研究論文

SLFC($\text{Sr}_{3-x}\text{La}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_{7-\delta}$)系層状ペロブスカイト型混合伝導体の配向制御と異方特性評価矢野 広将^{1,2}, 打越 哲郎^{2*}, 小林 清², 鈴木 達², 明石 孝也¹, 松田 元秀³¹法政大学大学院理工学研究科応用化学専攻, 〒184-00404 小金井市梶野町 3-7-2.²物質・材料研究機構機能性材料研究拠点, 〒305-0047 つくば市千現 1-2-1.³熊本大学大学院自然科学研究科, 〒860-8555 熊本市中央区黒髪 2-39-1.Orientation Control and Anisotropy Evaluation of SLFC($\text{Sr}_{3-x}\text{La}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Co}_y\text{O}_{7-\delta}$)-Based Layered Perovskite Mixed Ionic–Electronic ConductorHiromasa YANO^{1,2}, Tetsuo UCHIKOSHI^{2*}, Kiyoshi KOBAYASHI²,
Tohru S. SUZUKI², Takaya AKASHI¹ and Motohide MATSUDA³¹Department of Applied Chemistry, Hosei University, 3-7-2 Kajinocho, Koganei 184-8584, Japan.²Research Center for Functional Materials, National Institute for Material Science, 1-2-1 Sengen, Tsukuba 305-0047, Japan.³Department of Materials Science and Engineering, Kumamoto University, 2-39-1 Kurokami, Kumamoto 860-8555, Japan.

Received September 15, 2017; Revised November 6, 2017; Accepted November 27, 2017

ABSTRACT

Crystalline oriented SLFC($\text{Sr}_{2.45}\text{La}_{0.55}\text{FeCoO}_{7-\delta}$) ceramics were fabricated by slip casting in a 6 T magnetic field followed by sintering, and their anisotropic electric conductivity was examined. The SLFC powder was synthesized from reagent grade SrCO_3 , $\text{La}(\text{OH})_3$, Fe_2O_3 , and Co_3O_4 chemicals by the solid state reaction method. The slurry of the SLFC was prepared with ethanol as a solvent and poly ethylene imine as a dispersant. The crystalline orientation of the bulk body sintered at 1300°C for 24 h in air was characterized by X-ray diffraction (XRD). The *c*-plane of the SLFC unit cell was faced in the perpendicular direction to the applied magnetic field. The electric conductivity of the specimens in the parallel and perpendicular directions to the applied magnetic field were measured by 4-probe d.c. method. It was revealed that the textured SLFC has higher electric conductivity along the direction perpendicular to the *c*-axis.

KEY WORDS

Strontium-Lanthanum-Ferrite-Cobalt oxides, anisotropy, magnetic field, crystalline orientation, electric conductivity

1 緒 言

固体酸化物型燃料電池 (SOFC) は, 通常 800°C~1000°C の高温で稼働させる燃料電池であり, 構成部材がすべて固体であること, 発電効率が低いこと, 高寿命で製造コストが低いことなどの特徴^{1,2)} から, 低炭素社会の実現に向けて普及が検討されている. 近年, 作動温度の低温化のための研究が盛んに行われており, 発電特性や信頼性の向上に資する電極の高性能化が重要な課題となっている. SOFC のカソードには, 高い酸素イオン伝導性や電子伝導性が求められ³⁾, 立方晶ペロブスカイト構造材料を有する LSCF ((La, Sr)(Co, Fe)O₃) 材料系, LSM ((La, Sr)Mn_xO₃) 系材料などが用いられてきた⁴⁾.

また, 上記のペロブスカイト構造に類似する層状ペロブスカイト構造である Ruddlesden-Popper 型構造を有する材料もまた注目がなされている⁵⁾. 上記の材料は, 岩塩相とペロブスカイト相が交互に積層された構造を有する複合酸化物セラミックスであり, $A_{n-1}A'_2B_nX_{3n+1}$ ($n > 1$) の一般式で表される. ここで, A, A', B は陽イオン, X は陰イオン, n はペロブスカイト構造の層数を表す⁶⁾. A = Sr, La, B = Fe, Co, X = O, $n = 2$ の時, 上式は $(\text{Sr}, \text{La})_3(\text{Fe}, \text{Co})_2\text{O}_{7-\delta}$ と (以下, SLFC と略す) 表せる. その結晶構造を Fig. 1 に示す. SLFC は, La や Co の置換量が増加するほど電気伝導度が上昇する⁷⁾ こと, 400°C 付近の低温域で伝導度が最も高くなる^{7,8)} こと, 高温において立方晶ペロブスカイト構造よりも相変化が起きにくく結晶構造が安定である⁹⁾ ことなどの特徴をもつことが報告さ

* Corresponding author, Email: uchikoshi.tetsuo@nims.go.jp

Fig. 1 Crystalline structure of SLFC ($\text{Sr, La})_3(\text{Fe, Co})_2\text{O}_{7-\delta}$.

れている。また、 $(\text{Sr}_{2.45}\text{La}_{0.55})(\text{FeCo})\text{O}_{7-\delta}$ の組成については、酸化物イオン伝導の活性化エネルギーが低いことも報告されている^{10,11)}。これらのことから、層状ペロブスカイト構造を有する $(\text{Sr}_{2.45}\text{La}_{0.55})(\text{FeCo})\text{O}_{7-\delta}$ はSOFCのカソード材料への応用に期待できる。

また一方で、セラミックスは結晶粒の配向制御を行うことでその特性が向上することが広く知られており、形状に異方性のある粒子を用いたテンプレート法、ホットプレス法、ホットフォージ法などが一部実用化されている。我々のグループでは、結晶磁気異方性のある材料系に対し、鋳込み成形法^{12,13)}、ゲルキャスト^{14,15)}、電気泳動法^{16,17)}などの磁場中コロイド成形を適用する手法を試みてきた。通例、ある物質の結晶構造が正方晶や六方晶などの非対称な構造である場合、結晶軸方向に依存した磁化率の異方性が存在し、その磁気異方性と外部磁場の相互作用により磁気トルクを発生させることができる。特に、磁場中では、系の磁化エネルギーを安定にする方向へ個々の粒子が回転するため、その状態で固化・成形することで結晶方位のそろった配向体を得ることができる。この時、粒子同士の凝集が起っていると個々の粒子の回転が阻害され、高配向成形体を得られない。そのため、溶媒中において粒子がよく分散していることが求められる¹⁸⁻²⁰⁾。このようなことから、磁場中コロイドプロセスの手法は立方晶以外の結晶構造を有する材料の高機能に有効であると考えられる。近年、Matsudaらは、斜方晶系 K_2NiF_4 構造（層状ペロブスカイト構造）を有する NdNiO_4 ²¹⁾および La_2NiO_4 ²²⁾をネオジム磁石を用いた磁場中で配向させたカソード、GDCを電解質、 NiO -GDCをアノードとしたSOFCセルを作製し、その発電特性を評価し、配向カソードを使用したセルでは、無配向カソードを使用したセルに比べ発電特性が向上することを報告している。Matsudaらは、 NdNiO_4 及び La_2NiO_4 は結晶構造に異方性を有しており、そのため結晶中を伝導する電子や酸素イオンの伝導にも異方性があることが発電特性の向上に寄与したと考察している。同様の効果は層状ペロブスカイト構造を有するSLFCでも予想され、結晶の配向制御を行

うことにより、電気伝導性の向上に期待ができる。

本研究では、SOFCのカソード材に期待できる正方晶系 $(\text{Sr}_{2.45}\text{La}_{0.55})(\text{FeCo})\text{O}_{7-\delta}$ 材料についてカソード微構造設計基礎研究として、超電導マグネットを用いた強磁場中における鋳込み成形法を用いた配向バルク体の作製を行い、電気伝導度の異方性について検討を行った。

2 実験方法

2.1 SLFC 試料粉末の合成

SLFC粉末は固相反応法により合成した。原料には、水酸化ランタン $\text{La}(\text{OH})_3$ （日下レアメタル研究所）、炭酸ストロンチウム SrCO_3 （関東化学、99.9%）、酸化コバルト（高純度化学、99.9%）、酸化鉄 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ （高純度化学、99.9%）を用いた。La源に、酸化ランタン La_2O_3 ではなく、水酸化ランタン $\text{La}(\text{OH})_3$ を使用した理由は、 La_2O_3 でみられる大気中の水分との反応による秤量誤差を考慮する必要がなく、熱処理の工程を簡略化することができるためである。各原料試料は、組成が、 $(\text{Sr}_{2.45}\text{La}_{0.55})(\text{FeCo})\text{O}_{7-\delta}$ となるように秤量後、ポリエチレン製ボトルに入れ、ジルコニアボール（ ϕ : 3 mm, 5 mm）と特級エタノールを加え、転動型ミルで24 h混合した。混合後、乾燥させた粉末を乳鉢で約10 min解砕し、大気中で 1000°C 、12 hか焼を行った。か焼粉末は、乳鉢解砕を約10 min行い、先ほどと同様の手順でジルコニアボールと特級エタノールとともに24 h混合した。混合した試料は、乾燥後、乳鉢解砕を約10 min行い、 1250°C 、20 hで焼成を行うことで目的組成のSLFC粉末を得た。合成粉末は、生成相の確認を、粉末X線回折（XRD）測定（Rigaku, MiniFlex 600）で行った。また、遊星ボールミル装置（FRITSCH, premium line P-7）を用いて、合成粉末の微細化を行った。その手順は以下の通りである。ジルコニア製ポットにジルコニアボール（ ϕ : 1 mm）と合成粉末、特級エタノールを加え、200 rpmで4 h粉碎した。粉碎後の試料は、乾燥した後、回収した。回収した試料はXRD測定により生成相の同定、そして粉碎メディアによるコンタミネーションの確認を行った。また、粉碎前と粉碎後の各粉末について、粒径分布測定を行った。測定装置は（NIKISO, Microtrac 3000II）を用いた。

次に、合成したSLFC粉末のゼータ電位測定を行った。本実験では、鋳込み成形を行うためにスラリーを作製するが、鋳込み成形用スラリーには良分散性が求められ、その分散性はゼータ電位を測定することで予測することができる。そこで、SLFC粉末に特級エタノールを加えた混合溶液と前述の混合溶液に分散剤としてPEI（polyethylene imine）（和光純薬 Mw = 10000）を加えた混合溶液の2種類の混合溶液試料について、ゼータ電位計（Malvern, Zetasizer Nano Z）を用いて3~14のpH範囲でゼータ電位の測定を行った。なお、本実験で用いたpH計は、水系溶媒用に校正された市販のものであり、本報中で述べるpHは、いずれも見かけのpHである²³⁾。

2.2 配向体試料の作製

鋳込み成形用のスラリーは、エタノール溶媒にPEIを分散剤として1.5 wt%添加し、次いで秤量したSLFC乾燥粉末

をスラリー固相濃度が20 Vol%となるように、マグネットスターラーを用いて攪拌し加え、さらに超音波ホモジナイザーによる解こう処理を10 min 行って調製した。

次に、超電導マグネット (JASTEC, JMTD-12T100NC5) により発生させた6 Tの強磁場中で鋳込み成形を行うことで配向体の作製を行った。鋳込み成形では、多孔質アルミナモールド上に親水性PTFEのメンブレンフィルターを敷き、その上に設置した円筒形の型枠に先ほど調製したスラリーを流し込むことで成形体を得た。このとき、粒子の沈降方向に対して水平方向から磁場を印加しつつ、モールドを載せた台を、超電導マグネット中で鉛直方向を回転軸として30 rpmで回転させた²⁴⁾。また、比較試料として無磁場中でも鋳込み成形を行い、成形体を得た。

得られた成形体は、成形密度を向上させる目的で392 MPa, 10 minの条件で冷間等方圧プレス (CIP) 処理した。また、成形体は500°C, 5 hの脱脂処理を経て、1300°C, 24 hで熱処理し大気中で焼結体した。作製した配向焼結体は、磁場印加方向に対し水平方向と垂直方向の2方向についてXRD測定を行い生成相の同定及び配向度の算出を行った。配向度はXRD測定の結果から以下に示すLotgering factor $f_{(hk0)}$ から算出した。Lotgering factor $f_{(hk0)}$ は対象とする結晶面から回折されるX線のピーク強度 I を用いて (1) 式から求められる。 P は、本試料で測定した全回折強度に対する $hk0$ 反射による回折強度の合計の割合、 P_0 はランダム体として、ICDD (No. 01-070-7674) の全回折強度に対する $hk0$ 反射による回折強度の合計の割合として式 (2), (3) により算出した。

$$f_{(hk0)} = (P - P_0) / (1 - P_0) \quad (1)$$

$$P = \frac{\sum I(hk0)}{\sum I(hkl)} \quad (2)$$

$$P_0 = \frac{\sum I_0(hk0)}{\sum I_0(hkl)} \quad (3)$$

$f_{(hk0)} = 0$ の時は試料がサンプルはランダム配向していることを、 $f_{(hk0)} = 1$ の時は試料が完全 a - b 面配向していることを表す。

作製した配向体、無配向体について、表面および断面を鏡面研磨後、1200°C, 30 minでサーマルエッチングを行い、SEM (scanning electron microstructure) (JOEL, JSM-6500F)

による組織観察を行った。また、アルキメデス法による相対密度の算出を行った。

2.3 伝導度測定

電気伝導度の測定は、直方体に切り出した焼結体を用いて、直流4端子法により行った。焼結体は表面を研磨後、4か所にPtワイヤーを括り付け、PtワイヤーとSLFCバルクを電氣的に接触させるためPtペーストを塗布し乾燥させた後、1000°C, 30 minで焼き付けを行った。測定はポテンショガルバノスタッド (Gamry, R600) を用いて、大気中にて400°Cから800°Cの温度域で行った。なお、配向体については、磁場印加方向に対して水平方向と垂直方向の2方向について測定を行った。

3 実験結果および考察

3.1 SLFC 合成粉末の評価

合成粉末、そして遊星ボールミルによる粉碎後の粉末のSEM像をFig. 2に示す。粉碎前は3~5 μm ほどだった粒径が、粉碎後は0.2~0.4 μm ほどに減少していることが確認できた。また、それらの粒径分布測定結果をFig. 3に示す。粉碎前は、粒径分布に複数のピークが観測され、粒径のばらつきが大きかったが、遊星ボールミル粉碎後は、ばらつきは減少した。

合成したSLFC粉および遊星ボールミルによる粉碎粉のXRD測定結果をFig. 4に示す。主相として、 $(\text{Sr}, \text{La})_2(\text{Fe}, \text{Co})_2\text{O}_7$ が確認できる。その一方で、副生成相として主相と同じ層状ペロプスカイト構造を有する $(\text{Sr}, \text{La})_2(\text{Fe}, \text{Co})\text{O}_4$ の生成がわずかに見られたが、副生成相のピーク強度は主相のピーク強度に比べ相対的に小さいことから、本実験には副相の存在はさほど大きな影響を与えないものとして考え、以下の実験には合成粉末をそのまま用いた。なお、副生成相の存在は先行研究においても副生成相が確認されている¹⁰⁾。また、遊星ボールミルによる粉碎後粉末のXRDパターンは、粉碎前と比較すると、半値幅の広がりが見られた。これは、粉碎に伴い、粒子径が減少したこと、あるいは粒子がアモルファス化したことによるものと考えられる。但し、粉碎メディアであるジルコニアボール由来の汚染によるピークは確認されなかった。

合成粉末を用いて測定したSLFCのエタノール中におけるゼータ電位とpHの関係をFig. 5に示す。分散剤PEI添加

Fig. 2 SEM micrographs of (i) synthesized SLFC powder and (ii) ground SLFC powder by planetary ballmilling (200 rpm, 4 h).

Fig. 3 Particle size distribution of (i) synthesized SLFC powder and (ii) ground SLFC powder by planetary ballmilling (200 rpm, 4 h).

Fig. 4 XRD patterns of SLFC powder and ground SLFC powder by planetary ballmilling (200 rpm, 4 h).

前はpH無調整点において+6 mV程度のゼータ電位であったが、分散剤添加後はpH無調整点において+20 mV程度にゼータ電位が増加した。これは以下のように考えられる。複酸化物であるSLFC粒子表面には複数の異なる電位決定サイトが存在し、等電点付近でプラスにチャージしたサイトとマイナスにチャージしたサイトのバランスがゼータ電位の測定値を決定づけている。PEI添加前のSLFCでは全体でみるとプラスにチャージしているサイトが多いが、そこに分散剤PEIを加えることで、粒子表面のマイナスにチャージしてい

Fig. 5 Effect of the addition of polyethylene imine on zeta-potential of SLFC.

Fig. 6 XRD patterns of (i) randomly-oriented sample and oriented samples measured on the plane (ii) parallel and (iii) perpendicular to the direction of the applied magnetic field after sintering.

るサイトにイミン基が吸着し、スラリー中の粒子全体としてプラスのチャージが増加したと考えられる。また、この時のスラリーの見かけのpHは、無調整点の状態7.5、PEI添加後で11.93であった。これらのことから、分散剤としてPEIを加えることで、SLFC粒子の分散性が向上することが確認され、PEIはSLFCの高分散スラリー調製に有効であると考えられた。また、スラリーの等電点が分散剤を加えたことにより塩基性側にシフトしたことを確認した。

3.2 配向焼結体の評価

作製した焼結体のXRD測定結果をFig. 6に示す。磁場印加方向に対して水平な上面(ii)では、ICDDデータ(No. 01-070-7674)のピークと比較して、110反射や220反射のピークが強く観測された。また、磁場印加方向に対して垂直な試料断面(iii)では、006反射、008反射、0010反射および0012反

Fig. 7 Schematic illustration of (a) SLFC crystalline particle and (b) their gravitational sedimentation under the applied rotating magnetic field.

射が強く観測された。これらのことから、スラリー中の粒子は印加した磁場方向に対して平行に c 軸が配向することが示唆された。この時の、磁場印加方向に対して水平な側面からみた配向体のイメージ図を Fig. 7 (b) に示す。なお、(a) には SLFC 結晶粒子を模式的に示した。このように、磁場印加方向に対し水平な試料上面 (ii) では SLFC の c 面以外の面が優先配向する。また、磁場印加方向に対し垂直な試料断面 (iii) では c 面 ($00l$) 面以外のピークも比較的多く見られた。これは、粒子は液中で c 軸が配向した状態で堆積していくが、モールドが回転していることにより、固化成形体中では c 軸に垂直な方向が鉛直方向に配向しつつ c 軸は Fig. 7 (b) のように水平面で様々な方向を向いて堆積しているためである。なお、モールドを載せた台を回転させずに静磁場中で作製した成形体では、粒子の c 軸が強く一方に揃うことに伴い磁場印加方向に細かいひび割れを生じて、ハンドリング可能なバルク体試料が得られなかった。

ランダム配向体、および配向体上面の XRD 結果から算出したロットゲーリングファクター $f_{(hkl)}$ の値を Table 1 に示す。配向体はランダム配向体よりも高い値を示したが、配向度としては非常に高いとまでは言えない。通例、配向度は、高温

Table 1 Calculated Lotgering factor $f_{(hkl)}$ of randomly-oriented and oriented samples.

	Lotgering factor $f_{(hkl)}$
Oriented sample	0.52
Randomly-oriented sample	0.23

Table 2 Relative density of randomly-oriented and oriented samples sintered at 1300°C.

	Relative Density
6T_vertical	85%
random	88%
6T_horizontal	85%

焼成による粒成長の過程で著しく増大することが知られているが、本試料ではこれ以上の高温焼成は適さないため、この値でも十分優位性のある配向であると判断した。

作製した焼結体の表面、側断面の SEM による観察結果を Fig. 8 に示す。各焼結体において上面と側面ではいずれも柱状に伸びた粒子が見られ、配向体ではアスペクト比の大きな組織がより多く見られた。そのため配向度の違いが見られたと考えられる。

アルキメデス法より求めた 1300°C 焼結体の相対密度を Table 2 に示す。いずれの試料も緻密体といえる値は示さなかった。本実験では緻密体を得るためにより高温での焼結を試みたが、1600°C では試料は融解し、1400°C では、焼結体は融解することはなかったが、伝導度測定をするための Pt 線を巻き付けの行程の時に割れてしまうほどもろかった。これらは、高温域での組成に含まれる Co の融解による影響だ

Fig. 8 SEM micrograph of the top and cross-sectional side surfaces: (a) randomly-oriented sample and (b) oriented sample.

と考えられる。そのため、焼結温度はCoの融解がみられない 1300°C とした。また、本研究材料においては、 1300°C 、長時間の焼結による緻密化も試みたが、試料表面に細かなクラックが生じてしまう現象がみられた。SLFCは比較的多くの酸化物イオンを含み、高温の熱処理では不定比組成に変化が大きく、格子の熱膨張・収縮の影響が大きいことに起因している可能性がある。そのため、クラックがみられなかった24 hを焼結時間とした。

3.3 伝導度測定

直流四端子法により測定した電気伝導度をFig. 9, 測定方向とその試料の様子をFig. 10に示す。なお、測定に用いた試料の寸法と電極間距離については、無配向試料で(縦 $2.2\text{ mm} \times$ 横 $3.9\text{ mm} \times$ 長さ 14.6 mm , 電極間距離 6.5 mm)、磁場印加方向に対して垂直方向 (Fig. 6 (ii), Fig. 10 (ii)) に測定した配向試料で($2.1\text{ mm} \times 3.5\text{ mm} \times 15.3\text{ mm}$, 7.0 mm)、そして磁場印加方向に対して水平方向 (Fig. 6 (iii), Fig. 10 (iii)) に測定した配向試料で($2.3\text{ mm} \times 3.0\text{ mm} \times 16.7\text{ mm}$, 7.3 mm)であった。

Fig. 9より回転磁場印加方向に対し垂直な方向では、ランダム配向体よりも高い伝導度を示すことが分かる。Fig. 10 (ii)の模式図に示すように、この方向はSLFCの c 軸に垂直な方向であることから、 c 軸に垂直な方向すなわち a - b 面内方向に対し酸化物イオンや電子は移動しやすいことが考えられる。また、回転磁場印加方向に対し水平な方向 (Fig. 10, (iii)) とランダム体の伝導度を比較すると、回転磁場印加方向に対し水平な方向 (Fig. 10, (iii)) の方が低い値を示した。これは、Fig. 7 (b), Fig. 10 (iii)に示すように、ランダム体に比べ、配向体の水平方向は c 軸が配向している粒子が多い。このことから c 軸方向には酸化物イオンや電子は移動しにくいためであると考えられる。これらのことから本実験材料は a - b 面内方向と c 軸方向で電気伝導度に異方性があり、前者のほうが高いことが示された。

以上の結果からSOFCセル構築におけるSLFC配向カソード材の適用においては、SLFCの a - b 面が電解質に対して垂直に立つ条件で作製することが有効であることが考えられ、現在その実証試験を進めている。

4 結 論

層状ペロブスカイト型混合伝導体であるSLFC: ($\text{Sr}_{2.45}\text{La}_{0.55}$) (FeCo) $\text{O}_{7-\delta}$ に磁場中鑄込み成形法を適用して配向バルク体を作製した。XRD測定結果から、磁場印加方向に対し c 軸が配向することが示唆された。また、 1300°C 、24 h焼結体において配向度を示すロットゲーリングファクターは0.52、相対密度は85%と算出された。直流4端子法を用いた電気伝導度測定から、本材料は a - b 面内方向で高い電気伝導度を示し、電気伝導度に異方性があることが確認された。

謝 辞

本研究の遂行に当たり、物質・材料研究機構の中泉富子研究業務員には鑄込み成形に用いるスラリーの評価に用いる実

Fig. 9 Electric conductivity of randomly-oriented sample and oriented samples (perpendicular direction and parallel directions to the applied magnetic field).

Fig. 10 Schematic illustration about measurement direction of (i) randomly-oriented sample and oriented samples (ii) perpendicular direction and (iii) parallel direction to the applied magnetic field)

験装置の使用法について、物質・材料研究機構の渡辺恵理研究業務員には鑄込み成形法に関する有益なご助言を賜りました。また、名古屋大学の中村仁助教、物質・材料研究機構の東翔太ポスドク研究員には実験遂行に当たり数々のご協力をいただきました。ここに深く感謝の意を表します。

文 献

- 1) S. Tanabe: Nenryodenchi no Kiso Master, Denkishoin Co. Ltd., Tokyo (2009) 82.

- 2) Suiso・Nenryodenchi Handbook Henshu Iinkai: Suiso・Nenryodenchi Handbook, Ohmsha, (2006) 283.
- 3) H. Tagawa: Kotaisankabutugata Nenryodenchi to Chikyukankyo, Agne Shofusha, (1998) 111.
- 4) H. Ulmann, N. Trofimenko, F. Tietz, D. Stover, A. Ahmad-Khanlou: Solid State Ionics, **138** (2000) 79-90.
- 5) S. Chaianansutcharit, K. Hosoi, J. Hyodo, Y.-H. Ju, T. Ishihara: J. Mater. Chem. A, (2015) 12357-12366.
- 6) B. V. Beznosikov, K. S. Aleksandrov: Crystallography Reports, **45** (2000) 792-798.
- 7) F. Prado, T. Armstrong, A. Ceneiro, A. Manthiram: J. Electrochem. Soc., **148** (2001) J7-J14.
- 8) K. T. Lee, D. M. Bierschenk, A. Manthiram: J. Electrochem. Soc., **153** (2006) A1255-A1260.
- 9) J.-H. Kim, A. Manthiram: Solid State Ionics, **180** (2009) 1478-1483.
- 10) I. Kagomiya, M. Suzumura, K. Kakimoto, H. Ohsato: J. Ceram. Soc. Jpn., **117** (2009) 996-998.
- 11) I. Kagomiya, M. Suzumura, K. Kakimoto, H. Ohsato: J. Phys. Soc. Jpn., **79** (2010) 109-112.
- 12) C. Hu, Y. Sakka, S. Grasso, T. S. Suzuki, H. Tanaka: J. Am. Ceram. Soc., **94** (2011) 742-748.
- 13) S. Musha, K. Sato, T. S. Suzuki, Y. Sakka: J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **61** (2014) 538-543.
- 14) M. Mishra, Y. Sakka, A. Szudarska, M. Szafran, T. S. Suzuki, T. Uchikoshi: J. Ceram. Soc. Jpn., **120** (2012) 544-547.
- 15) A. Idzkowska, K. Sato, Y. Sakka, M. Szafran: J. Ceram. Soc. Jpn., **123** (2015) 1010-1017.
- 16) M. Mishra, Y. Sakka, T. Uchikoshi, L. Besra: J. Ceram. Soc. Japan, **121** (2013) 348-354.
- 17) M. Mishra, Y. Sakka, C. Hu, L. Besra: J. Am. Ceram. Soc., **95** (2012) 2857-2862.
- 18) T. S. Suzuki, T. Uchikoshi, Y. Sakka: Sci. Tech. Adv. Mater., **7** (2006) 356-364.
- 19) Y. Sakka, T. S. Suzuki: J. Ceram. Soc. Japan, **113** (2005) 26-36.
- 20) Y. Sakka, T. S. Suzuki, T. Uchikoshi: J. Euro. Ceram. Soc., **20** (2008) 934-935.
- 21) A. Murata, T. Uchikoshi, M. Matsuda: J. Power Sources, **293** (2015) 95-100.
- 22) M. Matsuda, M. Hashimoto, C. Matsunaga, T. S. Suzuki, Y. Sakka, T. Uchikoshi: J. Euro. Ceram. Soc., **36** (2016) 4077-4082.
- 23) T. Uchikoshi, T. S. Suzuki, Y. Sakka: J. Mater. Sci., **41** (2006) 8074-8078.
- 24) H. Yamada, T. S. Suzuki, T. Uchikoshi, T. Saito, M. Hozumi, Y. Sakka: APL materials, **1** (2013) 042110-1-042110-5.