBr-CuI system (80:5:15 mol%).

없음을 나타낸다. Fig. 5에 30 및 55°C에서 0.8 mol AgI-0.05 mol AgBr-0.15 mol CuI계의 주파수 변조에 따른 임피던스 변화를 나타내었다. 각 온도구간에서 같은 무늬를 나타낸 것은 각각의 온도조건에서 같은 축전성분과 저항성분을 갖고 있음을 알 수 있다. 이러한 반원이 실측과 만나는 점으로부터 저항값을 구할 수 있으며, 이러한 저항치에 단위세포상수(cell constant)를 고려하여 전기전도도를 구할 수 있다. 각 계의 전기전도도의 온도의존성을 Arrhenius plot한 결과를 Fig. 6에 나타내었고, 각각의 기울기로부터 구한 활성화에너지를 Table 2에 수록하였다. 이온의 운반수율(t_{Ag^+})은 이론적인 ocv(25°C에서 0.678 V)와 측정치를 이용하여 구할 수 있으며, 이러한 방법으로 구한 이온의 운반수율을 Table 3에 수록하였다. 이온의 운반수율이 0.99 정도로서 AgI-AgBr-CuI계가 순수한 이온성 전도체임을 Table 3에 수록되어 있는 결과로부터 알 수 있다.

Table 1. Indexation of X-ray diffraction spectra of AgI-AgBr-CuI systems

80:5:15 mol%							
$d_{obs.}$	2θ	h	k	l	$d_{cal.}$	a_o	I
3.689	24.13	1	1	1	3.700	6.389	433.3
2.254	40.00	2	2	0	2.266	6.375	242.7
1.931	47.05	3	1	1	1.932	6.406	102.2
1.603	57.50	4	0	0	1.602	6.411	144.4
1.468	63.38	3	3	1	1.470	6.397	157.9
80:10:10 mol%							
$d_{obs.}$	2θ	h	k	l	$d_{cal.}$	a_o	I
3.708	24.00	1	1	1	3.681	6.422	438.5
2.266	39.78	2	2	0	2.254	6.410	322.7
1.927	47.15	3	1	1	1.922	6.393	119.9
1.597	57.72	4	0	0	1.594	6.389	142.5
1.467	63.43	3	3	1	1.463	6.392	184.1
80:15:10 mol%							
$d_{obs.}$	2θ	h	k	l	$d_{cal.}$	a_o	I
3.685	24.15	1	1	1	3.739	6.383	302.0
2.270	39.71	2	2	0	2.290	6.419	217.0
1.942	46.78	3	1	1	1.953	6.441	105.2
1.612	57.15	4	0	0	1.619	6.447	128.6
1.478	62.88	3	3	1	1.486	6.443	144.4

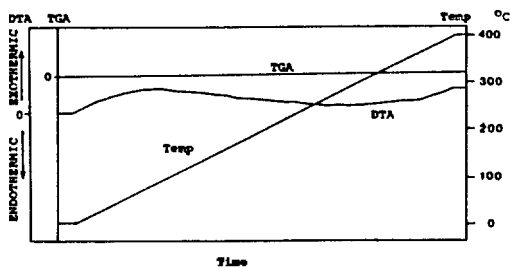


Fig. 4. DTA and TGA curves of samples.

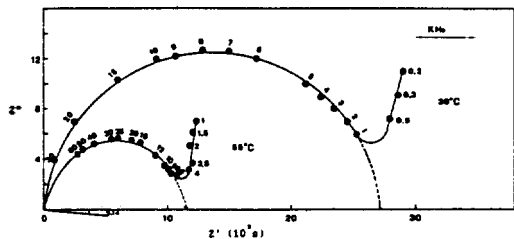


Fig. 5. Impedance diagram for the AgI-AgBr-CuI (80:5:15 mol%) system at 30°C and 55°C.

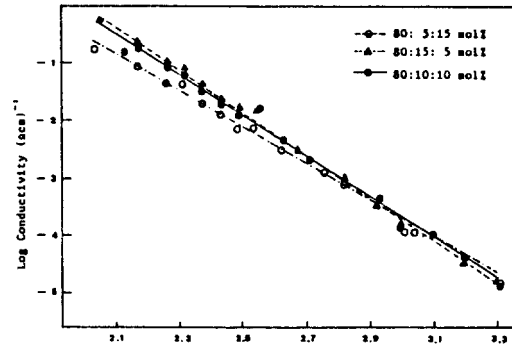
Fig. 6. Log conductivity vs. $1000/T$ for AgI-AgBr-CuI system.

Table 2. Activation energies of AgI-AgBr-CuI systems

AgI:AgBr:CuI mol%	E_a (ev)
80 : 5 : 15	0.62
80 : 10 : 10	0.68
80 : 15 : 5	0.69

Table 3. Silver cation transport number of the various AgI-AgBr-CuI systems

System	Open Circuit Voltage number (t_{Ag^+})	Ag ⁺ transport
80 mol% AgI-5 mol% AgBr-15 mol% CuI	0.668	0.98
80 mol% AgI-10 mol% AgBr-10 mol% CuI	0.673	0.99
80 mol% AgI-15 mol% AgBr-5 mol% CuI	0.672	0.99

고찰

다결정성 이온성 고체가 지니는 저항과 축전성분을 등가회로로 도시하면 Fig. 7과 같다. 따라서 AgI-AgBr-CuI계가 이와 같은 성분들을 갖는다면 3개의 반원으로 이루어진 임피던스 도식이 얻어질 것이다. 그러나, 일정한 온도에서 구한 AgI-AgBr-CuI계의 임피던스 도식은 Fig. 5에 나타난 바와 같이, 하나의 반원과 이에 연결된 spike로 이루어져 있다. 이러한 실험결과를 Bauerle⁹에 의해 알려진 분석방법으로 분석하면 2개의 축전성분과 하나의 저항성분으로

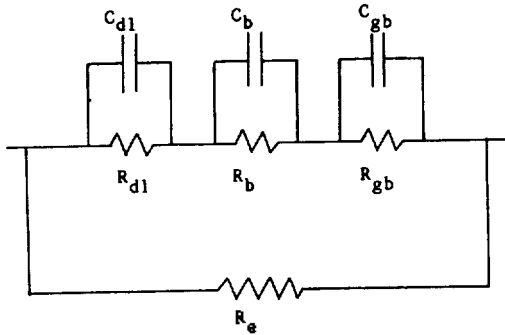
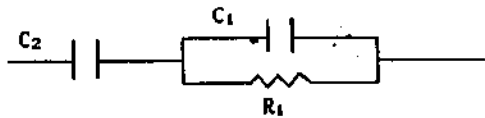


Fig. 7. Equivalent circuit for a polycrystalline solid electrolyte. R_{gb} , C_{gb} : grain boundaries, R_b , C_b : bulk crystals, R_e : electronic resistance, R_{dl} , C_{dl} : electrode double-layer.

이루어져 있는 아래와 같은 등가회로로 나타낼 수 있다.



실험적으로 얻어진 임피던스 도식으로부터 AgI-AgBr-CuI계가 가지는 성분들의 수와 그 크기를 알 수 있으나, 실험적으로 얻어진 성분들이 합성된 계의 본체성분인지, 아니면 결정경계 효과인지를 명확히 단정지을 수는 없다. 따라서 이러한 성분들이 계의 참된 본체성분에 의한 것인지를 규명하는 것이 중요하다. 각 계들이 가지는 저항성분, 즉 R_1 이 전극 저항 또는 입자계면의 저항일 경우에는 합성된 AgI-AgBr-CuI계들은 Ag^+ 이온에 의한 전도성을 전혀 갖지 못하므로 galvanic 전지를 제작하여 측정할 ocv를 아래 식에 넣고 구한 t_{Ag^+} 가 0 이어야 한다.

$$t_{Ag^+} = \frac{\text{emf}(\text{experiment})}{\text{emf}(\text{theory})}$$

그러나, Table 3에 나타낸 바와 같이 각 계의 t_{Ag^+} 값은 1에 가까운 값으로서 합성된계들이 순수한 Ag^+ 이온성 전도체임을 알려주고 있다. 이러한 결과로부터 R_1 이 본체 즉 R_{ion} 이고, C_1 은 C_{bulk} , 그리고 C_2 는 순수한 전자성 전도체인 금 전극과 순수한 이온성 전도체인 계의 경계면에서 형성된 C_{dl} (double layer

capacitance)임을 규명할 수 있다. 특히 Ag^+ 이온성 전도체인 경우 금과 같은 비활성 전극을 이용하여 전도성을 측정할 경우 전극저항 성분이 기여하지 못하며, 아울러 결정경계에 기인된 성분들을 배제할 수 있다고 보고된 결과^{8,15}들을 C_1 과 R_1 이 본체성분이며, C_2 가 C_{dl} 이라는 결론을 뒷받침 하여 준다.

AgI-AgBr계는 220°C에서 $\beta \rightarrow \alpha$ 상전이가 일어나는¹⁶ 반면에 AgI-CuI계는 상온에서 녹는점까지 α 상 형태만을 갖는다는 결과가 보고되어진 바 있다¹⁷. 한편, AgI-AgBr-CuI계에서 구한 t_{Ag^+} 는 거의 1이므로 각 계들이 가지는 전도성에 Cu^+ 에 의한 전도성 기여는 없음을 알 수 있다. 이러한 결과를 살펴볼 때 AgI-AgBr계에 CuI가 혼합된 AgI-AgBr-CuI계는 Cu^+ 에 의한 전도성 기여가 없으므로 CuI는 AgI-AgBr의 고온형태인 α 형태를 상온까지 안정화시키는 효과 즉, 구조적인 효과를 주고 있음을 알 수 있다.

AgI-AgBr-CuI계가 상온에서 가지는 전도도는 $10^{-4}(\Omega\text{cm})^{-1}$ 이며, 전도도의 온도의존성으로부터 구한 활성화에너지는 0.62~0.69 eV 정도이다. 이는 현재까지 알려져 있는 Ag^+ fast ionic 전도체인 $RbAg_4I_5$ ^{2,3} 및 Ag_3SI_2 등이 나타내는 물성^{18,19}, 즉 상온에서 $10^{-1} \sim 10^{-2}(\Omega\text{cm})^{-1}$ 의 전도성과 0.2 eV 정도의 활성화에너지와는 다른 결과이다. 이온성 전도체가 나타내는 물성은 그 구조와 직접적인 연관이 있으며 Ag^+ 이온이 점유될 수 있는 부격자를 형성하는 α -AgI와 같은 구조를 가지는 이온성 전도체들이 Ag^+ 이온성 전도성이 대단히 좋은 것으로 알려져 있다. 이러한 α -AgI²⁰는 체심 입방구조(bcc)이며 I^- 이온이 체심입방구조의 꼭지점과 체심에 위치하여 고정망(immobile net work)을 형성하고 Ag^+ 이온은 단위세포당 42개의 같은 에너지 준위를 갖는 부격자 중 2개의 부격자 위치에 점유되며, 이들은 점유되지 않은 40의 부격자로 이동할 수 있어 3차원 이동통로가 <111> 평면으로 형성되기 때문에 Ag^+ 이온의 전도성이 크다고 보고되었다^{21,22}. Ag^+ 이온이 움직일 수 있는 부격자들은 체심 입방구조를 갖는 $RbAg_4I_5$ 및 Ag_3SI_2 등의 다른 Ag^+ 이온성 전도체들에서 규명된 바 있다. 그러나 Fig. 8에 도시한 바와 같이 X-선 구조분석으로부터 구한 AgI-AgBr-CuI계의 구조는 α -AgI와 같은 형태의 구조가 아닌

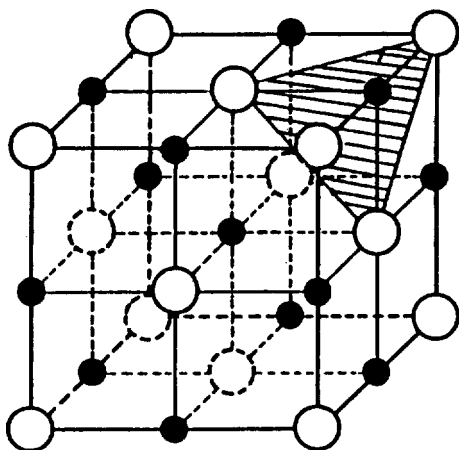


Fig. 8. The structure of AgI-AgBr-CuI. ●: cation, ○: anion.

면심 입방구조이다. 이러한 면심 입방구조는 I^- 이온이 고정망을 형성하므로 입방체의 꼭지점과 면심에 놓여 있게 된다. 꼭지점과 면심에 자리잡은 I^- 이온은 팔면체 격자자리와 사면체 틈새형자리를 형성하게 된다. 이 2종류의 자리 중 팔면체 격자자리가 더 안정한 자리이므로 Ag^+ 이온은 이 위치에 점유되어지며 사면체 틈새형자리는 공위가 된다. 이러한 위치 외에 다른 종류의 팔면체 격자자리들이 존재한다면 점유된 팔면체 격자자리와 점유되어 있지 않은 팔면체 격자자리는 에너지 준위가 같으므로 쉽게 Ag^+ 이온이 이동되어 상온에서도 큰 Ag^+ 이온성 전도성을 나타내게 될 것이다. 그러나 면심 입방구조에서는 한 종류의 팔면체 격자자리와 사면체 틈새형자리만이 형성된다. 이러한 자리들 중 팔면체 격자자리가 더 안정하므로 격자 위치가 되며 이 격자 위치에 Ag^+ 이온은 점유되고 사면체 틈새형자리는 틈새형 공위로 존재한다. 격자 위치의 Ag^+ 이온이 이동할 수 있는 위치는 틈새형 위치에 있는 사면체 틈새형자리이며, 이러한 이동이 일어날 경우에는 에너지를 필요로 하게 되며 동일 평면상에 놓인 3개의 I^- 이온으로 이루어진 3각 평면이 bottle neck으로 작용하게 될 것이다.

결 론

전지에 적용될 수 있는 고체 전해질을 개발하기

위하여 AgI-AgBr-CuI계를 합성하여 구조분석, 전도도 및 기전력 측정을 수행한 결과 합성된 계들은 단일상을 이루는 고용체를 형성하며 또한, 순수한 Ag^+ 이온성 전도성을 나타내나, 이온이 쉽게 움직일 수 있는 통로가 형성되지 못하는 면심 입방구조를 이루기 때문에 α -AgI와 같은 구조를 갖는 이온성 전도체에 비하여 큰 활성화에너지를 갖으며 이온 전도성은 떨어지게 된다.

본 연구는 한국과학재단의 연구비지원으로 수행된 바 이에 감사드린다.

인 용 문 헌

1. C. Tubandt and E. Lorenz, *Z. Phys. Chem.*, **87**, 513 (1914).
2. J. N. Bradil and P. D. Green, *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 424 (1967).
3. B. B. Owens and G. R. Argue, *Science*, **157**, 308 (1967).
4. J. A. Ketelaar, *Z. Kristallogr.*, **80**, 190 (1931).
5. T. Takahashi, S. Ideka, and O. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 477 (1972).
6. T. Takahashi, S. Ideka, and O. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.*, **120**, 647 (1973).
7. M. H. Hebb, *J. Chem. Phys.*, **20**, 185 (1952).
8. S. H. Chu and M. A. Seitz, *J. Solid State Chem.*, **23**, 297 (1978).
9. J. B. Bauerle, *J. Phys. Chem. Solids*, **30**, 2675 (1967).
10. D. H. Honke, *J. Phys. Chem. Solids*, **41**, 777 (1980).
11. P. Burgmayer and R. W. Murray, *J. Phys. Chem.*, **88**, 2515 (1983).
12. C. B. Choudhary, H. S. Maiti, and E. C. Subbarao, "Solid Electrolytes and Their Applications", E. C. Subbarao ed., p. 67, Plenum Press, N. Y. (1980).
13. L. B. Nelson and D. P. Riley, *Proc. Phys. Soc.*, **57**, 160 (1945).
14. A. R. West, "Solid State Chemistry and Application", John Wiley & Sons, N. Y. (1984).
15. A. Magistris, A. Schiraldi, and G. Chiodelli, *Electrochem. Acta*, **22**, 689 (1977).
16. H. Chessin and B. Vonnegut, *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 4964 (1971).
17. H. Chessin, R. E. Passarelli Jr., and B. Vonnegut, *In-*

- org. Chem.*, 14, 2551 (1975).
18. R. D. Armstrong, R. S. Bulmer, and T. Dickinson, *J. Solid State Chem.*, 8, 219 (1973).
 19. B. B. Owens and G. R. Argue, *Science*, 117, 898 (1980).
 20. G. Flygare and R. Huggins, "Solid Electrolyte", P. Hagenmüller ed., Academic Press, N. Y. (1978).
 21. S. Geller, "Superionic Conductor", pp. 174-182, G. Mahan and W. Rot ed., Plenum Press, N. Y. (1980).
 22. J. S. Kasper, "Solid Electrolyte", P. Hagenmüller ed., p.224, Academic Press, N. Y. (1978).