

コールドシンタリングを利用した酸化物型全固体電池部材の開発

豊橋技術科学大学 大学院工学研究科 電気・電子情報工学系 教授 稲田 亮史

1. 緒言

モビリティ用電源や再生可能エネルギーの効率的利用に資する電力貯蔵システム等への蓄電池用途の拡充が進む中、そのエネルギー密度の向上と共に安全性・信頼性の向上が求められている。可燃性の有機電解液を無機固体電解質（無機固体リチウムイオン伝導体）で置き換えた全固体リチウムイオン電池（全固体電池）は、高いエネルギー密度と安全性・信頼性を兼ね備えた次世代型蓄電池に位置付けられ、国内外で開発競争が繰り広げられている。キーマテリアルである固体電解質には、高いイオン伝導特性に加えて、成形性、化学的・電気化学的安定性が求められる。酸化物固体電解質は、硫化物固体電解質と比べて成形性やイオン伝導特性は劣る一方で、大気中での化学的安定性が高く取り扱いが容易な利点があるため、本材料を用いた全固体電池の実用・普及が切望されている^[1]。

全固体電池の安定動作のためには、固体電解質粒子間および固体電解質粒子／電極活物質粒子間で低抵抗な接合界面を形成する必要があるが、固く脆い酸化物の緻密成形には一般に焼結が必要となる。室温下で 10^{-4} – 10^{-3} S/cm 程度の高いイオン伝導率を示す酸化物固体電解質として、 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.7}\text{Ti}_{1.3}(\text{PO}_4)_3$ ^[2–4] や $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ^[5–9]、 LiTa_2PO_8 ^[10–13] および $\text{Li}_{1.25}\text{La}_{0.58}\text{Nb}_2\text{O}_6\text{F}$ ^[14, 15]等が報告されているが、いずれの材料も焼結温度が 1000℃付近と高く、成形に多量のエネルギー消費を伴う。また、固体電解質と電極活物質とを高温で共焼結した際、多くの場合、材料間での相互拡散や異相生成等の副反応を生じる^[1, 16–20]。結果として、電極－固体電解質間での電荷移動抵抗が著しく増加し、電池性能の低下に繋がってしまう。電池製造時の消費エネルギー削減と共に、電池設計自由度（電極・固体電解質材料の選択性）の改善および電気化学的性能向上の観点から、電池部材（特に固体電解質）の緻密成形温度低減を実現し得るプロセス技術の革新が強く望まれている。

コールドシンタリング（Cold Sintering, CS）法は、2016年に報告された酸化物の低温焼結技術であり、1000℃以上で焼結されていたものと同様な酸化物バルク体が 100～400℃程度の温度で得られることが最大の特徴である^[21–32]。本手法は、酸化物粉体を水、酸・アルカリ水溶液等の微量の溶媒と混合して成形用金型に充填し、その金型をホットプレス機で加圧加熱する簡便な工法で実現できる。加圧加熱の段階で、図 1 に示す 4 つの現象が短時間で生じると考えられる。まず、溶媒により粉体の流動性が良くなり最密充填化が進む。次に、粉体表面が溶媒にわずかに溶解する。そして、金型の隙間から溶媒が蒸発し、近接した粉体表面間で析出物による接合がなされる。以上に加えて、水熱合成や液相焼結、更に粉末の塑性変形等の事象が複合化して低温焼結が実現される^[21, 22]。

CS 法で得られる成形体中で粉体間接合を担う析出物の組成や分量、分散状況は、その電気伝導特性の良否に多大な影響をおよぼすと予測される。換言すれば、粒界イオン伝導

を促進し得る化合物を CS 時に適量析出することができれば、優れたイオン伝導特性を発現する固体電解質材料の創出や、電極－固体電解質間での電荷移動抵抗低減による電池の入出力特性向上に繋がる可能性がある^[23-32]。本研究では、CS 法の酸化物型全固体電池用部材の成形プロセスへの適用に向けた第一歩として、代表的な固体電解質である $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.7}\text{Ti}_{1.3}(\text{PO}_4)_3$

(LATP) の緻密成形に取り組んだ。添加溶媒や加圧加熱条件が、成形体試料の微細組織や電気伝導特性に及ぼす影響を精査し、高いイオン

伝導特性の発現に資するプロセス条件の確立を目的とした。さらに、将来的な電極・固体電解質から成る複合電極の成形を念頭に置き、導電性カーボンを分散混合した水系ペーストを添加溶媒に用い、成形体への電子伝導性付与の可能性検討を行った。

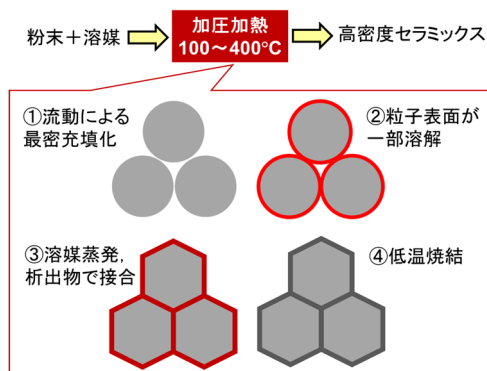


図1 CS法における粉体緻密成形の基本メカニズム

2. 実験方法

成形に用いた固体電解質材料は、豊島製作所製の市販 LATP 粉末（平均粒径 $1\ \mu\text{m}$ 程度）である。CS による成形の際に使用する添加溶媒には、脱イオン水、水酸化リチウム (LiOH) 水溶液（濃度 $0.1\text{--}3.0\ \text{M}$ ）、リチウムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド ($\text{LiC}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2$, LiTFSa) 水溶液（濃度 $0.5\text{--}2.0\ \text{M}$ ）、水系カーボンナノチューブ (CNT) 分散ペースト (CNT 含有量 $1\ \text{wt.}\%$) を用いた。LATP 粉末：溶媒 = $2:1$ の重量比となるように秤量・混合した後、直径 $10\ \text{mm}$ の SUS316L 製金型に充填した。その後、熱プレス加工装置を用いて CS 成形を行った。成形時の温度・加圧条件は $200\text{--}250^\circ\text{C}$ 、 $400\text{--}700\ \text{MPa}$ 、加熱時間 $30\text{--}60$ 分に設定した。比較のために、同じ LATP 粉末を 1000°C で 5 時間焼結した試料も作製した。

得られた成形体試料の結晶相同定には X 線回折 (XRD)、微細組織観察には走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いた。また、成形体の両端面に Au 電極をスパッタリングで形成し、交流インピーダンス測定 ($1\text{--}10^7\ \text{Hz}$, $27\text{--}102^\circ\text{C}$) および直流分極測定により、成形体の電気伝導特性を測定・評価した。

3. 結果及び考察

3.1. 脱イオン水および LiOH 水溶液を添加溶媒とした LATP 成形体の特性評価

脱イオン水および LiOH 水溶液 (LiOH 濃度： 0.1 , 1.0 , 0.5 , $3.0\ \text{M}$) を添加溶媒として、 200°C および 250°C で 30 分の加熱条件で作製した LATP 成形体の密度の加圧条件依存性を図 2 に示す。加圧および LiOH 濃度と共に成形試料の密度は単調に増加し、 200°C よりも 250°C で成形した方がより高密度化する結果を得た。LATP の真密度で成形体密度を除

した見かけの相対密度が 90%を超える成形体も得られた。図 3 に、溶媒を添加せず LATP 粉末のみを熱プレスした試料（見かけの相対密度 70%程度）と、脱イオン水および LiOH 水溶液を添加して CS 法で成形した試料劈開面の SEM 観察結果を示す。粉末プレスのみ（溶媒添加なし）の成形試料と比較して、CS 法で成形した試料ではサブミクロンサイズの微粒子が成形体内に析出し、1~2 μm 程度の LATP 粒子間の空隙を充填したような組織を持つことが確認できる。また、成形体内に存在する空隙は、密度実測結果から示唆されたように、LiOH 水溶液添加試料の方が脱イオン水添加試料よりも少なく、かつ LiOH 濃度の増加と共に減少する傾向が見られた。

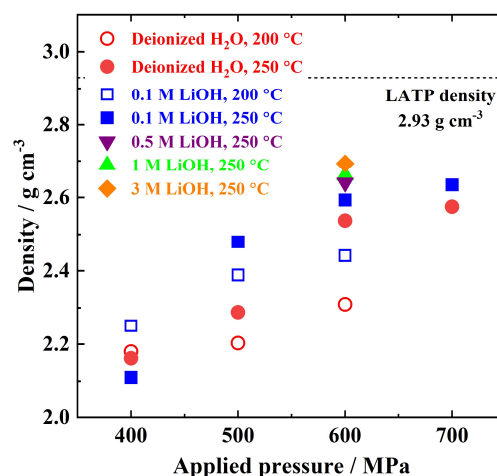


図 2 脱イオン水および LiOH 水溶液を用いた LATP 成形体密度の加圧加熱条件依存性

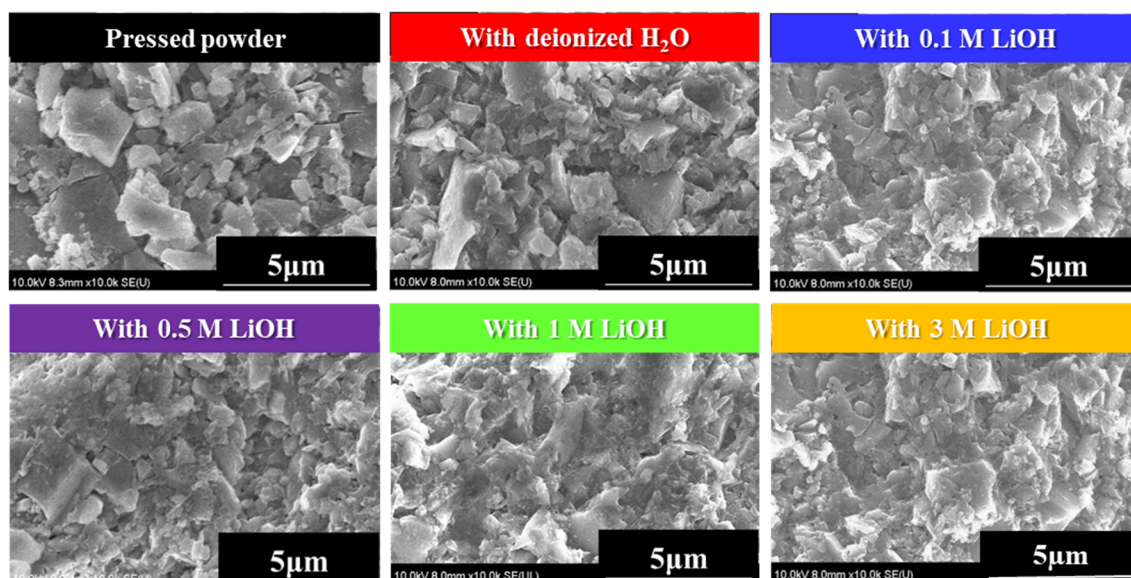


図 3 脱イオン水および LiOH 水溶液を用いた LATP 成形体劈開面の SEM 観察像

図 4 に、脱イオン水、LiOH 水溶液を添加して CS 法で成形した試料の XRD 測定結果を示す。いずれの試料においても主相は LATP であったが、脱イオン水添加試料では、 $2\theta = 27^\circ$ 付近にブロードなピークが僅かに観測された。また、LiOH 水溶液添加試料では、 LiTiOPO_4 相に帰属される回折ピークが観測され、LiOH 濃度の増加と共にピーク強度が増加する結果が得られた。補足実験として、LATP と LiOH 水和物を粉末状態で混合して

250℃で焼成した際にも、微量の LiTiOPO_4 相が反応生成物として形成することを確認した。添加溶媒の違いによる密度と微細組織の変化と併せて考察すると、まず溶媒の LiOH 濃度が上昇し強アルカリとなることによって、LATP 表層近傍領域での Li , Al の溶出量も増加する。これらの溶出元素を含んだ低結晶性化合物と併せて、 LiOH 水溶液と LATP の反応生成物である LiTiOPO_4 が同時に生成・析出し、加圧下で LATP 粒子間を充填しながら緻密化することによって、成形体密度が増加していることが示唆される。

250℃, 600 MPa で作製した LATP 成形体試料の密度と室温イオン伝導率 σ_{total} を、 LiOH 濃度に対してプロットした結果を図 5 に示す。相対密度（成形密度/LATP の理論密度（= 2.93 g/cm³））は LiOH 濃度と共に緩やかに増加し、1 M 以上に濃度が増加すると 90%以上に達するが、 σ_{total} と充填率との間には相関がみられず、同じ加圧加熱条件の下では、0.5 M LiOH を添加したときに最も高い $\sigma_{\text{total}} = 1.1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ を示した。脱イオン水添加試料の伝導率（= $1.7 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ ）より高い σ_{total} を示したのは、成形体密度の向上と共に LATP 粒子間の接合状態が改善されたことが一因と考えられる。一方、溶媒の LiOH 濃度を高めて成形した際に生成量が増加する LiTiOPO_4 相はイオン伝導性が低く [33]、その量が過剰になると LATP 粒子間イオン伝導を阻害する方向に作用すると推察される。結果として、1 M 以上の LiOH 濃度で σ_{total} が大きく減少したと考えられる。

LiTiOPO_4 相の生成が少なかった脱イオン水および 0.1 M LiOH 水溶液を添加溶媒として、加圧を 700 MPa まで高めて成形した試料は更に高密度化し、後者の方が高い密度を示した（図 5）。両試料の複素インピーダンス（ナイキストプロット）測定結果（図 6(a)）よりイオン伝導特性を評価した結果、室温下の σ_{total} は脱イオン水添加試料で $0.6 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 、 LiOH 水溶液添加試料で $1.4 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ に達した。後者は、検討した実験条件下で最も高い特性であり、同じ LATP 粉末を 1000℃で焼結した試料の σ_{total} （= $2.3 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ ）

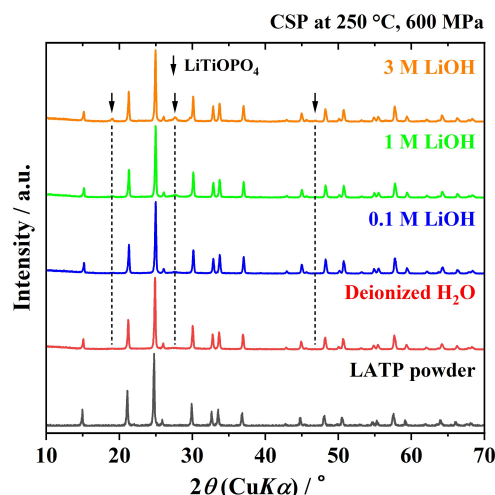


図 4 脱イオン水および LiOH 水溶液を用いた LATP 成形体の X 線回折パターンの比較

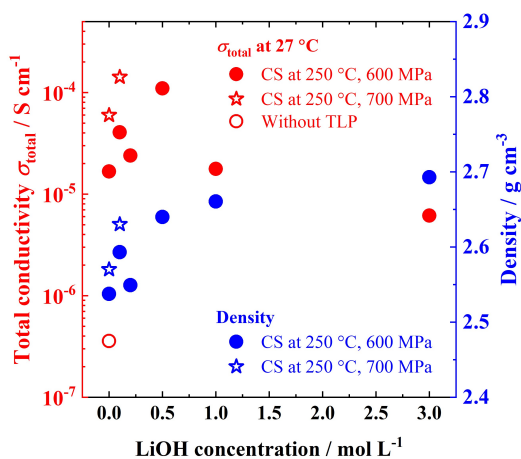


図 5 250℃で成形した LATP 成形体の密度・室温イオン伝導率と添加溶媒の LiOH 濃度依存性

の 6 割程度に相当する。アレニウスプロット（図 6(b)）より、両成形体のイオン伝導の活性化エネルギー E_a を見積もった結果、脱イオン水添加試料で 0.33 eV であったのに対し、LiOH 水溶液添加試料では 0.26 eV とより低い値を示した。

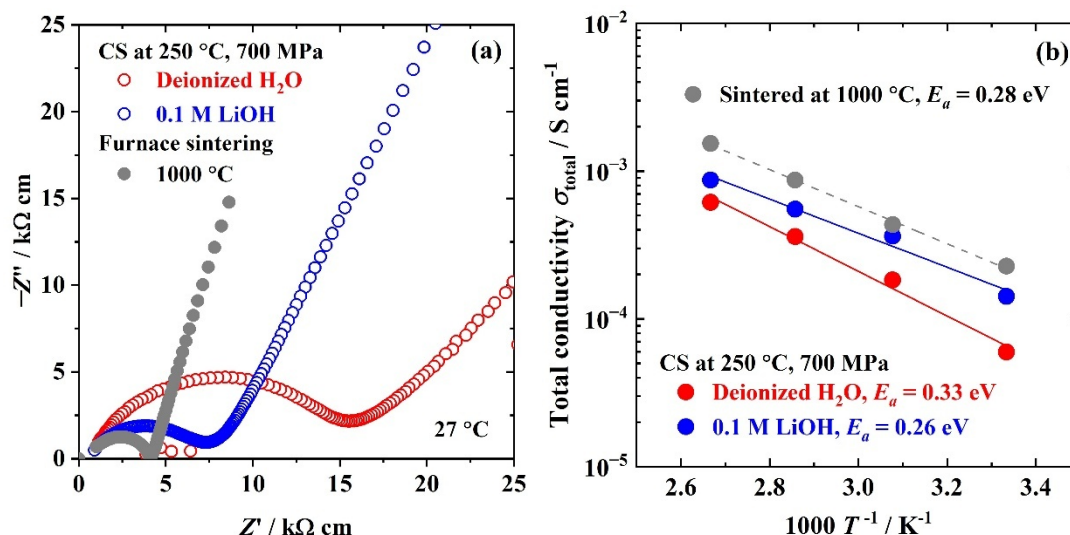


図 6 250°C, 700 MPa で成形した LATP 成形体と 1000°C で焼成した LATP 焼結体のイオン伝導特性の比較：(a) ナイキストプロット, (b) アレニウスプロット

複素インピーダンスの周波数依存性からイオン伝導抵抗の発生要因の定量解析を行った結果、高温焼結試料および CS 成形試料の粒内伝導率 σ_b は $1\text{--}2 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ の範囲に収まっており、粒界抵抗の影響を加味した全伝導率 σ_{total} よりも一桁以上高い値となった。このため、試料間のイオン伝導特性の差異は、粒界抵抗（LATP 粒子間のイオン伝導抵抗）の違いによると判断される。また、脱イオン水添加試料と 0.1 M LiOH 水溶液添加試料における伝導率の差異は、LATP 粒子間接合を担う低結晶性析出物のイオン伝導特性の違いも関与している可能性がある。今後、各条件で作製した成形体中に含まれる析出相の構造・物性について、詳細に解析する必要がある。

3.2. LiTFSa 水溶液を添加溶媒とした LATP 成形体の特性評価

リチウムイオン電池用有機電解液の支持電解質塩の一つである LiTFSa を 0.5, 1.0 および 2.0 M 溶解した水溶液を添加溶媒として、CS 法により LATP 成形体を作製した。250°C, 600 MPa で 60 分の加圧加熱を経て得られた成形体の密度と、SEM による微細組織観察結果を図 7 に示す。添加溶媒の LiTFSa 濃度と共に、成形密度もおおむね単調増加する様子が確認された。また、1–2 μm 程度の LATP 粒子がサブミクロンサイズの微細な粒子で接合された組織が得られた。1 M LiTFSa 添加成形体試料の SEM 観察領域内において、エネルギー分散型エックス線分光（EDX）分析を行い、LATP の構成元素である Al, Ti, P,

O と、LiTFSA に含まれる F, S の元素マッピングを行った結果を図 8 に示す。F, S が局所的に偏析しながら分布している様子が確認され、成形後に LiTFSA 由来の析出相が生成していることが示唆された。なお、LiTFSA 水溶液を添加した成形体においても XRD 測定を行ったが、LiOH 水溶液添加試料のような LiTiOPO_4 相の含有は見られなかった。

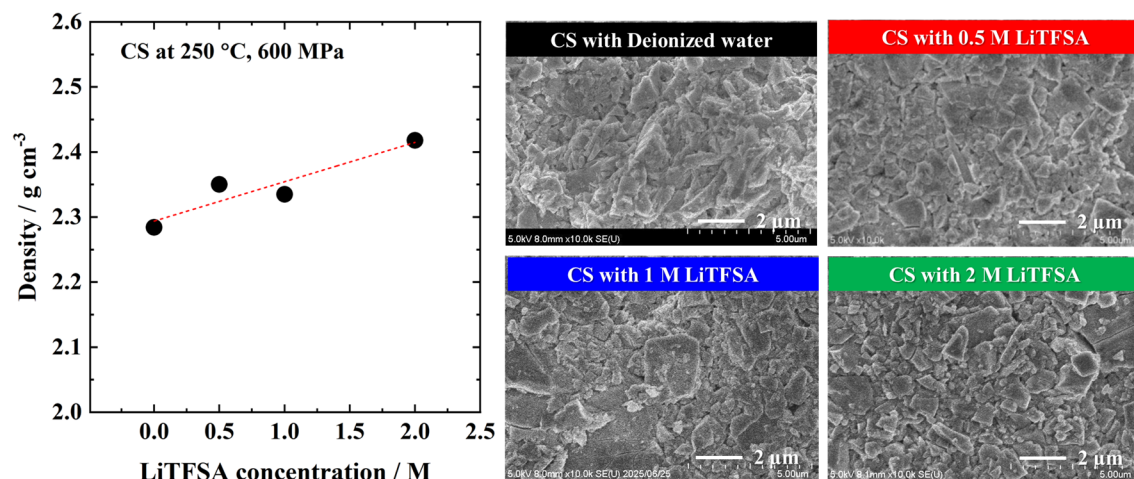


図 7 LATP 成形体密度の添加溶媒中の LiTFSA 濃度の関係(左)と SEM 観察像(右)

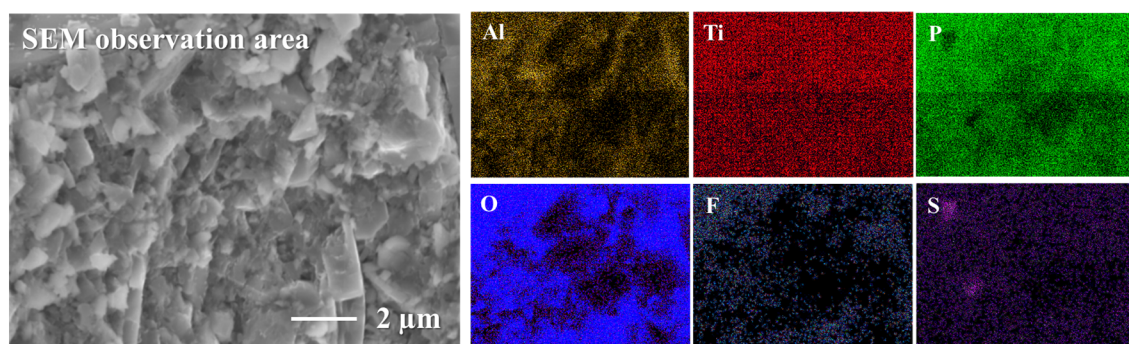


図 8 1M LiTFSA 水溶液を用いて作製した LATP 成形体の SEM 観察像上での元素マッピング結果

図 9(a)に、濃度の異なる LiTFSA 水溶液を添加溶媒とした成形体試料の室温下での複素インピーダンス（ナイキストプロット）を示す。比較のために、1000℃で焼成した焼結体のデータも併せて示している。プロット中においてイオン伝導抵抗を反映する歪んだ半円弧の大きさが試料間で大きく異なっており、添加溶媒の LiTFSA 濃度に依存して成形体の伝導率が増減していることが確認できる。全伝導率 σ_{total} を算出した結果、0.5 M LiTFSA 添加試料で $9.1 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 、1 M LiTFSA 添加試料で $3.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 、2 M LiTFSA 添加試料で $1.1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ となり、1 M LiTFSA 添加試料では 1000℃焼結体試料（ $2.3 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ ）と同等以上の特性が得られた。

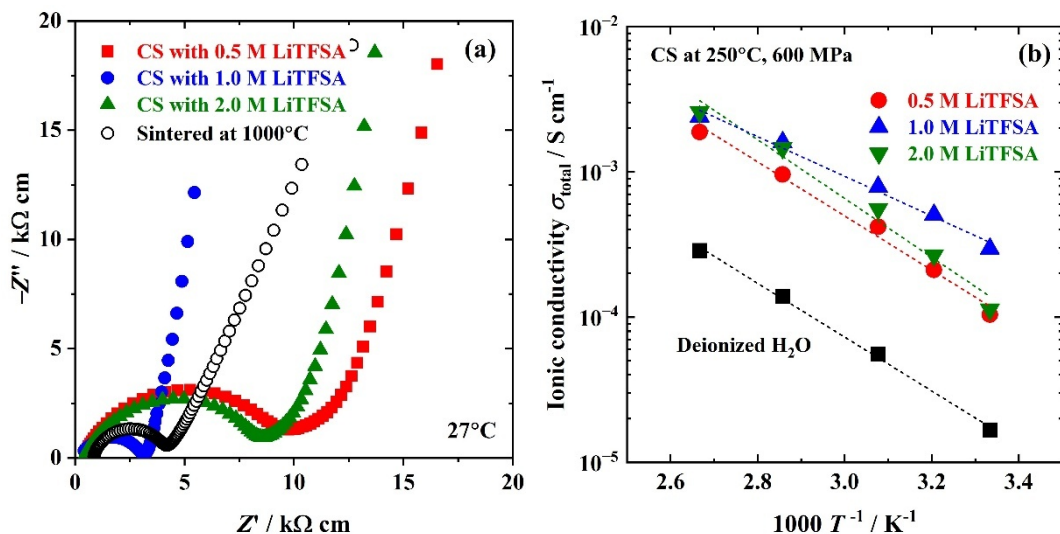


図9 LiTFSA 水溶液を添加して作製した LATP 成形体のイオン伝導特性の比較：
(a) ナイキストプロット, (b) アレニウスプロット

図 9(b)に、 σ_{total} の温度依存性（アレニウスプロット）の比較を示す。測定温度範囲において、LiTFSA 水溶液を添加溶媒とした成形体は、脱イオン水を添加して同じ加熱温度・加圧下で作製した成形体よりも高いイオン伝導特性を示し、イオン伝導の活性化エネルギー E_a は σ_{total} が最も高い値となった 1 M LiTFSA 添加試料で最小 (0.29 eV) となった。成形体中において、LATP 粒子間の接合を担う LiTFSA 由来の析出相が粒界抵抗の低減に有効であることが確認されたが、析出相生成量を左右する LiTFSA 濃度には適正値があることが示唆される。

なお、LiTFSA の融点は 237°C であることから、CS 時の加熱温度 250°C 下で溶融すると考えられる。そこで、LATP に添加した 1 M および 2 M LiTFSA 水溶液中に含まれる LiTFSA 量に相当する LiTFSA 粉末を LATP 粉末と直接乾式混合し、CS 成形と同じ 250°C, 600 MPa の条件で 1 時間加圧加熱して LATP 成形体を作製し、イオン伝導特性を評価した。CS 法で成形した試料との σ_{total} のアレニウスプロットの比較を図 10 に示す。粉末を乾式混合後に成形した試料の σ_{total} は室温で 10^{-5} – 10^{-6} S/cm で活性化エネルギー E_a も高く、LiTFSA 水溶液を用いて CS 法で成形した試料に大きく劣る特性となった。なお、粉末を直接混合して成形した試料は、CS

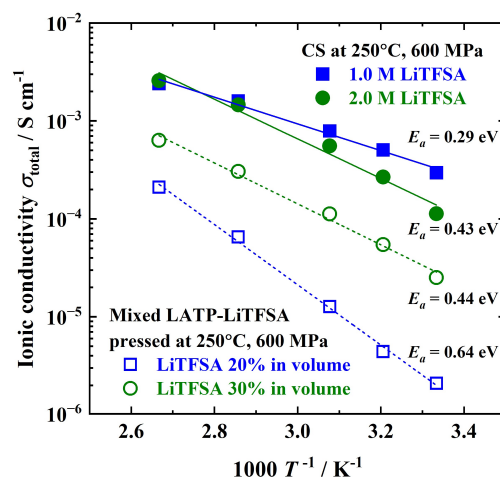


図10 LiTFSA 水溶液添加 LATP 成形体と LiTFSA 粉末を直接混合した LATP 成形体のイオン伝導率の比較

法で成形した試料と比べて密度も低かった。

LiTFSA を粉末状態で混合・加熱した場合と比較して、LiTFSA を溶媒に溶解した状態で LATP 粉末に添加・混合することで、成形体中に均一に分散する。結果として、CS 後の LiTFSA 由来の析出相の成形体中での分散も均一化して、LATP 粒子間を緻密接合することが高い伝導率を示す要因として考えられる。また、溶媒からの LiTFSA 由来の析出相と、粉末状態で混合し加圧加熱を行った後の LiTFSA の物性の違いが、イオン伝導特性の差異に影響を及ぼしている可能性も考えられる。

3.3. 水系 CNT 分散ペーストを添加溶媒とした LATP 成形体の特性評価

電池の電極層において円滑な充放電反応を実現するには、電子・イオン双方が電極層内でスムーズに伝導する必要がある。液体電解質を用いた電池では、カーボン系導電助剤と電極活物質からなる合材電極を作製し電解液に浸漬した際に、合材電極の空隙がイオン伝導を担う電解液で充填されることで、電極層内での高い電子・イオン伝導が比較的容易に発現する。しかし、緻密化に高温焼結が必要な酸化物固体電解質と電極活物質を複合化して合材電極化する場合、大半のカーボン系導電助剤は焼結時に熱分解する懸念がある。CS 法で使用する温度域は、カーボン系導電助剤の熱分解温度よりも低いため、導電助剤を含む電極層作製ができるのは大きな利点と言える^[23, 25]。

CS 法の電極－固体電解質複合体層の成形プロセスへの応用展開に向けた基礎検討として、水系 CNT 分散ペースト（CNT 含有量：1 wt.%）を添加溶媒として、LATP 成形体試料に電子伝導性付与を試みた。250℃、600 MPa で成形した CNT 含有 LATP 成形体の外観および SEM による劈開面観察結果を図 11 に示す。LATP 自体は白色粉末であり、CS 成形試料も通常白色となるが、CNT 分散ペーストを添加溶媒に用いた成形体は濃い灰色となった。成形密度は 2.58 g/cm³ に達し、同じ条件で成形した脱イオン水添加試料と同様に緻密化されていた。成形体劈開面の SEM 観察を行った結果、脱イオン水添加試料と同様に LATP 粒子が微細析出物で接合された組織中に、CNT と思われる繊維状物質も分散している様子が確認された。

本試料の両端面に金薄膜電極をコートしてインピーダンスを測定した結果、測定周波数

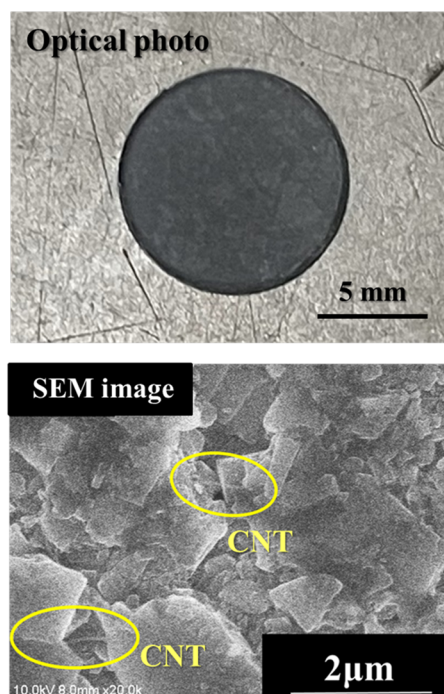


図 11 水系 CNT ペーストを用いて CS 法で作製した LATP-CNT 成形体の外観（上）と劈開面 SEM 観察像（下）

範囲で複素インピーダンスの変化はほとんどなく、CNT 含有 LATP 成形体がイオン伝導体ではなく電子伝導体特有の挙動を示すことを確認した (図 12(a))。さらに、直流分極法により定電圧印加時の伝導電流を測定した結果、直流印加電圧の大きさに比例して伝導電流が増減した (図 12(b))。インピーダンス測定と直流電圧－電流特性から算出した成形体の抵抗値は、双方とも約 $280\ \Omega$ と良い一致を示した。本抵抗値と成形体寸法から電子伝導率 σ_e を算出した結果、室温下で $3.5 \times 10^{-4}\ \text{S/cm}$ となり、成形体の CNT 含有量は 0.4 wt.% 以下と微量にもかかわらず、同条件で成形した脱イオン水添加試料のイオン伝導率 ($= 1.7 \times 10^{-5}\ \text{S/cm}$) よりも一桁以上高い電子伝導率が得られた。これより、分散した CNT が成形体内で連結して電子伝導パスを形成していると考えられる。今後、CS 法で電極－固体電解質複合体層の成形を検討する予定だが、本成果は複合成形体中の電子伝導性付与方策として有用と言える。

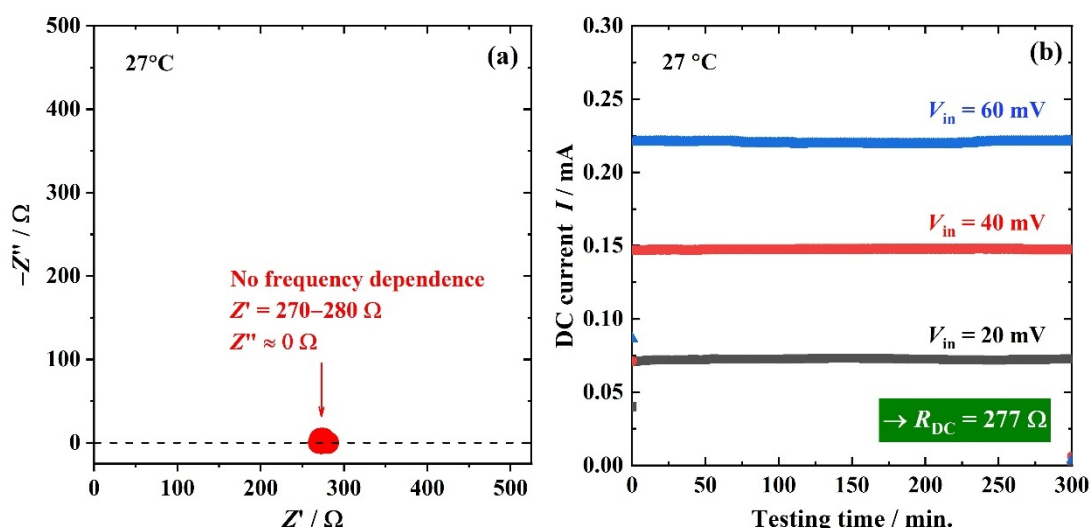


図 12 水系 CNT ペーストを用いて作製した LATP-CNT 成形体の電気伝導特性：
(a) ナイキストプロット，(b) 直流分極特性

4. 結言

本研究では、CS 法を用いて LATP 固体電解質の成形体を作製し、成形条件や添加溶媒の違いが、成形体の微細組織および電気伝導特性に及ぼす影響を調査した。

脱イオン水および LiOH 水溶液を添加溶媒に用いた検討結果より、成形体の密度は温度、加圧の増加と共に単調に増加する傾向を示した。また、LiOH 水溶液の濃度の増加と共に、脱イオン水添加の場合と比べて CS 後の顕著な析出相の増加と空隙の減少が見られた。一方で、LiOH 濃度が増加すると、成形後には主相の LATP に加えて、LiOH と LATP の反応生成物である LiTiOPO_4 相の量も増加した。各試料のイオン伝導特性を評価した結果、0.1 M LiOH を用いて 250°C 、700 MPa で成形した試料において、高温焼結試料には及ばないものの、 $1.4 \times 10^{-4}\ \text{S/cm}$ の室温伝導率が得られた。一方、LiOH 濃度が過剰となると、

成形体密度は向上するにもかかわらず伝導率は大きく低下した。副相である LiTiOPO_4 相のイオン伝導性が低く、添加溶媒の LiOH 濃度が高い成形体ではその生成量が増加し、結果として成形体中での LATP 粒子間のイオン伝導を阻害したことが一因と考えられる。

リチウムイオン電池用有機電解液の支持電解質塩の一つである LiTFSa を溶液した水溶液を用いた場合、 LiOH 水溶液よりも顕著なイオン伝導特性の向上が確認された。特に、1 M LiTFSa を用いて 250°C , 600 MPa で成形した試料において、高温焼結試料に匹敵する $3.0 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ の室温伝導率を得た。LATP 粒子間の接合を担う LiTFSa 由来の析出相が粒界抵抗の低減に有効であること、析出相の生成量を左右する溶媒の LiTFSa 濃度には適正值があることが示唆された。

水系 CNT 分散ペーストを添加溶媒した際には、析出相と共に CNT が分散した組織を持つ高密度な LATP 成形体を得られた。LATP 自身は電子に対しては絶縁性であり、成形体中の CNT 分散量は 0.3–0.4 wt.% と微量であるにもかかわらず、本成形体はイオン伝導よりも電子伝導が支配的となり、室温で $3.4 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ の電子伝導率を示した。今後、電極–固体電解質複合体層の緻密成形プロセスに CS 法を適用していく予定だが、複合体への電子伝導性付与に向けて有益な知見と言える。

謝辞

本研究は、公益社団法人 JFE 21 世紀財団技術研究助成の支援を得て実施されました。関係各位に深く御礼申し上げます。また、本研究の遂行にあたり多大な協力をいただいた本学大学院工学研究科博士前期課程学生の大泉寛太さん、大谷竜登さん、同工学部学生のタンヤンヤンさんに感謝いたします。

参考文献

- [1] Y. Ren et al., *Advanced Energy Materials* 13, 2201939 (2023).
- [2] X. Xu et al., *Materials Research Bulletin* 43, 2334–2341 (2008).
- [3] P. Zhang et al., *Solid State Ionics* 272, 101–106 (2015).
- [4] S. Xuefu et al., *Frontiers in Energy Research* 4, 12 (2016).
- [5] R. Murugan et al., *Angewandte Chemie International Edition* 46, 7778–7781 (2007).
- [6] R. Inada et al., *Frontiers in Energy Research* 4, 28 (2016).
- [7] R. Inada et al., *Batteries* 4, 26 (2018).
- [8] R. Inada et al., *ACS Applied Energy Materials* 3(12), 12517–12524 (2020).
- [9] E.J. Cheng et al., *Energy Storage Materials* 75, 103970 (2025).
- [10] J. Kim et al., *Journal of Materials Chemistry A* 6, 22478–22482 (2018).
- [11] R. Kim et al., *Chemistry of Materials* 33, 6909–6917 (2021).
- [12] G. Hasegawa et al., *ACS Applied Energy Materials* 7(23), 10897–10905 (2024).

- [13] J. Akimoto et al., *Ceramic International* 50(20), 39032–39039 (2024).
- [14] A. Aimi et al., *Chemistry of Materials* 36(8), 3717–3725.
- [15] N. Kuwata et al., *Solid State Ionics* 428, 116924 (2025).
- [16] M. Sakakura et al., *Energy Technology* 9(5), 2001059 (2021).
- [17] J.P. Beaupain et al., *ACS Applied Materials & Interfaces* 13, 47488–47498 (2021).
- [18] W.S. Scheld et al., *Advanced Functional Materials* 33, 2302939 (2023).
- [19] Z. He et al., *ACS Applied Energy Materials* 8(22), 16964–16973 (2025).
- [20] N. Hayashi et al., *Advanced Science* 12(43), e12219 (2025).
- [21] J. Guo et al., *Angewandte Chemie International Edition* 55, 11457–11461 (2016).
- [22] 舟橋修一 他, *セラミックス* 54(8), 544–546 (2019).
- [23] J.H. Seo et al., *Ceramic International* 43, 15370–15374 (2017).
- [24] Z.M. Grady et al., *ACS Applied Energy Materials* 3(5), 4356–4366 (2020).
- [25] J.H. Seo et al., *Japanese Journal of Applied Physics* 60, 037001 (2021).
- [26] K. Takashima et al., *Japanese Journal of Applied Physics* 60, 126505 (2021).
- [27] N. Hamao et al., *Materials* 14, 4737 (2021).
- [28] M. Vinnichenko et al., *Nanomaterials* 12, 3178 (2022).
- [29] L. Li et al., *ACS Applied Materials & Interfaces* 15(16), 20228–20239 (2023).
- [30] S. Ferrer-Nicomedes et al., *Journal of Power Sources* 581, 233494 (2023).
- [31] Y.C. Lan et al., *Open Ceramics* 19, 100639 (2024).
- [32] A. Mormeneo-Segarra et al., *Materials Advances* 5, 6554–6559 (2024).
- [33] T. Hupfer et al., *Solid State Ionics* 302, 49–53 (2017).