

DOSSIER DE CANDIDATURE A UNE ALLOCATION DE RECHERCHE POUR LA RENTREE 2016

Titre de la thèse : Nouveaux verres et vitrocéramiques chalcogénures conducteurs
Par ions Sodium pour l'application en tant d'électrolytes solides dans les batteries au
sodium rechargeables 'tout--solide'

.Laboratoire d'accueil ULCO : Laboratoire de physico--chimie de l'atmosphère
(LPCA)
Web : lpca.univ-littoral.fr

Directeur de thèse ULCO : Pr. Eugène BYCHKOV

Partenaire étrangers si identifié (noms de la structure de recherche et du codirecteur étranger) :

-Thématique : énergies propres et renouvelables

***LABORATOIRE D'ACCUEIL**

Nom du laboratoire d'accueil : **Laboratoire de physico-chimie de l'atmosphère (LPCA)**

Nombre de HDR dans le laboratoire : 11

Nombre de thèses encadrées dans le laboratoire (rentrée 2014) : 8

Durée moyenne des thèses soutenues dans le laboratoire, sur la période 2010-2014 : 3 ans

***ENCADREMENT**

Nom, Prénom du directeur de laboratoire : **Pr. DELBARRE Hervé**

Nom, Prénom du directeur de thèse: **Pr. Eugène BYCHKOV**

Nombre de doctorats en préparation sous la direction du directeur de thèse : **2 doctorants (Deux à 50% d'encadrement)**

*Avis détaillé du directeur de thèse :

Cette thèse s'inscrit dans le domaine des énergies propres et renouvelables. Le projet porte sur l'étude de nouveaux verres/vitrocéramiques de chalcogénures pour une application en tant qu'électrolyte solide conducteur par ions sodium pour batteries au sodium rechargeable. Ce sujet appartient aux thématiques nouvelles de notre équipe et celles de notre laboratoire. J'émet un avis très favorable à ce projet de thèse.

Signature du directeur de thèse

Fait à Dunkerque, le 09/01/2015

Eugène BYCHKOV



*Avis détaillé du directeur de laboratoire :

Eugène Bychkov est un spécialiste reconnu de la chimie des verres chalcogénures, dont il a développé des applications remarquables dans le domaine des capteurs de métaux lourds notamment. Avec Mohammad Kassem, jeune enseignant-chercheur au LPCA, il se propose de développer une nouvelle application de ces matériaux amorphes dans le domaine de l'énergie ; il s'agit en effet d'étudier leur utilisation en tant qu'électrolytes solides dans les batteries au sodium rechargeables sous forme solide. Le sujet, développé dans la thématique « matériaux fonctionnels », est susceptible de déboucher sur de nouvelles applications des verres synthétisés au laboratoire. J'émet un avis très favorable au financement de cette thèse avec une priorité 4/4.

Signature du directeur de laboratoire

Fait à Dunkerque, le 09/01/2015

Hervé DELBARRE

A handwritten signature in black ink, consisting of several overlapping loops and a long horizontal stroke extending to the right.

PROJET DE THESE

Intitulé du projet de thèse : *Nouveaux verres et vitrocéramiques chalcogénures conducteurs par ions sodium pour l'application en tant qu'électrolytes solides dans les batteries au sodium rechargeables 'tout-solide'.*

Domaine scientifique : *Chimie de Matériaux / Energie propre / Stockage*

Résumé (1/2 page maxi.) :

Le projet porte sur l'élaboration et l'étude de nouveaux verres/vitrocéramiques de chalcogénures à base de molécules cage pour une application en tant qu'électrolyte solide conducteur d'ions sodium pour batteries au sodium rechargeables et les travaux à réaliser dans le cadre de ce projet peuvent se décliner en deux grandes parties. La première partie 'fondamentales' sera consacrée à la synthèse de différents systèmes conducteurs en sodium en utilisant la technique de broyage mécanique et les matériaux massifs seront obtenus à partir de poudres vitreux/vitrocéramiques précédemment préparées à l'aide de la technique du frittage flash (SPS). En outre, des études systématiques fondamentales (propriétés micro et macroscopiques, électriques, structurales) seront menées afin d'obtenir les informations nécessaires à la compréhension des mécanismes opératoires. La deuxième partie 'application' vise l'évaluation du potentiel de ces nouveaux verres à être utilisés en tant qu'électrolytes solides. La fenêtre électrochimique et les courbes de charge-décharge avec différentes électrodes actives seront étudiées en utilisant des méthodes électrochimiques.

Projet de thèse :

1. Contexte scientifique

Les sources actuelles d'énergie, principalement générées par (i) la combustion de combustibles fossiles/biomasse et (ii) des réacteurs nucléaires, suscitent de graves préoccupations environnementales. Les émissions de gaz résultants, par exemple l'émission de gaz à effet de serre du dioxyde de carbone CO₂, polluent l'air de nos villes et renforcent le forçage radiatif contribuant ainsi au réchauffement climatique qui conduit la température de surface de la terre à augmenter en réponse. En outre, l'énergie nucléaire crée des problèmes liés à l'élimination des déchets radioactifs. En plus des questions environnementales, les défis sociétaux doivent être considérés dans le cas de l'énergie basée sur les combustibles fossiles car la dépendance au pétrole et/ou de gaz (la plupart des sources sont étrangères) créent des vulnérabilités nationales qui mettent en danger la stabilité sociale. Les conséquences alarmantes des deux préoccupations ci-dessus (environnementales et sociétales) peuvent être traitées par l'utilisation de sources d'énergie alternatives (énergie renouvelable).

L'utilisation de sources d'énergie renouvelables telles que la lumière solaire et l'énergie éolienne, qui sont par nature discontinues, pose de nouveaux défis pour le transport et le stockage de l'énergie. Comme la production d'énergie dépend de facteurs tels que la lumière solaire disponible, il y aura des périodes de surproduction et des périodes de demande. Par conséquent, l'émergence de sources d'énergie renouvelables devra être accompagnée par le développement de moyens de stockage d'énergie comme les batteries, qui permettent de restituer l'énergie stockée avec un rendement de conversion élevé et sans aucun échappement gazeux. En outre, le marché de la batterie est un marché mondial de plus en plus entraînée et en continu. La valeur du marché mondial des batteries rechargeables était de près de 50 milliards de dollars américains en 2012. Il a enregistré une croissance annuelle moyenne de 5% entre 1990 et 2012 et sa valeur est estimée d'être doublé d'ici 2020. Par conséquent, les batteries vont jouer un rôle majeur dans la prestation d'une économie durable qui fonctionne sur les sources d'énergie renouvelables. Les batteries représentent le moyen le plus efficace pour le stockage de l'énergie à l'échelle locale parce que la source de la récolte locale peut fournir une sortie constante ou travailler plus efficacement. Dans les cas de l'énergie solaire, par exemple, le stockage de l'énergie est assuré localement sous la forme de batteries intégrées à l'arrière des panneaux solaires fournit de l'énergie tampon 'buffering' pour les périodes où le module ne peut pas fonctionner. Considérant que des nombreux ménages auront leurs propres panneaux solaires, le stockage local dans les batteries à des moments de production de pointe permet la libération de l'énergie à la grille de puissance 'power grid' lorsque la demande d'énergie est plus grande que sa production. Les batteries fournissent également le facteur de portabilité qui est crucial pour l'industrie automobile des véhicules électriques (EV) et véhicules électriques hybrides (HEV). Considérant que les émissions de gaz liées aux transports ont des effets graves sur l'environnement, le passage du moteur alimenté par l'essence vers du moteur électrique aura un effet profond sur la réduction des émissions de CO₂.

Par conséquent, le développement du secteur de stockage de l'énergie est essentiel pour le remplacement de l'énergie actuelle (combustibles fossiles, biomasse et nucléaire) par une énergie renouvelable. Les investissements dans ce secteur, et plus particulièrement dans la recherche de la batterie, est un atout environnemental et économique que (i) il permet la réduction des émissions variées, (ii) il crée un itinéraire vers un module plus efficace pour la consommation d'énergie, i.e, des solutions innovantes de stockage d'énergie conduisent à des économies d'énergie, et enfin (iii) il contribue au développement des industries émergentes comme le EV et HEV. Les avantages énumérés ci-dessus est une forte indication de la nature stratégique du projet.

2. Problématique – Etat de l’art

2.1. Allez vers l’ion sodium

Des nombreux types de batteries rechargeables existent actuellement sur le marché et les types les plus communs parmi eux sont classés en fonction de leur capacité de stockage d’énergie, i.e, leurs densités d’énergie (Fig.1). La figure 1 montre que les batteries au lithium-ion (LIB) fournissent la densité d’énergie la plus élevée qui les rend les candidats idéaux pour les futures générations d’appareils électroniques portables (par exemple, les ordinateurs portables, téléphones cellulaires, tablettes, etc.) et les véhicules électriques hybrides pour le moment. Cependant, le grand dilemme réside dans le fait que la fabrication de ces cellules au lithium-ion (prismatiques, cylindriques, etc.) se produit presque exclusivement en Asie (Japon, Chine, Corée). La France, cependant, fait fabriquer des petits produits spécialisés pour des applications de niche (par exemple, des batteries MP et VL pour les vaisseaux spatiaux) et les militaires (par exemple, ICB, E6T, et les systèmes de HEMV); tous les systèmes mentionnés ci-dessus sont fournies par Saft¹. En outre, la demande croissante de LIB combinée avec des restrictions de ressources de lithium possibles pourrait conduire à un prix prohibitif de ces batteries^{2,3}. La faisabilité de LIB pour les générations futures des différentes applications devrait être révisé en sachant que le lithium, qui est un élément inhérent à des batteries au lithium-ion, n’est pas un matériau abondant et que son coût a considérablement augmenté après la commercialisation du batteries au lithium-ion^{4,5}.

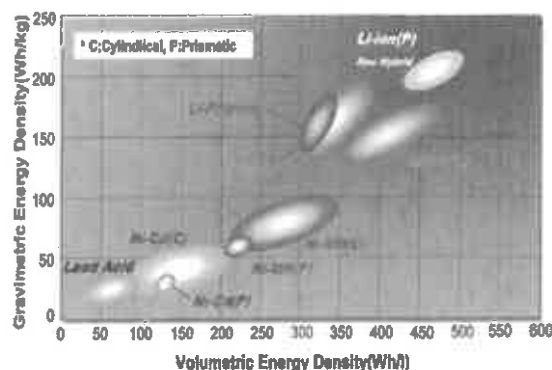


Fig. 1. Comparaison de la densité d’énergie gravimétrique et volumétrique pour les piles rechargeables (source : Sanyo IBS-2006)

En revanche, les ressources de sodium sont illimitées (le quatrième élément le plus abondant dans la croûte terrestre) et par conséquent le coût n’est pas un problème (le prix est de 0,08\$/équivalent pour le sodium et 0,50\$/équivalent pour le lithium⁶). Ainsi, d’un point de vue économique, les batteries au sodium-ion apparaissent comme une bonne alternative aux LIB, en particulier pour des applications stationnaires de grande envergure. Un autre aspect de notre argumentation vers les batteries sodium-ion est simplement lié aux dernières avancées dans la technologie du système de sodium. Jusqu’à présent, la principale raison de concentrer nos recherches sur les batteries au lithium-ion a été attribuée à la densité d’énergie extrêmement élevée fournie par le système de lithium par rapport au système de sodium. Ceci n’est plus le cas comme des matériaux d’électrode à base de sodium hautement réversibles avec des densités d’énergie élevées ont été découverts⁷; l’électrode⁶ de cathode $P2-Na_x[Fe_{1/2}Mn_{1/2}]O_2$, par exemple, fournit une capacité réversible de 190 mAhg^{-1} avec un potentiel moyenne de 2,75 V par rapport au sodium métallique (520 mWhg^{-1} de la densité d’énergie). Cette densité d’énergie est comparable à celle du matériau de cathode $LiFePO_4$ (LFP)^{8,9}. Il convient de garder à l’esprit que l’électrode de LFP a une capacité théorique de 170 mAhg^{-1} (environ 530 mWhg^{-1} versus Li) et un potentiel redox autour 3,43 V vs Li¹⁰ et que les cellules à base de LFP ont connu un développement formidable que les qualifient pour répondre aux exigences des appareils ‘high-rate’ (par exemple, HEV) et de rivaliser avec les cellules basées sur d’autres matériaux de cathode, tels que les oxydes du type ‘layered’ et ‘spinel’¹¹.

En conséquence, les progrès dans les matériaux d’électrodes de sodium et le doute, économiquement parlant bien sûr, dans la faisabilité de batteries au lithium-ion à long terme devrait conduire nos efforts de recherche vers la batterie au sodium-ion ‘tout –solide’. La clé pour l’émergence d’une batterie au sodium-ion ‘tout –solide’ commercialement viable réside dans le développement des électrolytes solides conducteurs par ions sodium.

2.2. Electrolytes solides conducteurs par ions sodium (ES-Na⁺)

Les critères de haute priorité de électrolyte solide pour atteindre une densité d'énergie élevée et une stabilité à long terme sont (i) une forte conductivité ionique ($\sigma_i > 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$), (ii) une faible conductivité électronique ($\sigma_e < 10^{-9} \text{ S.cm}^{-1}$), (iii) une stabilité contre la réaction chimique avec les électrodes et (iv) une fenêtre de stabilité large (une tension de décomposition élevée). La conductivité ionique élevée de verres chalcogénures (supérieure à $10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ à la température ambiante) permet leur classement parmi les verres conducteurs super-ioniques. En effet, la conductivité ionique de verres chalcogénures est de 2 à 3 ordres de grandeur supérieure à celle des verres d'oxyde ayant le même teneur en ions mobile. Cela fait d'eux des candidats idéaux pour l'application dans les systèmes de puissance rechargeables (électrolytes solides pour les batteries 'tout-solide', piles à combustible, etc.^{12,13}).

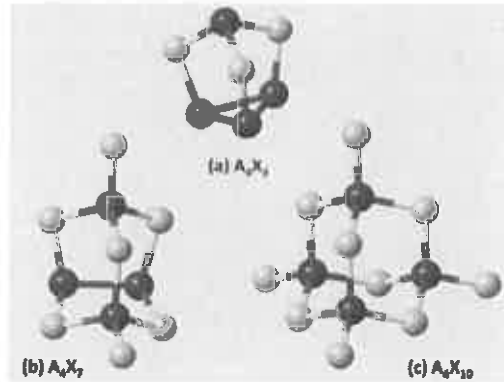


Fig. 2. Représentation Schématique de molécules cage. (a) A_4X_3 , (b) A_4X_7 , and (c) A_4X_{10}

Nos études porteront essentiellement sur le développement de nouveaux verres/vitrocéramiques chalcogénures en combinant les halogénures et/ou les sulfures de sodium avec des molécules cage du type A_4X_n ($A = \text{As, P; X = S, Se; n = 3, 7, 10}$) en utilisant une technique de broyage mécanique. En théorie, la structure des molécules cage à étudier devrait permettre (i) l'incorporation d'un grand contenu en ions Na^+ et (ii) la forte mobilité des ions Na^+ au sein de la structure de la molécule cage; résultant ainsi à des verres avec une forte conductivité ionique qui est le critère essentiel pour électrolytes solides. Une représentation chimique des molécules cage du type A_4X_n ($A = \text{As, P; X = S, Se; n = 3, 7, 10}$) est présentée dans la Fig. 2. Le caractère symétrique de ces molécules cage rend impossible de les obtenir sous une forme amorphe en utilisant la technique classique en tube silice. Par exemple, la figure 3 montre les régions vitreuses de composés P_4S_n obtenus par la technique classique et que les 3 molécules cage du type P_4S_n ($n = 3, 7, 10$) ne sont pas amorphes.

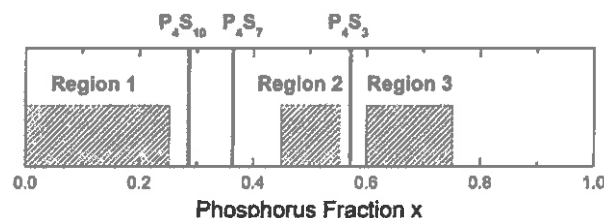


Fig. 3. Les régions vitreuses de molécules de chalcogénures de sulfures de phosphore

Toutefois, en utilisant la technique de broyage mécanique, Hayashi et al. ont réussi à obtenir un électrolyte solide amorphe à base P_4S_{10} ¹³. Ces résultats positifs valident la faisabilité de notre idée de synthétiser des verres/vitrocéramiques chalcogénures à base des molécules cage via le broyage mécanique. L'avantage de cette technique est que, au cours d'amorphisation, le matériau est traité à une température de réaction inférieure à la température de cristallisation et il n'y a aucun processus de trempe associé qui pourrait influencer sur la formation de verre. En effet, la faisabilité de cette technique a déjà été démontré par notre propre groupe de recherche et d'ailleurs. Grâce à une coopération avec nos collègues au sein de l'Université de Yamagata au Japon, et en utilisant le broyeur planétaire (Fritsch Pulverisette 7), nous avons réussi à étendre le domaine vitreux du système quasi-binaire $(\text{AgI})_x(\text{As}_2\text{Te}_3)_{1-x}$ jusqu'à $x = 0,8$; ¹⁴ ce que ne pourrait pas être atteint par la technique de synthèse classique. De la même manière, et via le broyage mécanique, le verre chalcogénure¹⁵ super-ionique $(\text{AgI})_x(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-x}$ et les poudres amorphes dans les systèmes $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ ont été synthétisés^{16,17}. Récemment, le système vitreux Na_3PS_4 conducteur par ions sodium Na^+ ($\sigma_i = 10^{-3}\text{-}10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ à la température ambiante) a été mécaniquement synthétisé pour l'application dans les batteries au sodium rechargeables 'tout-solide'¹³. La cellule électrochimique fabriquée (Na-

$\text{Sn}|\text{Na}_3\text{PS}_4|\text{TiS}_2$) a montré une capacité et une réversibilité de charge-décharge raisonnable. En outre, l'élaboration des matériaux vitreux/vitrocéramiques massifs peut alors être obtenue par des procédés de densification à l'aide de SPS (Spark plasma Sintering); notre groupe de recherche "Matériaux et émissions» a accès à cette technique. Cette technique offre la possibilité d'avoir des verres/vitrocéramiques de la forme et de la taille souhaitée par le frittage (pendant quelques minutes) d'une poudre amorphe à une température légèrement plus élevée que la température de transition vitreuse, T_g . La combinaison des deux techniques de synthèse mécanique et de SPS permet la production de verres/vitrocéramiques avec des propriétés thermomécaniques améliorées. Il est dans ce contexte innovant que l'équipe "Matériaux et émissions» de laboratoire LPCA cherche à développer ces matériaux non conventionnelles.

3. Méthodologie - Résultats attendus

Le développement de ces nouveaux matériaux passe par une méthodologie rigoureuse permettant de déterminer toutes les relations entre la composition, la structure, les propriétés de transport ionique et/ou électronique dans le matériau massif. La compréhension de la corrélation entre toutes ces caractéristiques et propriétés représente une étape cruciale vers l'acquisition des connaissances nécessaires à l'amélioration continue de ces matériaux. Les travaux à réaliser dans le cadre de ce projet de recherche peuvent se décliner en deux grandes parties : (i) une première partie 'fondamentales' consacrée à la synthèse de nouveaux verres/vitrocéramique chalcogénures et à la caractérisation des leurs propriétés physico-chimiques, et (ii) une deuxième partie 'application' évaluant le potentiel de ces nouveaux verres/vitrocéramiques à être utilisés en tant que des électrolytes solides dans la batterie 'tout-solide'.

3.1. Recherches fondamentales sur les verres et vitrocéramique chalcogénures

En plus de la caractérisation classique telle que la définition du domaine vitreux des systèmes chalcogénures en utilisant la diffraction de rayons X (DRX) de laboratoire et les mesures des propriétés macroscopiques telle que la densité et les températures caractéristiques (T_g , T_x et T_m) analysés en s'appuyant sur les mesures DSC.

Un effort exceptionnel sera consacré à l'étude des propriétés de transport des matériaux. Cela peut être fait en utilisant une combinaison de différentes techniques d'analyse telles que la spectroscopie d'impédance complexe, la méthode Wagner, et la méthode de diffusion par traceur radioactif. Tout d'abord, la spectroscopie d'impédance complexe nous permet d'avoir des informations sur les propriétés électriques des matériaux telle que la conductivité totale mais en aucun cas nous permet de différencier entre les composantes ionique et électronique de la conductivité. À cette fin, nous pouvons employer deux techniques (i) la méthode Wagner qui nous permet de mesurer la conductivité électronique et (ii) la diffusion par traceur radioactif qui est une technique expérimentale très performante pour étudier les phénomènes de transport ionique dans les solides. Alors, la combinaison entre ces trois techniques nous donnera la possibilité de déterminer sans ambiguïté les contributions ioniques et électroniques de la conductivité.

L'autre analyse importante à effectuer sur les matériaux de nos capteurs sera l'analyse structurale, mais le fait que nos matériaux sont vitreux présente un problème majeur. Le manque de symétrie et de périodicité de ces composés amorphes rend inutilisable les méthodes structurales efficaces de type Rietveld. Ces difficultés peuvent être partiellement résolues en utilisant des méthodes spectroscopiques directes faisant appel aux rayonnements synchrotrons, aux réacteurs nucléaires ou encore aux sources neutroniques à spallation. Dans ce but, la diffraction de rayons X haute énergie et/ou à la diffusion de neutrons pulsés sont des techniques idéales. Ils permettent d'établir clairement certaines corrélations à courte et moyenne distance dans les verres et d'émettre des hypothèses sur les mécanismes de conduction susceptibles de s'y opérer. Aussi, il sera judicieux de faire appel à d'autres techniques telles que XPS, Auger, etc. Ces recherches fondamentales sont indispensables car la structure des matériaux est déterminant pour leurs propriétés de transport correspondantes.

3.2. Caractérisation des électrolytes solides (ES-Na⁺) dans les batteries au sodium rechargeables 'tout-solide'.

Dans la partie application, les matériaux verres/vitrocéramiques les plus prometteurs seront sélectionnés. Des demi-cellules (Na/ES-Na⁺/NaFePO₄, par exemple) ou même une batterie initiale 'tout- solide' (Fig.4) seront construits et leur performance électrochimique seront évaluées. Les caractéristiques à définir comprennent les courbes de charge-décharge, la performance de cycle à différents C-rates, l'efficacité coulombique, etc.

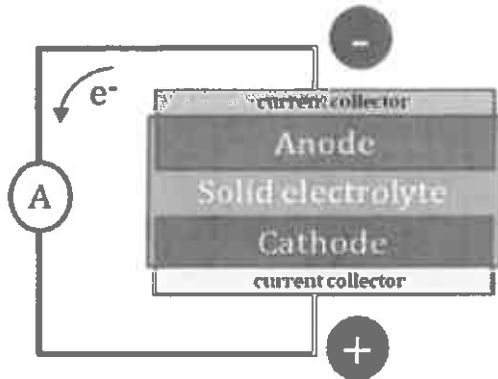


Figure 4. Un électrolyte solide à base de verre/vitrocéramique chalcogénure avec une conductivité ionique élevée pour la batterie 'tout-solide'

4. Description des principales phases et échéancier

Notre équipe s'attachera d'abord aux études fondamentales qui sont primordiales dans le projet proposé. Le projet décrit s'appuiera fortement sur les collaborations nationales et internationales pour toutes les études de caractérisation parmi lesquelles on peut citer :

- le Laboratoire de Matériaux, Catalyse, Environnement et Méthodes analytiques (MCEMA-CHAMSI), Beyrouth (LIBAN)
- le Laboratoire Léon Brillouin du Centre à L'Energie Atomique (LLB-CEA), Saclay
- Advanced Photon Source (APS) à Chicago (USA)
- Spring-8 à Osaka (JAPON)
- Isis / Laboratoire Rutherford Appleton / Oxford (UK)

PhD duration = 36 months	
0-3 mois	Recherche bibliographiques
3-18 mois	Synthèse de matériaux
6-24 mois	Caractérisation macroscopique des matériaux: Densité, DSC, DRX-labo, Raman, FTIR propriétés de transports (conductivité, diffusion par traceurs radioactives)
12-24 mois	Caractérisation Structurale des matériaux sur les synchrotrons: Diffusion de Neutron, Diffraction de Rayons X haute-énergie
24-30 mois	Préparation des cellules électrochimiques et la caractérisation de leur performance
30-36 mois	Rédaction de la thèse

Références bibliographiques

- 1 <http://www.saftbatteries.com/fr>
- 2 J.-M. Tarascon, *Nature Chem.* 2 (2010) 510
- 3 B.L. Ellis, W.R.M. Makahnouk, Y. Makimura, K. Toghill, L.F. Nazar, *Nature Mater.* 6 (2007) 749
- 4 D. Kim et al., Enabling sodium batteries using lithium-substituted sodium layered transition metal oxide cathodes, *Adv. Energy Mater.* 1 (2011) 333
- 5 S. Komaba et al. 'Electrochemical Na insertion and solid electrolyte interphase for hard-carbon electrodes and application to Na-ion batteries' *Adv. Funct. Mater.* 21 (2011) 3859
- 6 *Chemical Marketing Reporter* (1993) 243
- 7 N. Yabuuchi, M. Kajiyama, J. Iwatate, H. Nishikawa, S. Hitomi, R. Okuyama, R. Usui, Y. Yamada, S. Komaba, *Nature Materials* 11 (2012) 512.
- 8 A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, J.B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 1188
- 9 A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, C. Masquelier, S. Okada, J.B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 1609
- 10 D.K. Kim, J. Kim, *Electrochem. Solid State Lett.* 9 (2006) A439
- 11 **M. Kassem**, J. Bernard, R. Revel, S. Pelissier, F. Duclaud, C. Delacourt, *J. Power Sources* 208 (2012) 296.
- 12 P. G. Bruce, S. A. Freunberger, L. J. Hardwick and J.-M. Tarascon, *Nature Mater.* 11 (2012) 19
- 13 A. Hayashi, K. Noi, A. Sakuda and M. Tatsumisago, *Nature Comm.* 3 (2012) 856
- 14 I. Alekseev, **M. Kassem**, M. Fourmentin, D. Le Coq, R. Iizawa, T. Usuki, E. Bychkov, *Solid State Ionics* 253 (2013) 181
- 15 M. Sekine, Y. Suzuki, H. Ueno, Y. Onodera, T. Usuki, T. Nasu, S. Wei, *J. Non-Crys. Solids* 353 (2007) 2069
- 16 A. Hayashi, S. Hama, H. Morimoto, M. Tatsumisago, T. Minami, *J. Am. Ceram. Soc.* 84(2) (2001) 477; A. Hayashi, T. Ohtomo, F. Mizuno, K. Tadanaga, M. Tatsumisago, *Electrochem. Commun.* 5 (2003) 701
- 17 J. Trevey, J. S. Jang, Y. S. Jung, C. R. Stoldt, and S. H. Lee, *Electrochem. Commun.* 11(9) (2009) 1830