

Herstellung und Charakterisierung eines neuen keramischen Komposit-Festelektrolyts

J. Yao¹, J. Zosel¹, W. Oelßner¹, M. Mertig^{1,2}

¹Kurt-Schwabe-Institut für Mess- und Sensortechnik e.V. Meinsberg, 04736 Waldheim, Deutschland

²Physikalische Chemie, Mess- und Sensortechnik, Technische Universität Dresden, 01062 Dresden, Deutschland

yao@ksi-meinsberg.de

Zusammenfassung

Komposite aus Festelektrolyten und Isolatoren bieten neue Möglichkeiten, Materialien mit hohen Sauerstoffionenleitfähigkeit zu erhalten [1], da durch Spannungen an den Korngrenzen zwischen Elektrolyt und Isolator deutlich höhere Leitfähigkeiten als im Bulk des Elektrolyts auftreten können. Deshalb wurden Komposite aus Gadolinium-dotiertem Ceroxid (GDC) und Magnesiumoxid (MgO) entwickelt. Eine Mischung dieser beiden Komponenten wurde nach [2] hergestellt und gesintert. Die Strukturen der Proben wurden durch Röntgenbeugungs- und Transmissionselektronenmikroskopie charakterisiert [3].

Keywords: Festelektrolyt, Gadolinium-dotiert-Ceroxid, Magnesiumoxid, Nanokomposite

Einleitung

Die breite Verwendung von Festoxidbrennstoffzellen (SOFC) wurde trotz mehr als ein Jahrhundert Untersuchung immer noch begrenzt durch die Elektrolytmaterialien [1]. Eine Hauptherausforderung ist die Senkung der Betriebstemperatur, um die Materialalterung zu reduzieren und eine Langzeitstabilität zu erhalten. Daher werden Materialien benötigt, die bereits unterhalb von 500 °C eine hohe Sauerstoffionenleitfähigkeit aufweisen. Diese Materialien müssen geringe elektronische Leitfähigkeiten aufweisen und in oxidierenden und reduzierenden Atmosphären chemisch stabil sein [2- 6].

als wohlbekanntes Festelektrolytmaterial erfüllt Yttriumoxid-stabilisiertes Zirkoniumoxid (YSZ) sowohl die Leitfähigkeits- als auch die Stabilitätsanforderungen, aber ausreichende Stromdichten werden nur oberhalb von 850 °C erreicht. Forschungen zu alternativen Materialien führten zu Gadolinia-dotiertem Cerdioxid (GDC) sowie zu Lanthanatgallaten. Materialien beider Klassen zeigen nicht nur erhöhte Leitfähigkeiten bei niedrigeren Arbeitstemperaturen im Vergleich zu YSZ, sondern auch eine erhöhte chemische Instabilität [7].

Die Arbeit von Kosacki et al. [8] bietet eine neue Möglichkeit, Materialien mit hohen Sauerstoffionenleitfähigkeiten zu erhalten. YSZ-Schichten wurden auf MgO-Substraten

durch gepulste Laserabscheidung abgesetzt. Sie fanden heraus, dass die Grenzschicht mit einer Dicke von etwa 1,6 nm, die zwischen YSZ und dem elektrisch isolierenden MgO gebildet wird, eine Ionenleitfähigkeit entlang dieser Ebene aufweist, die um mehr als drei Größenordnungen höher als die Ionenleitfähigkeit von YSZ ist.

Hier beschreiben wir einen neuartigen Ansatz, wie man diese ungewöhnliche hohe Grenzschichtleitfähigkeit, die für planare Strukturen [8] beschrieben wurde, in 3D-Geometrien nutzen kann. Dies ist für Anwendungen in elektrochemischen Speichergeräten notwendig, da ihre Leistungsdichte nur durch die Ionenleitfähigkeit senkrecht zum planaren Elektrolyten beeinflusst wird, während die Leitfähigkeit parallel zu dieser Ebene diesen wichtigen Parameter nicht verbessert.

Für Materialkombinationen, bei denen die Leitfähigkeit der Korngrenze zwischen leitenden und isolierenden Kristallen höher als die Volumenleitfähigkeit des leitenden Materials ist, wurde eine mathematische Modellbetrachtung bekannt als Ziegelschichtmodell [9] dargestellt (siehe Abb. 1-2). Sie zeigt zunehmende Gesamtleitfähigkeiten mit abnehmenden Würfelgrößen für ein Material, das aus alternierend angeordneten leitender und isolierender Materialien-Würfeln besteht. Übertragen auf reale keramische Systeme,

werden homogene disperse Nanopartikel von zwei Arten - Sauerstoffionenleiter und elektrische Isolatoren - benötigt, die ein kontinuierliches Netzwerk von Korngrenzen bilden, um Verbundkeramiken mit hervorragender Sauerstoffionenleitfähigkeit in allen drei Raumrichtungen zu erhalten. [10].

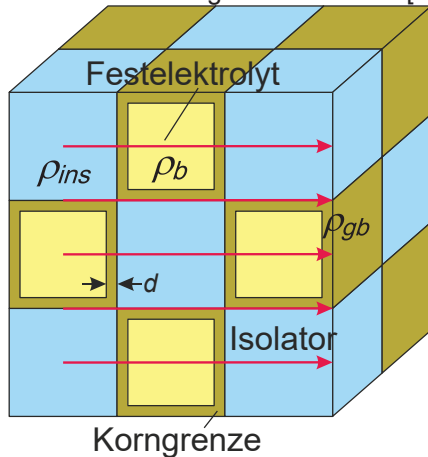


Abb. 1: Modell eines idealisierten zweiphasigen Kompositelektrolyts, bestehend aus Festelektrolyt und Isolator-Materialien (Ins = Isolator, b = Festelektrolyt, gb = Phasengrenze).

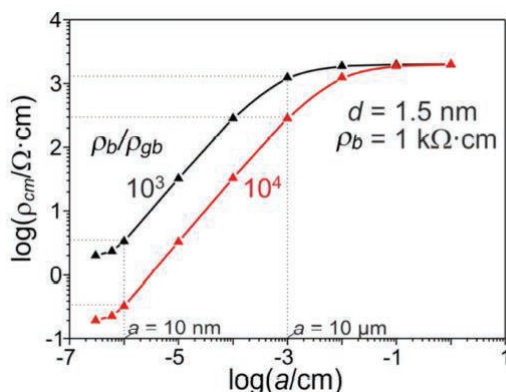


Abb. 2: Spezifischer Widerstand eines idealisierten Kompositmaterials gemäß Abb. 1 als Funktion der Würfelkantenlänge a . (d = Korngrenzdicke, b = Festelektrolyt, gb = Phasengrenze).

Experimente

Nanopartikel Synthese

1. Fällung von $Mg(OH)_2$ und thermische Zersetzung zu MgO .

Eine wässrige Lösung von $NaOH$ (98%, Riedel-de Haën) mit einer Konzentration von 5,0 mol/L wurde tropfenweise zu einer 1,0 mol/L $MgCl_2$ (Alfa Aesar) -Lösung bei Raumtemperatur unter kräftigem Rühren gegeben. Danach wurde NH_4HCO_3 (Alfa Aesar) zu der Lösung gegeben. Das

Molverhältnis von $Mg^{2+}:Na^+:NH_4^+$ betrug 3,6:2:3. Nach heftigem Rühren bei 60 °C für 2 Stunden wurde das Produkt filtriert und mit destilliertem Wasser gewaschen, bis das Filtrat Cl^- -frei war. Anschließend wurde der Rückstand bei 70 °C getrocknet. Die trockene Probe wurde in dem Ofen 1 Stunde bei 550 °C in Luft kalziniert. Die Aufheizrate betrug 10 K/min [11].

2. Carbonat-Coprazipitation

Eine $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ -Lösung mit einer Konzentration von 0,3 mol/L wurde mit $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ -Lösung der gleichen Konzentration gemischt. Das Molverhältnis von $Ce:Gd$ war 4:1. Unter kräftigem Rühren wurde die Mischung tropfenweise zu einer 0,75 mol/L wässrigen Lösung von $(NH_4)_2CO_3$ bei Raumtemperatur gegeben. Das Molverhältnis von $(NH_4)_2CO_3:(Ce^{3+}+Gd^{3+})$ war 3:1. Die Suspension wurde für 1 Stunde kräftig bei Raumtemperatur gerührt und dann filtriert, viermal mit destilliertem Wasser und viermal mit Ethanol gewaschen. Nach dem Trocknen in Luft bei 70 °C wurden zwei getrennte Proben unter Luft (10 K/min) oder unter Sauerstoff der Reinheit 5,0 (16,5 K/min) bei 700 °C für 2 Stunden kalziniert [12, 13].

3. Self-propagating high-temperature synthesis

MgO - und GDC -Nanopartikel sowie eine Mischung aus beiden wurden separat über eine Self-propagating high-temperature synthesis Methode hergestellt. Zitronensäure wurde als Komplexbildner und Nitratsalze als Quellen für Gd -, Ce - und Mg -Ionen verwendet. $Mg(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (99,0%, Fluka) -Pulver und Zitronensäuremonohydrat (99%, Grüssing) wurden unter Rühren in Wasser gelöst. Ethanol wurde zu der Lösung gegeben, so dass das Molverhältnis von $H_2O:Mg^{2+}:Ethanol$ 100:9:2,1 betrug. Das Gemisch wurde kräftig bei 80 °C gerührt, bis die Viskosität der Lösung signifikant anstieg, um das nasse Gel zu ergeben.

Das gleiche Verfahren wurde für $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (99,9%, Alfa Aesar) angewendet. Das molare Verhältnis von $H_2O:Ce^{3+}:Gd^{3+}:Ethanol$ betrug 100:7,2:1,8:2,1. Das Lösungsmittel wurde unter kräftigem Rühren bei 80 °C verdampft, bis die Lösung eine hohe Viskosität aufwies (nasses Gel).

Beide Lösungen wurden in einem Ofen bei 100 °C getrocknet, um trockene Gele zu ergeben. Die Heizrate betrug 1 K/min. Dann wurden die Proben in einem Tiegel unter Luft für 1,5 Stunden bei 350 °C behandelt und dann 3 Stunden bei 600°C kalziniert. Die Aufheizrate betrug 10 K/min [14-16].

Für die MgO-GDC-Mischnanopartikel wurden die beiden nassen Gele unter Verwendung eines Ultraschallprozessors UIS250V (Hielscher) mit einem LS24d3-Finger (Amplitude: 75%, das Molverhältnis von $\text{Mg}^{2+}:\text{Ce}^{3+}:\text{Gd}^{2+}$ war 5:4:1) miteinander vermischt. Zyklus: 0,5 s). Die Mischung wurde wie oben beschrieben weiterverarbeitet. Alle Proben wurden vor und nach der Kalzination mit einer Analysenwaage (Adventurer Pro TYPE AVP224CM) bei Raumtemperatur gewogen. Im Vergleich zum Gewicht der Proben ist die Feuchtigkeitsaufnahme aus der Laboratmosphäre vernachlässigbar und wurde beim Vergleich des Gewichtsverlustes nicht berücksichtigt.

Sintern

Um Verbundkeramiken aus MgO und GDC zu erhalten, wurde eine kalzinierte Nanopartikelmischung in einem Mörser gemahlen und dann mit einer handbetriebenen Tablettenmaschine gepresst. Anschließend wurde die Tablette bei 1500 °C für 5 Stunden in Luft mit Heizraten von 5 K/min gesintert.

Charakterisierung

Um die trockenen Nanopartikel auf graphitbeschichtete Kupfer-Gitter für Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Raster-Transmissionselektronenmikroskopie (STEM) zu bringen, wurden sie zuvor in einem Mörser gemahlen und entweder in Ethanol oder in destilliertem Wasser suspendiert. TEM-Untersuchungen wurden entweder an einer Libra 120 (ZEISS, 120 kV Beschleunigungsspannung) oder einer Libra 200 (ZEISS, 200 kV Beschleunigungsspannung) durchgeführt. Ein Helios 660 SEM (FEI) wurde verwendet, um STEM-Bilder aufzunehmen und Lamellen aus Sinterkeramik für die TEM-Untersuchungen von FIB herzustellen. XRD-Diffraktogramm wurden unter Verwendung eines D8 ADVANCE (Bruker, Strahlung: Cu K- α , mit Ni-Filter) aufgenommen.

Ergebnisse und Diskussion

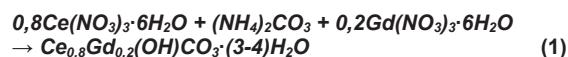
1. Fällung von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ und thermische Zersetzung zu MgO.

Für diese Methode benötigte der Waschschritt nach der Nanopartikelsynthese mindestens 5 Arbeitstage. Außerdem wurde der größte Teil der Probe im Filtrat gelöst und gewegewaschen, was zu schlechten Ausbeuten führte. Daher wird dieses Verfahren als nicht sehr praktisch angesehen.

2. Carbonat-Coprazipitation

Gemäß der Reaktion (1) wird $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}(\text{OH})\text{CO}_3 \cdot (3-4)\text{H}_2\text{O}$ als Vorläufer

synthetisiert. Während der Kalzinierung wird das Kristallwasser des Vorläufers entfernt und Ce^{3+} zu Ce^{4+} oxidiert.



3. Self-propagating high-temperature synthesis

Die Trocknung von nassen Gelen führt zu massiven Schaumbildungen, die mit großen Volumenzunahmen verbunden sind. Getrocknete Gele während der MgO-Synthese sind in Abb. 3 für verschiedene Molverhältnisse von Mg^{2+} :Zitronensäure dargestellt. Während ein Verhältnis von 1: 1 zu einem weißen Gel führt, führt eine Erhöhung der Zitronensäuremenge zu einer schwarzen Farbe, die durch organische Nebenprodukte verursacht werden könnte. Die beiden unterschiedlichen Trockengele führen auch zu unterschiedlichen Gewichtsverlusten beim Kalzinieren. Je mehr Zitronensäure der Synthese zugesetzt wurde, desto höher ist der Gewichtsverlust (94,2% für Mg^{2+} :Zitronensäure = 1:4; 80,7% für Mg^{2+} :Zitronensäure = 1:1), was die Bildung organischer Nebenprodukte in die Beispiele.



Abb. 3: Trockene Gele bei der Herstellung von MgO mit der 3. Self-propagating high-temperature synthesis mit Mg^{2+} :Citronensäure = 1:1 (links) oder 1:4 (rechts).

Während das nasse Gel während der MgO-Synthese keine Farbe hat, ist das nasse Gel während der GDC-Synthese gelb und ebenfalls transparent, wie in Abb. 4 gezeigt. Nach dem Mischen beider nasser Gele und dem Behandeln der Mischung mit einer Ultraschallvorrichtung wird eine opake gelbe Lösung erhalten, was in Abb. 5 dargestellt ist.

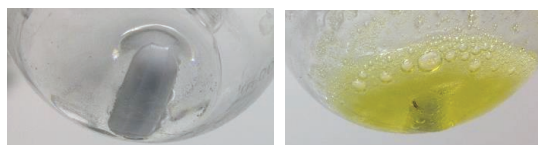


Abb. 4: Nasses Gel während der Herstellung von MgO (links) und GDC (rechts).

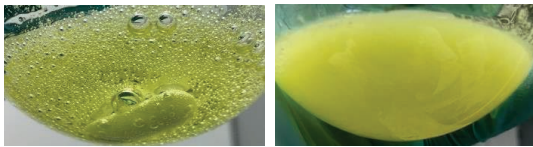


Abb. 5: Mischung von MgO- und GDC-Nassgelen vor (links) und nach (rechts) Behandlung mit Ultraschall.

Wie zuvor erwähnt, trat bei MgO-Gelen auch während des Trocknens des gemischten MgO-GDC-Gels eine große Volumenzunahme auf. Der Teil des nassen Gels, der mit Luft in Kontakt war, ergab ein dunkles trockenes Gel, während die anderen Teile ein helleres trockenes Gel ergaben. Nach der Calcinierung wurden beide Teile zu einem weißen Pulver. Neben dem Farbunterschied gab es auch Unterschiede zwischen den Gewichtsverlusten beim Kalzinieren beider Trockengele. Das dunklere trockene Gel führt zu einem geringeren Gewichtsverlust (27,6%) im Vergleich zu dem helleren (66,2%), was darauf hinweist, dass ein Teil des Kalzinierungsprozesses bereits während des Trocknens in Kontakt mit Luft stattfand.

Nanopartikel Charakterisierung

1. Fällung von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ und thermische Zersetzung zu MgO.

Um homogen mischbare Nanopartikel aus MgO und GDC zu erhalten, sollten die ursprünglichen, separat synthetisierten Nanopartikel nicht agglomerieren. Abb. 6 zeigt ein TEM-Bild von MgO-Nanopartikeln, die durch Fällung und thermische Zersetzung hergestellt wurden. Einzelne Nanopartikel mit Durchmessern von 10-30 nm sind stark agglomeriert. Die Agglomerate haben stäbchenförmige Formen. Nach der Agglomeration ist diese Methode für die Vorbereitung in unserer Arbeit nicht geeignet.

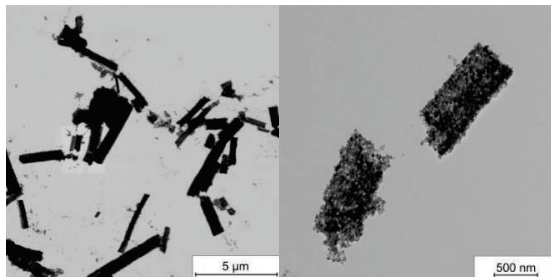


Abb. 6: STEM- (links) und TEM-Bild (rechts) von MgO-Nanopartikeln, hergestellt durch Fällung von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ und thermische Zersetzung in MgO-Verfahren.

2. Carbonat-Coprazipitation

Als Alternative zur Fällung und thermischen Zersetzung wurde der Carbonat-Coprazipitationsprozess untersucht. Sowohl die in Luft als auch O_2 -synthetisierten Proben zeigen ähnliche strukturelle Eigenschaften. TEM-Bilder der in Sauerstoff kalzinierter Probe sind in Abb. 7 gezeigt.

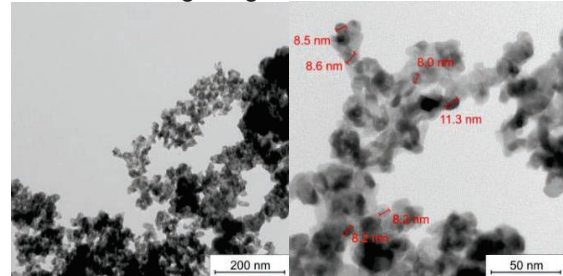


Abb. 7: TEM-Bilder von GDC-Nanopartikeln, die durch Carbonat-Coprazipitationsprozess in Sauerstoff kalzinierter hergestellt wurden, die Durchmesser einiger Nanopartikel sind im rechten Bild rot dargestellt.

Die Bilder zeigen kleine Verteilungen der GDC-Nanopartikel im Nanometerbereich; der durchschnittliche Durchmesser liegt unter 10 nm. Auch hier wird eine starke Aggregation der Nanopartikel beobachtet. Die Aggregation sollte jedoch vermieden werden, da es schwierig ist, eine gut verteilte Mischung von zwei Verbindungen aus aggregierten Nanopartikeln aufzubauen. Aus diesem Grund ist diese Methode auch nicht geeignet, um homogen dispergierte Nanopartikel zu erhalten.

3. Self-propagating high-temperature synthesis

MgO-Nanopartikel wurden über eine sich selbst fortpflanzende Hochtemperatursynthese hergestellt. Das TEM-Bild in Abb. 8 zeigt eine enge Teilchengrößenverteilung zwischen 10 und 20 nm. Die Partikel sind nur schwach aggregiert.

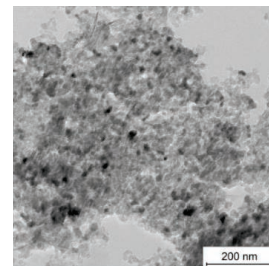


Abb. 8: TEM-Aufnahme von MgO-Nanopartikeln, hergestellt durch Self-propagating high-temperature synthesis.

GDC-Nanopartikel mit einer Größe von etwa 10-20 nm sind in der TEM-Aufnahme in

Abbildung 9 dargestellt. Die Nanopartikel wurden mit Hilfe der Self-propagating high-temperature synthesis hergestellt. Die Aggregation der Nanopartikel kann beobachtet werden.

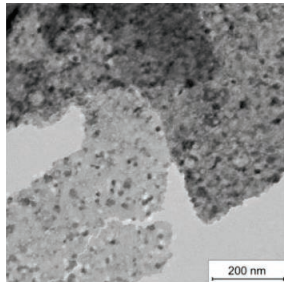


Abb. 9: TEM-Aufnahmen von GDC-Nanopartikeln, die durch Self-propagating high-temperature synthesis hergestellt wurden.

Das TEM-Bild von Nanopartikeln der MgO-GDC-Mischung (Abb. 10) zeigt ebenfalls eine schwache Aggregation und eine enge Größenverteilung zwischen 10 und 20 nm.

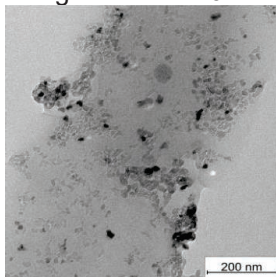


Abb. 10: TEM-Aufnahmen von GDC-MgO-Mischung, die durch Self-propagating high-temperature synthesis hergestellt wurden.

Abb. 11 zeigt ein TEM- und ein TEM-EDX-Bild der gesinterten Verbundkeramik, die aus Domänen von GDC und MgO besteht. Diese Domänen sind wegen getrennter Agglomerationen der verschiedenen Materialien vor dem Sintern größer als die dispergierten Nanopartikel.

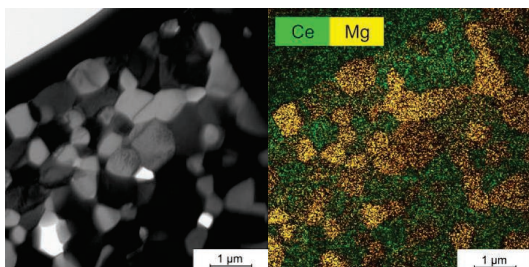


Abb. 11: TEM- und TEM-EDX-Bilder der Verbundkeramik, gebildet aus einer Mischung von MgO und GDC, gesintert bei 1500 °C für 5 Stunden.

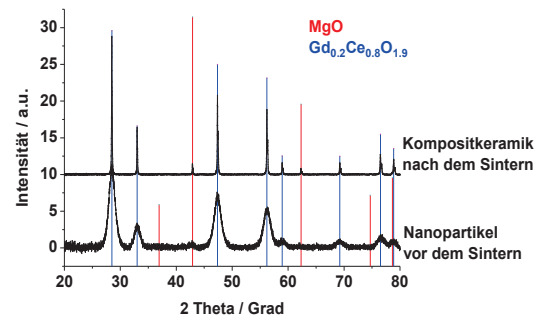


Abb. 12: XRD-Muster einer MgO-GDC-Mischung, hergestellt durch selbstpropagierende Hochtemperatursynthese und XRD-Muster einer aus diesen Nanopartikeln gesinterten Kompositprobe.

Die XRD Ergebnisse in Abb. 12 zeigen zwei reine Phasen (MgO und GDC) der Proben sowohl vor als auch nach dem Sintern. Im Vergleich zu den breiten Peaks der Nanopartikel zeigt die Verengung der Peaks der Keramikprobe das Wachstum von Kristalliten während des Sinterns an. In ähnlicher Weise deutet die in Abb. 13 gezeigte Korngrößenverteilung auch auf eine signifikante Zunahme der Korngröße hin. Im Vergleich zur Teilchengröße zwischen 10-20 nm weist der Großteil der Körner in allen 3 gesinterten Proben einen Durchmesser zwischen 0,2-0,8 µm auf.

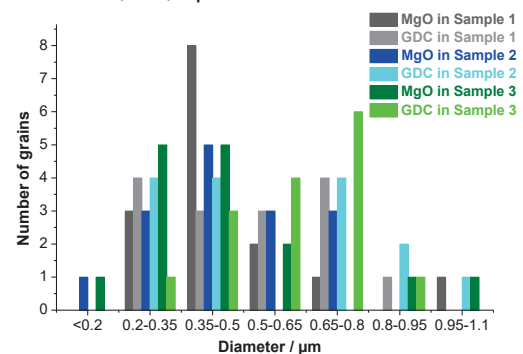


Abb. 13: Korngrößenverteilung in gesinterten Proben

Die Korngröße und die Korngrenzenfläche können mit den STEM-Bildern gemessen und berechnet werden. Bisher haben wir noch keine Informationen über die Dicke der Korngrenze in unseren Proben. In [8] wurde eine Korngrenze von etwa 1,6 nm zwischen YSZ und MgO gefunden. Gemäß der in Tab. 1 gezeigten Berechnung nimmt die Korngrenze zwischen zwei verschiedenen Arten von Körnern die Hauptoberfläche der Körner ein, was in allen 3 gesinterten Proben etwa 70.000 cm² / cm³ erreicht.

Tab. 1: Durchschnittgröße von Kerne und Kerngrenze

	Probe 1		Probe 2		Probe 3	
	MgO	GDC	MgO	GDC	MgO	GDC
Kern-Durchmesser / μm	0,6	0,7	0,6	0,7	0,6	0,8
Kern-Oberfläche / μm^2	1,2	1,4	1,2	1,6	1,0	1,9
Kernvolumen / μm^3	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1	0,2
Kerngrenze zwischen verschiedenen Kernarten cm^2/cm^3	~70.000		~70.000		~70.000	

Zusammenfassung

Nanopartikel aus GDC und / oder MgO mit Durchmessern im Nanometerbereich wurden mit drei verschiedenen Syntheseverfahren hergestellt: (1) Fällung von $\text{Mg}(\text{OH})_2$ und thermische Zersetzung zu MgO, (2) Carbonat-Copräzipitation und (3) self-propagating high-temperature synthesis. Die letzte Methode zeigt die Ergebnisse in Bezug auf die Weiterentwicklung von Kompositkeramiken aus drei Gründen: (a) es ist möglich, beide GDC- und MgO-Nanopartikel zu synthetisieren, (b) die Größenverteilungen von sowohl GDC als auch MgO-Nanopartikeln sind relativ eng mit Maxima bei ca. 10 nm und (c) die Agglomerationstendenz der Nanopartikel ist gering, was eine Voraussetzung für eine ausreichende Durchmischung beider Nanopartikeltypen ist. Obwohl die Partikeldomänen in der gesinterten Keramik im Vergleich zu den Nanopartikelgrößen vor dem Sintern vergrößert sind, befinden sie sich immer noch im Nanometerbereich. Somit ist es möglich, dichte Keramiken mit Domänengrößen von deutlich unter einem Mikrometer zu sintern, die weiter auf ihre elektrochemischen Eigenschaften untersucht werden können.

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wird von der Sächsischen Aufbaubank finanziell unterstützt (FKZ: 100243804/3235). Darüber hinaus danken die Autoren vor allem Dr. M. Schelter, E. Sperling, J. Posseckardt, P. Formánek, W. Fichtner, Bettina Hahnebach, Frank Gerlach, Felix Trommer, Monika Berthold und Annett

Vogel für die praktische Unterstützung im Labor.

Literaturnachweis

- [1] H.-H. Möbius, *J. Solid State Electrochem.* 1, 2-16 (1997); doi:10.1007/s100080050018
- [2] T. Badenhop et al.: *Brennstoffunabhängiges Energieversorgungssystem*. EP 2 053 685 A1 (16.10.2008).
- [3] I.M. Hutchings, M. Kunst, H.-J. Lewerenz, J. Orozco Messana: *Energieversorgungssystem mit reversiblen Funktionselement*. WO 2013/041086 A1 (23.09.2011).
- [4] A. Tsutsumi, K. Tsutsumi: *Reversible fuel cell and Reversible fuel cell system*. EP 2 833 469 A1 (18.12.2012).
- [5] E. Dubois, H. Vandenborre: *Assembly for reversible fuel cells*. EP 2 424 015 A1 (30.08.2010).
- [6] J.T.S. Irvine et al.: *Reversible fuel cell*. EP 1 984 972 B1 (07.02.2007).
- [7] R. M. Ormerod, *Chem. Soc. Rev.*, 32, 17-28 (2002); doi: 10.1039/B105764M
- [8] I. Kosacki, C. M. Rouleau, P. F. Becher, J. Bentley and D. H. Lowndes, *Solid State Ion.*, 176, 1319-1326 (2005); doi: 10.1016/j.ssi.2005.02.021
- [9] N. J. Kidner, N. H. Perry, T. O. Mason and E. J. Garboczi, *J. Am. Ceram. Soc.*, 91, 1733-1746 (2008); doi: 10.1111/j.1551-2916.2008.02445.x
- [10] V. Vashook, J. Zosel, E. Sperling, K. Ahlborn, F. Gerlach, W. Fichtner, M. Schelter, U. Guth, M. Mertig, *Solid State Ionics*, 288, 98-102 (2016); doi: 10.1016/j.ssi.2016.01.033
- [11] Z. Zhang, Y. Yuan and C. Liu, *Journal of the Chinese ceramic society*, 33, 968-974 (2005).
- [12] A. I. Y. Tok, L. H. Luo and F. Y. C. Boey, *Mater. Sci. Eng., A*, 383, 229-234 (2004); doi: 10.1016/j.msea.2004.05.071
- [13] A. I. Y. Tok, L. H. Luo and F. Y. C. Boey, *J. Mater. Res.*, 21, 119-124 (2006); doi: 10.1557/jmr.2006.0024
- [14] J. Wang, G. Shao, X. Yu, H. Gu, J. Yu, B. Li and Z. Gao, *Journal of the Chinese ceramic society*, 39, 563-567 (2011).
- [15] T. Mahata, G. Das, R. K. Mishra, B. P. Sharma, *J. alloy. compd.*, 391, 129-135 (2005); doi: 10.1016/j.jallcom.2014.01.130
- [16] R. V. Mangalaraja, J. Mouzon, P. Hedström, I. Kero, K. V. S. Ramam, Carlos P. Camurri, M. Oden, *J. Mater. Process. Tech.*, 208, 415-422 (2008); doi: 10.1134/S0020168517080167
- [17] J. Yao, M. Schelter, J. Zosel, W. Oelßner, M. Mertig *Physica Status Solidi A* (2017); doi: 10.1002/pssa.201700024