

Fabricación y caracterización de pilas de combustible de óxido sólido microtubulares soportadas en el cátodo Nd_2NiO_4

Jorge Silva Treviño

Directores:

Victor Manuel Orera Clemente

Miguel Ángel Laguna Bercero

Proyecto Fin de Máster en Química Sostenible

Departamento de Química Orgánica y Química Física



Dr. Victor Manuel Orera Clemente, Profesor de Investigación del CSIC, del Departamento de Física de la Materia Condensada de la Facultad de Ciencias y Dr. Miguel Ángel Laguna Bercero, Investigador Postdoctoral, del Departamento de Ciencia y Tecnología de Materiales y Fluidos de la Universidad de Zaragoza y tutores del alumno Jorge Silva Treviño del Máster en Química Sostenible de la Universidad de Zaragoza (Curso 2011-2012),

HACEN CONSTAR:

- Que el estudiante ha realizado unas prácticas en dichos departamentos entre el 2 de Enero del 2012 y el 31 de agosto de 2012, con una duración total de más de 350 horas.
- Que la información recogida en la memoria adjunta corresponde a las tareas realizadas por el alumno.

Por lo tanto,

AUTORIZAN

La presentación de la memoria de Don Jorge Silva Treviño correspondiente al ``Trabajo Fin de Máster``

Y para que así conste, firman la presente declaración en Zaragoza a 31 de agosto de 2012.

ÍNDICE

1	Introducción	1
2	Objetivos y antecedentes	2
3	Estructura y propiedades del Nd_{1.95}NiO_{4+δ}.....	3
4	Fabricación de celdas	5
4.1	Materiales de partida.....	5
4.2	Fabricación del soporte catódico	5
4.3	Deposición del electrolito	6
4.4	Fabricación del ánodo.....	7
5	Caracterización experimental de los materiales	8
5.1	Análisis granulométrico.....	8
5.1.1	Tamaño de partícula del Nd _{1.95} NiO _{4+δ} ,.....	8
5.1.2	Acondicionamiento del polvo del electrolito	8
5.2	Dilatometrías.....	10
5.2.1	Cosinterización cátodo-electrolito	11
5.3	Reología.....	11
5.4	Estabilidad química	12
5.5	Ánálisis microestructural	13
5.6	Estudios electroquímicos	14
6	Conclusiones	18
7	Bibliografía	19

1 Introducción

La utilización de forma masiva de recursos energéticos de origen fósil, que ha permitido el desarrollo de la civilización de la forma en que la conocemos actualmente, además de estar agotando las reservas de los mismos dado su carácter no renovable, está cambiando la composición de la atmósfera peligrosamente, provocando un cambio climático de consecuencias imprevisibles. La falta de sostenibilidad de los métodos tradicionales de obtención de energía, la cercanía en el horizonte temporal del agotamiento de las reservas de combustibles fósiles, la concentración de las reservas de estos combustibles en países políticamente y socialmente convulsos, la reticencia de muchos países a utilizar la energía nuclear y la cada vez mayor demanda energética, ha hecho que durante décadas se busque una forma alternativa de obtener energía [1].

Entre los dispositivos que pueden utilizar combustibles alternativos como el hidrógeno para la obtención de una energía más limpia, se encuentran las pilas de combustible. Las pilas de combustible se perfilan como uno de los sistemas alternativos para producción de energía de mayor interés tecnológico, dado que su uso supone la conversión directa de energía química en energía eléctrica, obteniendo un elevado rendimiento, libre de las limitaciones de las máquinas de tipo térmico. Una pila de combustible es un dispositivo electroquímico constituido por varias celdas individuales apiladas, conectadas eléctricamente entre sí, que convierte de forma directa la energía química de un combustible, en energía eléctrica, sin que realmente tenga lugar una combustión (ver anexo 2)

La mayor eficiencia energética de las pilas de combustible se traduce en una menor emisión de gases con efecto invernadero. (ver figura 1)

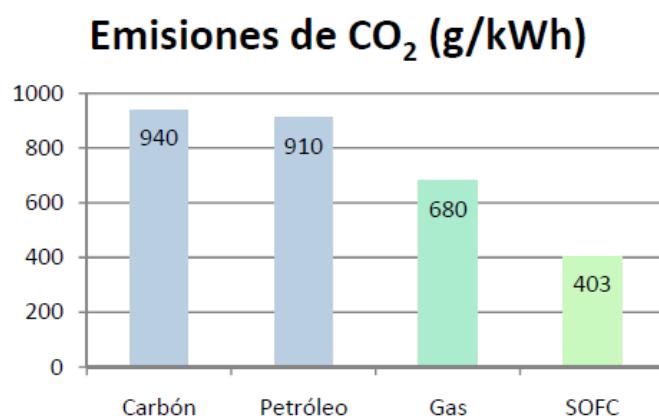


Figura1. Comparativa de las emisiones de CO₂ por potencia eléctrica generada en diferentes formas de obtener la energía [2]

2 Objetivos y antecedentes

En este trabajo se trata de fabricar una pila de geometría microtubular utilizando materiales electrocerámicos no convencionales. El principal problema a resolver será el adecuar los métodos de fabricación del dispositivo al comportamiento de estos nuevos materiales desde el punto de vista de su resistencia química y mecánica, compatibilidad termomecánica y propiedades electroquímicas.

Este proyecto se plantea como un trabajo multidisciplinar, dentro del ámbito de la ciencia de materiales, con actuaciones que abarcan aspectos de química básica, tecnología de pilas de combustible, reología de suspensiones, técnicas de fabricación de elementos cerámicos, caracterización microestructural mediante microscopía electrónica (SEM) y óptica, además de la caracterización electroquímica del dispositivo.

En los últimos años ha habido un gran interés en pilas SOFC's (Pilas de combustible de óxido sólido) debido fundamentalmente a su elevada eficiencia energética y a su versatilidad en uso de combustibles que van desde el hidrógeno hasta los hidrocarburos.

Como se describe en el anexo 2.3, existen diferentes configuraciones de pilas. En este trabajo nos centraremos en el estudio de pilas soportadas en el cátodo. El material elegido para el cátodo es el níquelato de neodimio defectivo, el $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ (NNO). El objetivo fundamental del trabajo es la fabricación y caracterización de pilas de óxido sólido microtubulares soportadas en NNO demostrando en primer lugar la posibilidad de su fabricación y en segundo lugar que estas celdas pueden ser competitivas con las prestaciones de pilas de otros materiales descritas en la literatura, empleando cátodos convencionales de LSCF (cobaltoferrita de lantano y estroncio) o LSM (manganita de lantano y estroncio) [3]

3 Estructura y propiedades del Nd_{1.95}NiO_{4+δ}

El NNO pertenece a la familia de los niquelatos de estructura K₂NiO₄. Pertenece a la familia Ruddlesden-Popper con estequiométria A_{n+1}M_nO_{3n+1} en donde M= Ni; A es una tierra rara Nd, Pr, La; y n=1, 2, 3. Como se puede observar, está formada por capas de estructura perovskita (NdNiO₃) alternadas con capas de estructura tipo cloruro sódico (NdO). (ver figura 2). La principal característica de dicha estructura es que puede acomodar oxígeno intersticial entre las capas. [4, 5,6].

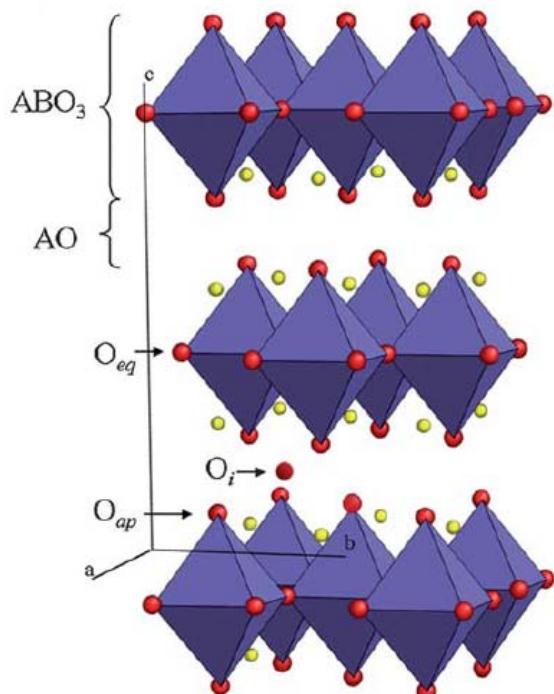


Figura 2. Representación de la estructura de Ruddlesden-Popper

Su diferencia fundamental con respecto a otros materiales ampliamente utilizados como cátodos (LSCF o LSM) donde los iones oxígeno se incorporan y se conducen a través de las vacantes que se crean en sus estructuras cristalinas es que en las estructuras del tipo K₂NiO₄, además de producirse conducción de iones oxígeno por vacantes, también se produce por migración de los oxígenos intersticiales, contribuyendo de forma significante a la conductividad iónica total [7].

En la figura 3, se muestra la variación de la conductividad electrónica con la temperatura de operación de varios niquelatos. Para un cátodo de una SOFC se requiere una conductividad alrededor de 100 S cm⁻¹ a temperaturas de operación de 700°C. Como se puede observar sólo el

niquelato de neodimio defectivo y el niquelato de praseodimio tienen un valor por encima de dicha conductividad.

Otra de las características que hace del niquelato de neodimio un excelente cátodo es la alta difusión de oxígeno que presenta a temperaturas intermedias comparando con otros cátodos usados convencionalmente. Por ejemplo, a 700°C presenta incrementos en los valores de difusión de un orden de magnitud comparándolo con el LSCF que es el cátodo comúnmente utilizado a estas temperaturas [6].

Sin embargo, los niquelatos presentan problemas de reactividad, tal y como describiremos más adelante.

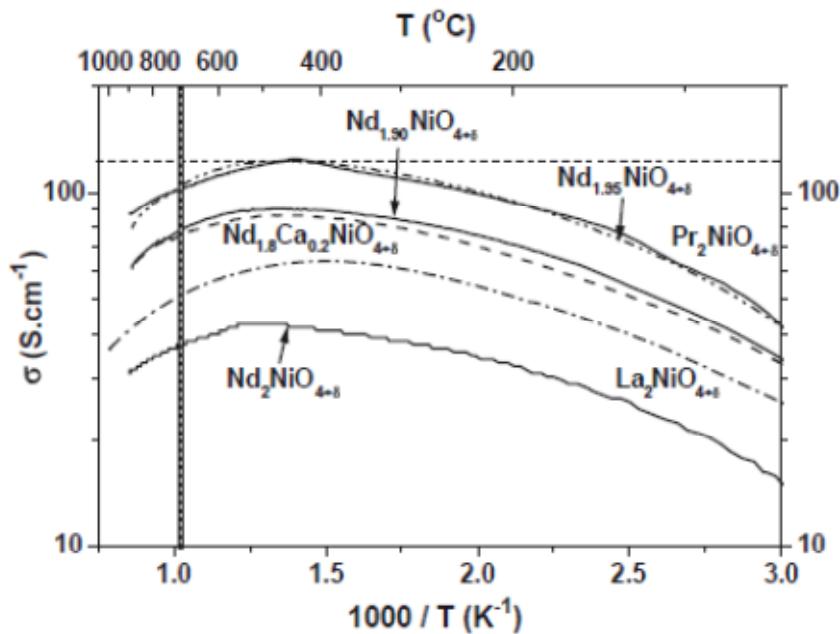


Figura 3. Variación de la conductividad electrónica con la temperatura de varios niquelatos [8]

4 Fabricación de celdas

4.1 Materiales de partida

Los materiales seleccionados para la fabricación de las celdas se resumen a continuación:

Material	Proveedor
Cátodo: Nd _{1.95} NiO _{4+δ}	Marion Technologies, FR
Electrolito: GDC	Fuel Cell Materials
Ánodo: NiO-GDC NiO GDC	Alfa Aesar Fuel Cell Materials

Tabla 1. Materiales de partida utilizados en la fabricación de las celdas

4.2 Fabricación del soporte catódico

El objetivo es fabricar tubos de NNO con una porosidad adecuada que permita una buena permeación de oxígeno y conducción eléctrica. Para ello, se adecuan los polvos de partida mezclando las cantidades apropiadas de Nd_{1.95}NiO_{4+δ} con un formador de poro (almidón de maíz) para obtener un microtubo con un 50% en volumen de poros. Es necesario añadir aglomerante (Polyvinyl Alcohol) a la mezcla, ya que éste ayuda a conseguir consistencia durante el conformado cerámico.

El polvo cerámico seco se introduce en un dispositivo donde queda confinado en su interior con forma cilíndrica. El tubo se obtiene por prensado isostático en frío (CIP) a 200 MPa durante 5 minutos.

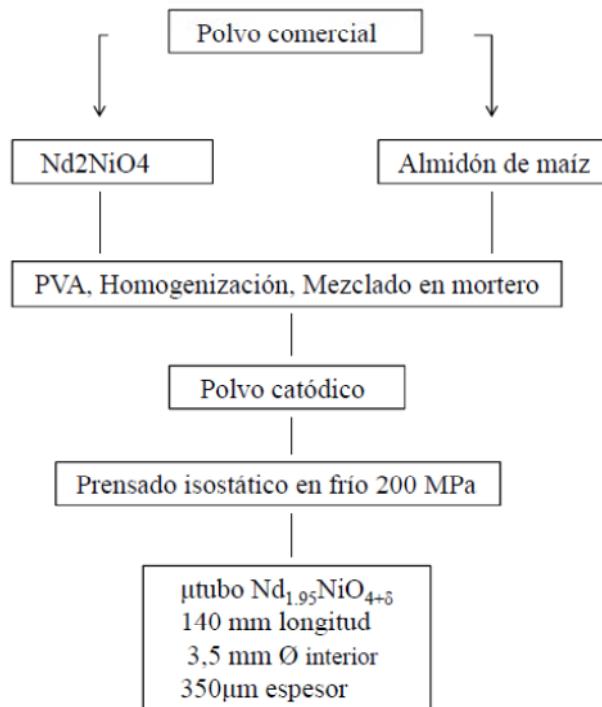


Figura 4. Esquema de fabricación de tubo cerámico de NNO en verde

A continuación, se presinterizan los tubos en verde a 900°C. El objetivo de esta presinterización es eliminar el material orgánico presente que se añade durante el proceso de compactación de tal manera que se evite el agrietamiento durante los posteriores tratamientos. En la figura 5, a, se muestra la sección de uno de los tubos fabricados, con un espesor de cátodo inferior a 400 μm .

4.3 Deposición del electrolito

A continuación se trata de conseguir una capa de electrolito delgada y uniforme y sin grietas de forma que al ser sometida a un proceso de cosinterización con el tubo soporte generemos una capa estanca a los gases y lo más delgada posible.

El material seleccionado para el electrolito ha sido el GDC (ceria dopada con gadolinia). Además, fue necesario doparlo con óxido de Co (2% en peso), de acuerdo con los estudios previos de H. Luebbe [9]. El dopaje extra de la ceria con cobalto, reduce la temperatura de sinterización [10], por lo que es posible conseguir una densificación mayor durante el proceso de cosinterización

con el NNO, esencial para conseguir un electrolito estanco a los gases (ver anexo 2.2 y 3.2). El material GDC: 2Co utilizado en este trabajo fue suministrado por H. Luebbe, de la EPFL de Lausanne (Suiza). Se trata de polvo comercial de GDC (Fuel Cell Materials) dopado con sales de cobalto.

Algunas de las técnicas más comunes de deposición son dip coating, [11] y [12], EVD (electrochemical vapor deposition) [13], o el WPS (wet powder spray) [14]. Para este trabajo se ha utilizado el WPS (ver anexo 4.6).

En este trabajo se utilizó el WPS. Para ello, se fabrica un aerosol de GDC: 2Co en etanol y se deposita sobre el soporte hasta tener un espesor de unas 15 μm . El espesor se controla mediante diferentes pesadas durante el proceso. Una vez depositada la capa de GDC: 2Co, la semicelda cátodo-electrolito se cosinteriza a 1300°C durante 2h. Se escogieron dichas condiciones en base a los resultados de dilatometría que se discuten en el apartado 5.2. En la figura 5, c, se observa la capa de electrólito una vez cosinterizada. En la figura 5, d, sin embargo, se pueden apreciar numerosas grietas en la capa de electrólito que ilustra perfectamente lo que sucede si no se ajusta bien la temperatura de cosinterización.

4.4 Fabricación del ánodo

Se trata de conseguir una capa porosa y conductora eléctrica de catalizador, intimamente unida al electrolito. Se utiliza la técnica del dip coating descrita en el anexo 4.5.1.

Para ello se fabrica una suspensión GDC-NiO (10% vol). La optimización de la suspensión se discute en el apartado 5.3.

Previamente es necesario delimitar una zona en el centro del tubo de 1cm² que se corresponde con el área activa que posteriormente, sirve para caracterizar mediante medidas electroquímicas. Después de las inmersiones requeridas y el posterior secado de las muestras, se sinteriza el ánodo a 1250°C durante 1.5 h. En la figura 5, b, se puede observar la superficie anódica (en color verde) obtenida por dip coating una vez sinterizada.

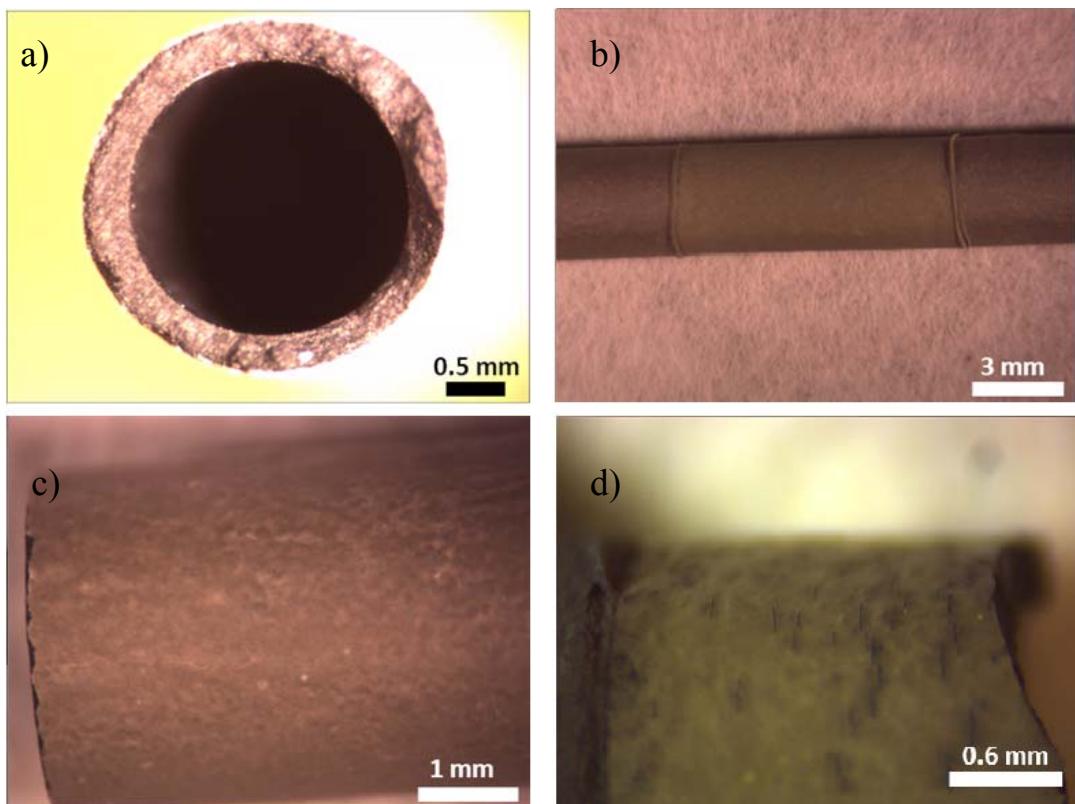


Figura 5. Detalles de la celda soportada en cátodo de NNO

5 Caracterización experimental de los materiales

5.1 Análisis granulométrico

5.1.1 Tamaño de partícula del $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$,

En la figura 6, se muestra la distribución del tamaño de partícula para el NNO, que es el material utilizado como cátodo. Como puede verse presenta una distribución bimodal con granos $dP_{50}=600\text{nm}$ y presencia de aglomerados de en torno a $4\mu\text{m}$. Dichos aglomerados se suelen romper durante el proceso de mezclado en mortero de ágata y también durante la aplicación de ultrasonidos. Los resultados de compactación mediante CIP fueron satisfactorios, por lo que no fue necesario moler el polvo de partida de NNO.

5.1.2 Acondicionamiento del polvo del electrolito

Como ya se ha anticipado, el material seleccionado como electrolito es el GDC: 2Co. En la figura 7 se muestra la distribución del tamaño de partícula del GDC: 2Co. Como se puede observar, la curva es bimodal (con máximos en 400 nm y en 5 μm) y presenta un $dP_{90}=5\mu\text{m}$.

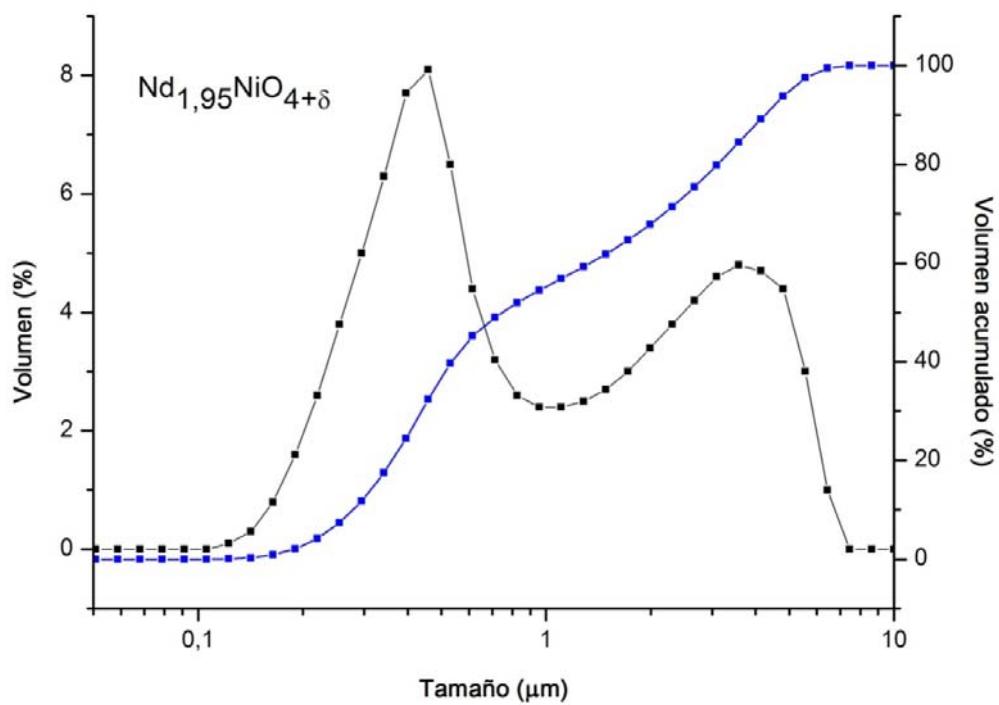


Figura 6. Distribución del tamaño de partícula del NNO

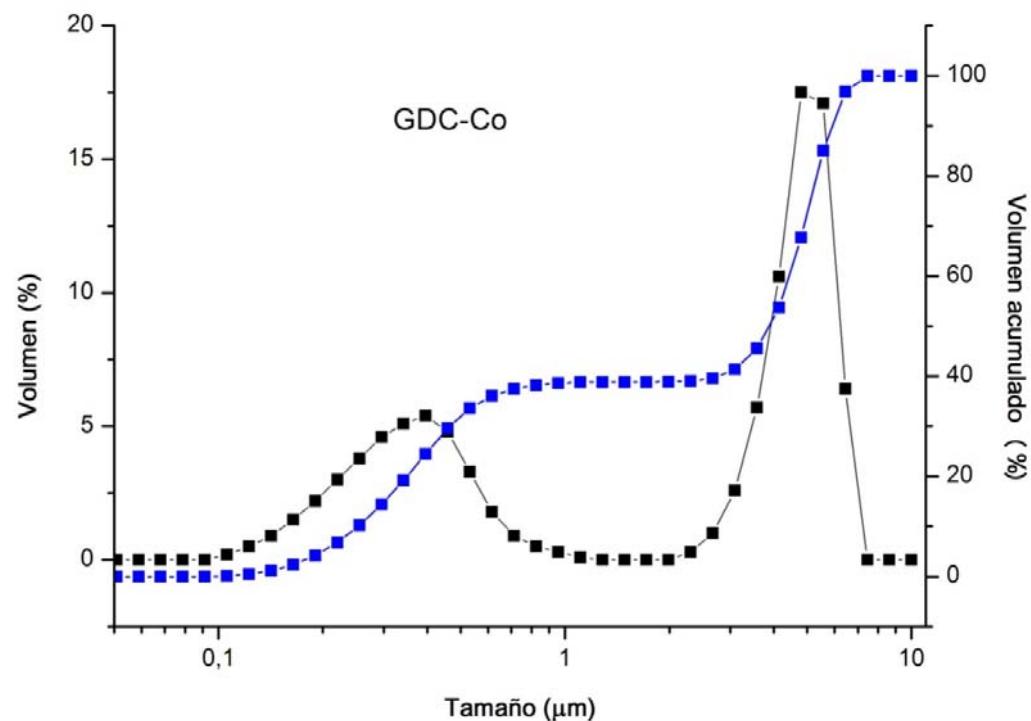


Figura 7. Distribución del tamaño de partícula de la GDC-2Co

Cuando se prepara la disolución para la deposición del electrolito, como se describe en el apartado 4.3, se somete la disolución de GDC: 2Co en etanol a un mezclado intenso aplicando ultrasonidos durante unos minutos. Con esto nos garantizamos romper los aglomerados.

5.2 Dilatometrías

Las medidas se realizaron sobre muestras cilíndricas fabricadas por CIP, con unas dimensiones aproximadas de 4-6 mm de diámetro y 5-8 mm de longitud. Las condiciones de operación han sido las mismas en todas las medidas realizadas con velocidades de calentamiento y enfriamiento de 2°C/min hasta temperaturas de 1400°C en aire.

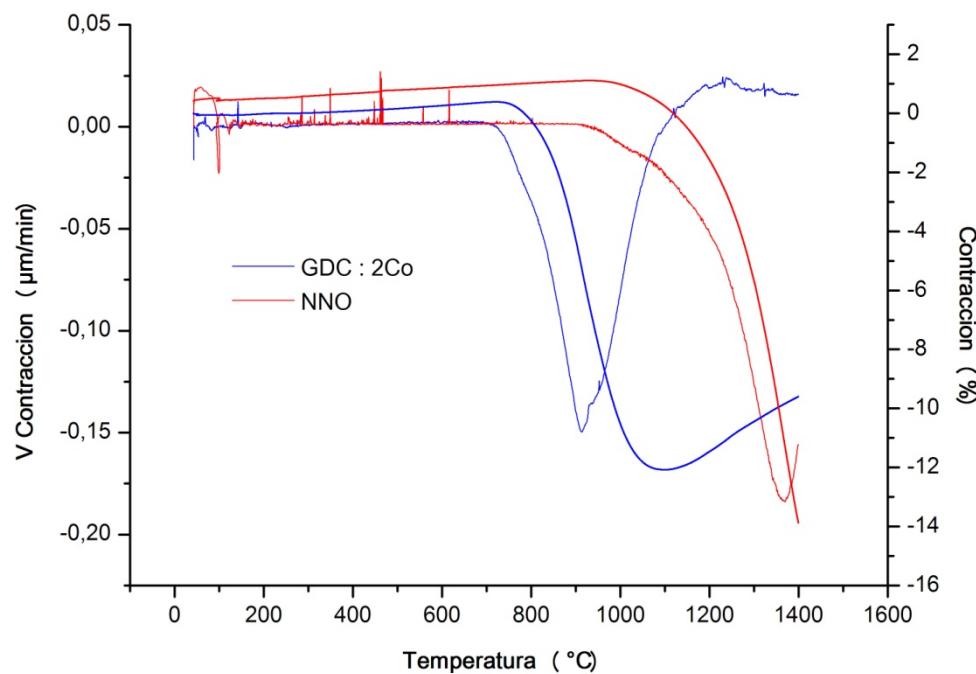


Figura 8. Comparación de la contracción y la velocidad de contracción en función de la temperatura entre los NNO y la GDC: 2Co

En la figura 8 se muestran las curvas de dilatometría para el NNO y el GDC: 2Co. La contracción máxima de ambos está en torno al 12-13%. Sin embargo, para el caso de la GDC: 2Co dicha contracción máxima ocurre en torno a 1100 °C mientras que para el NNO sucede alrededor de los 1370 °C. Es necesario pues escoger las mejores condiciones para que ambas capas contraigan al mismo tiempo, y la capa del electrolito (GDC: 2Co) quede estanca al paso de los gases.

5.2.1 Cosinterización cátodo-electrolito

En base a los resultados de la figura 8, se opta por sinterizar ambos materiales a 1300°C, ya que a dicha temperatura la contracción de ambos es similar (en torno al 10%). El hecho de que la GDC: 2Co que es la capa externa del cilindro, contraiga más a temperaturas inferiores a las de sinterización puede ayudar a una mayor densificación de la capa del electrolito durante la rampa de subida. Las microestructuras resultantes después del proceso de cosinterización se muestran en la figura 11.

5.3 Reología

Las diferentes suspensiones de ánodo han sido caracterizadas con medidas de viscosidad como aparecen en la figura 9. Se muestran las curvas de esfuerzo frente a la velocidad de cizalla en función de la carga de sólidos. La suspensión mezcla de GDC-NiO (50% en peso), en etanol, se mezcla con la cantidad óptima de dispersante (1%peso) y se mantiene en agitación magnética antes del ensayo reológico. El espesor de la capa de GDC-NiO depositada depende de los parámetros reológicos y los tiempos de deposición del número de inmersiones realizadas durante el dip coating. Se escoge la curva que corresponde al 10% volumen de sólidos porque con ella se obtienen unos espesores de alrededor 30-40 μm de capa de ánodo.

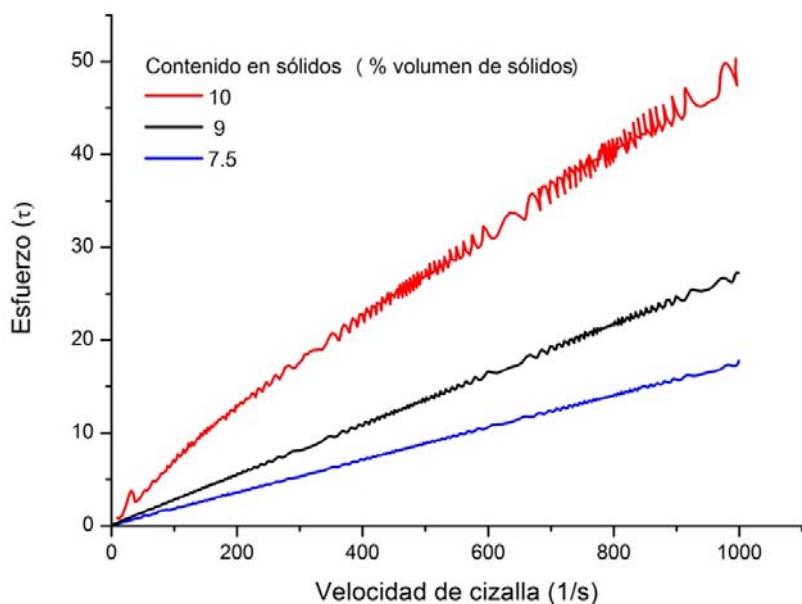
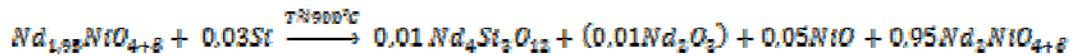


Figura 9. Representación de las curvas de viscosidad en función de la carga de sólidos de las suspensiones de GDC-NiO

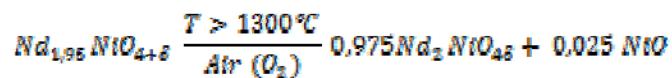
5.4 Estabilidad química

Como se ha descrito en la introducción, es primordial estudiar la compatibilidad y estabilidad química y microestructural de los diferentes componentes de la celda. Ello es especialmente crítico cuando nos enfrentamos con nuevos materiales como el NNO que no están suficientemente estudiados.

Por ejemplo, si es conocido que a las temperaturas típicas de sinterización, el Si (presente como impureza del NNO) reacciona con el Nd formando $\text{Nd}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ según la reacción [7]



De acuerdo con los estudios previos de Luebbe [7], también se observó la formación de NiO a partir de la descomposición del niquelato subestequiométrico, transformándose en la fase estequiométrica y NiO, según la reacción



En el presente trabajo, se ha confirmado mediante estudios de difracción de rayos X la formación tanto del silicato como del óxido de níquel precipitado por descomposición del NNO a altas temperaturas. En el difractograma de la figura 10 aparecen pequeños picos adicionales que prueban la presencia de una descomposición parcial, aunque hasta temperaturas de 1400 °C se observa que mayoritariamente la estructura del NNO se mantiene inalterada, por lo que es de esperar que las propiedades del material también se mantengan.

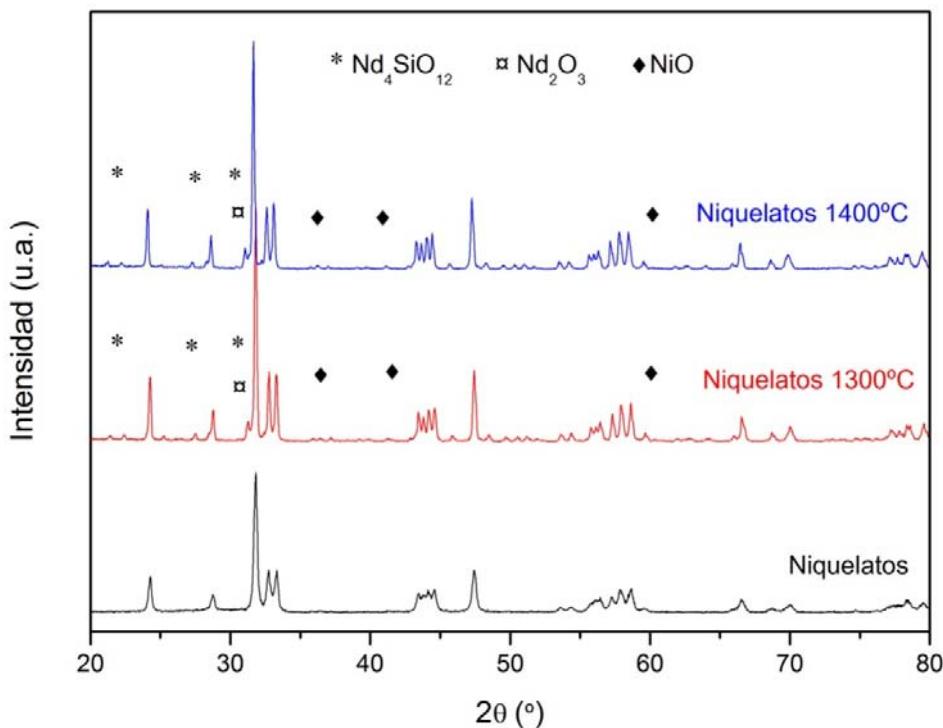


Figura 10. DRX de las muestras de NNO sometidas a diferentes tratamientos térmicos

También es importante mitigar la posible reactividad del NNO con el electrolito, en este caso el GDC: 2Co. Previamente, se ha descrito que durante la cosinterización del NNO/GDC aparece una nueva fase, el óxido mixto $\text{Nd}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_{1.8}$ [15]. Dicha fase cúbica es también un buen conductor iónico, por lo que es de esperar que la conducción iónica del electrolito no se vea excesivamente alterada por la presencia de esta nueva fase.

5.5 Análisis microestructural

A continuación se describe la microestructura de los materiales que forman la celda. En las micrografías de la figura 11 se presentan imágenes SEM de las celdas completas de NNO /GDC: 2Co/ Ni-GDC

En la figura 11, a, se observa que existe una distribución homogénea de poros en el cátodo, poros grandes formados por el almidón de maíz de aproximadamente $10 \mu\text{m}$ y poros submicrométricos formados durante la cosinterización del conjunto cátodo/electrolito.

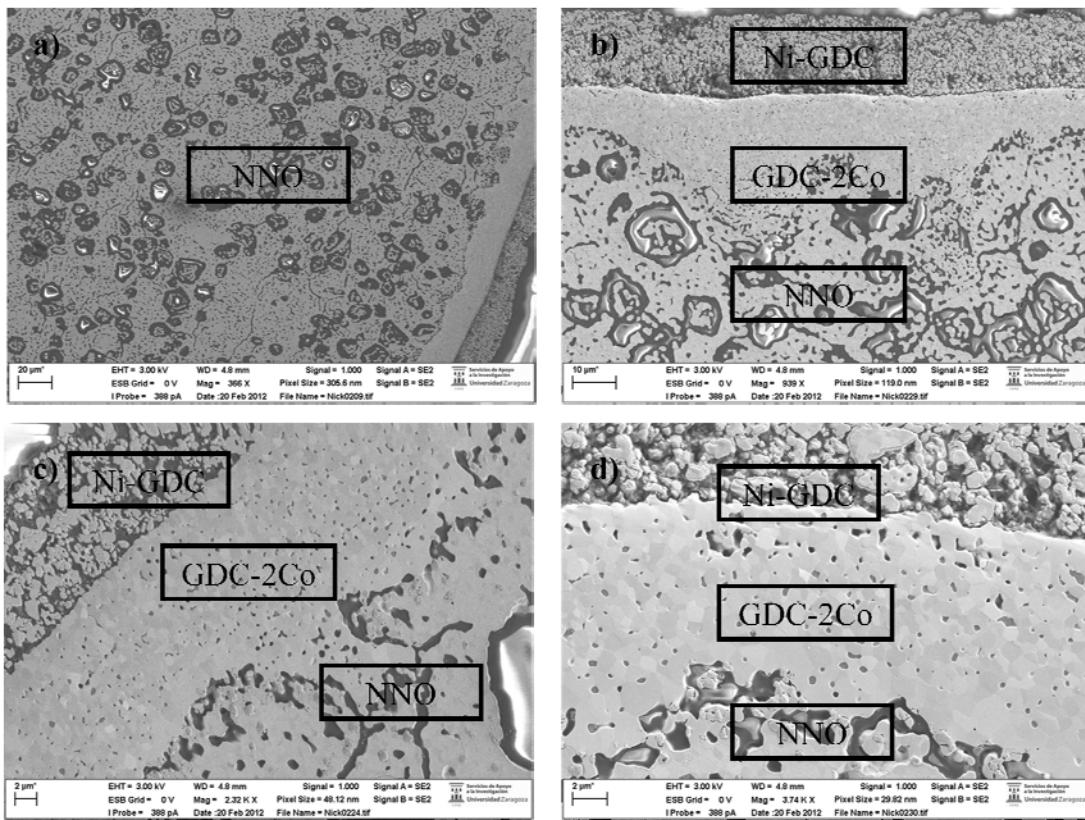


Figura 11. Microestructura de la celda NNO/ GDC – 2Co/ Ni-GDC

También se puede observar que el electrolito está conectado al cátodo en forma de raíz de árbol asegurando una buena adhesión entre ambas capas. (ver figura 11, b y c). Por otro lado, el electrolito no presenta grietas ni porosidad conectada por lo que debe ser lo suficientemente estanco al paso de gases y posee un espesor de unas pocas micras (10-15 μ m). (Ver figura 11, d).

La microestructura del ánodo NiO-GDC (50-50% en peso) es también homogénea. Recordemos que durante el proceso de operación el NiO se reducirá a Ni metálico generando una porosidad extra en el ánodo que debe permitir que el combustible llegue a los puntos de reacción así como la evacuación de los productos de la reacción.

5.6 Estudios electroquímicos

Para efectuar la caracterización electroquímica de la celda, una vez montada se calienta hasta 650 °C con flujo de aire (O_2) por el interior del tubo (100 ml/min) e hidrógeno humidificado (3% H_2O) en la cámara catódica (100 ml/min) [16,17]. La celda se deja estabilizar hasta obtener un valor de OCV (Potencial a circuito abierto) estable, ya que inicialmente es necesario que todo el

NiO del ánodo se reduzca a níquel metálico. Tal como se muestra en la figura, el OCV medido es de 0.714 V. Este es un valor excesivamente bajo respecto al teórico de la ecuación de Nernst. Como ya se ha comentado, durante los instantes iniciales se produce la reducción de NiO a Ni. Los valores de OCV iniciales no son estables debido a que el NiO no es un buen conductor eléctrico. La caída que se observa en la figura desde 0.9 V hasta la estabilización final es debida al efecto de la temperatura, ya que la medida se realizó mientras la celda se calentaba (según la ecuación de Nernst, el OCV disminuye al aumentar la temperatura).

A pesar del bajo valor del OCV, la celda fue caracterizada después de su estabilización durante 3 horas a 650°C. El OCV medido después de la estabilización fue 0.717 V. (ver figura 12)

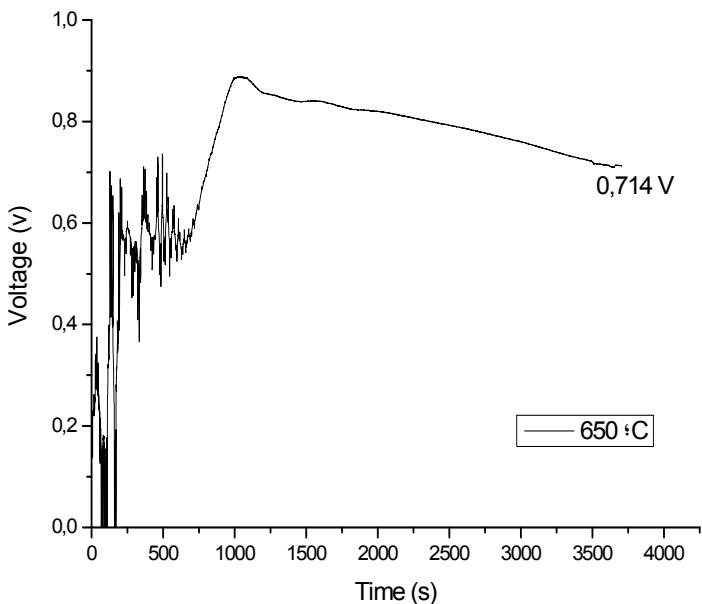


Figura 12. OCV de la celda a 650°C

Como se observa en la figura 13, los valores medidos de OCV fueron 0.768V, 0.753 V, 0.730 V y 0.696 V a 600°C, 650°C, 700°C y 750°C respectivamente. La disminución de los valores de OCV con respecto al valor teórico se atribuyen a cortocircuitos internos producidos por un aumento de la conductividad electrónica por la reducción del electrolito de GDC, en el que la Ce⁴⁺ se reduce a Ce³⁺. Para solucionar este problema se están desarrollando celdas con un segundo electrolito que actúe como capa protectora electrónica y de esta manera se espera aumentar los valores de OCV considerablemente.

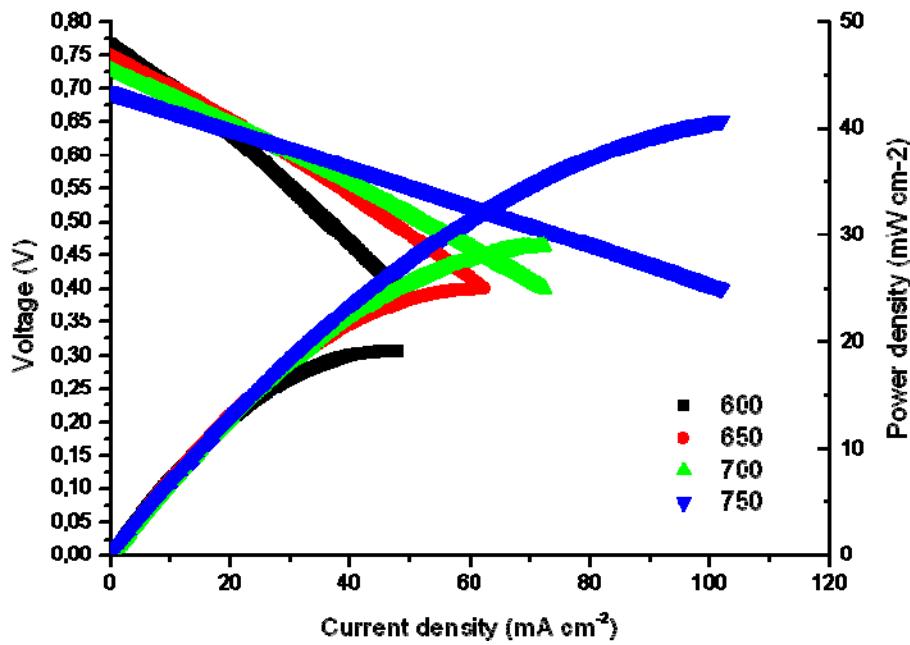


Figura 13. Curvas I-V de la celda NNO/GDC: 2Co/Ni-GDC en función de la temperatura de operación

Los valores de densidad de potencia son 19, 24, 29 y 42 mW/cm² a 600°C, 650°C, 700°C y 750°C respectivamente. Aunque el rendimiento es todavía modesto en comparación con otras SOFC soportadas en cátodo, nuestro trabajo constituye los primeros resultados electroquímicos descritos en la literatura de pilas microtubulares soportadas en níquelatos. Además existe mucho margen de mejora, tal y como se ha descrito anteriormente que entre las posibles mejoras se podría poner una capa de doble electrolito. Además, se podría sustituir el electrolito por otro con mejores prestaciones que la GDC, así como mejorar la microestructura de nuestras celdas o evitar reactividades entre materiales que formen fases aislantes.

Finalmente, en la figura 14 se observa la evolución microestructural de la pila después de los ensayos electroquímicos. La única diferencia es un aumento de porosidad en la interfase NNO-GDC, que parece estar relacionada con la reactividad observada entre ambas capas, por lo que en un futuro es recomendable utilizar otros materiales de electrolito menos reactivos.

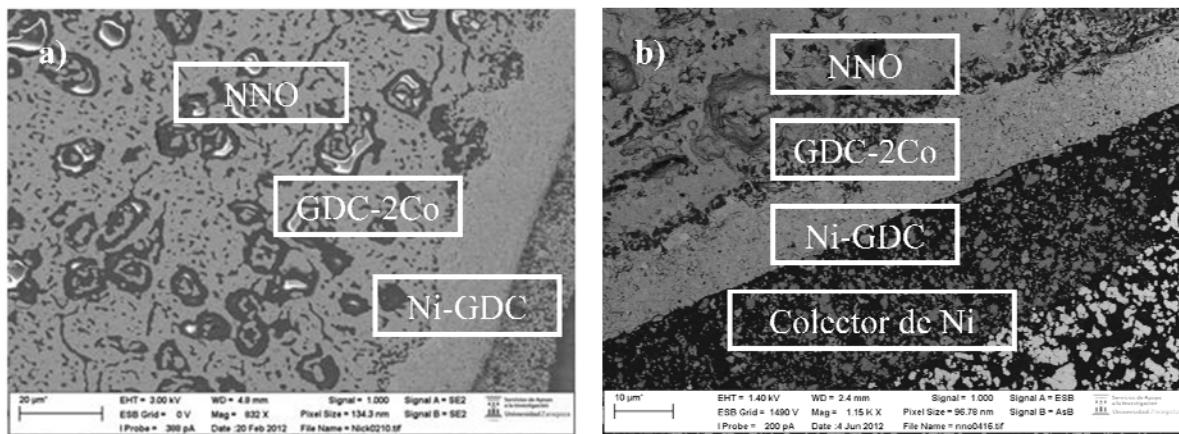


Figura 14. Evolución microestructural después de los ensayos electroquímicos

6 Conclusiones

Por vez primera, se han fabricado y caracterizado pilas de combustible de óxido sólido microtubulares soportadas en el cátodo utilizando $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$ (NNO) como material catódico.

Se han obtenido bajos valores de OCV debido a la reducción parcial del Ce^{4+} del electrolito. Para evitar este problema, la solución planteada es utilizar electrolitos bicapa (por ejemplo con una capa de ScSZ) de tal forma que se bloquee la conducción electrónica.

También se ha encontrado evidencia de reactividad entre los soportes de NNO y los electrolitos de GDC, por lo que sería recomendable sustituir el electrolito de GDC por otro menos reactivo, por ejemplo por el LSGM (derivado del galato de lantano).

Sin embargo y a pesar de los problemas descritos, se ha logrado ajustar los parámetros de fabricación de tal forma que se obtuvieron unas densidades de corriente a 750 °C de 42 mW cm^{-2} . En la celda aunque dicho resultado es todavía muy inferior a los estándares en SOFC, se ha demostrado que las pilas soportadas en NNO pudieran llegar a ser competitivas e incluso más ventajosas que las convencionales si se logran solucionar los problemas detectados. Se está iniciando la fabricación de nuevas pilas soportadas en cátodo de NNO con electrolito bicapa y también cambiando el material del electrolito por un galato.

7 Bibliografía

- [1] Los Materiales Cerámicos y el Reto Energético. Orera Clemente, Víctor Manuel. Zaragoza : s.n., 14 de junio de 2007. Discurso de Ingreso en la Real Academia de Ciencias Exactas, Fisicas, Quimicas y Naturales de Zaragoza.
- [2] Acumentrics Corporation. <http://www.acumentrics.com/>. Acumentrics Corporation
- [3] C.W.Sun, R.Hui, and J.Roller, Journal of Solid State Electrochemistry, **14** (7), 1125-1144, (2010).
- [4] F.Mauvy, J.M.Bassat, E.Boehm, J.P.Manaud, P.Dordor, and J.C. Grenier. Solid State Ionics, **158** (1-2), 17-28, (2003)
- [5] B.W.Ar buckle, K.V.Ramanujachary, Z.Zhen, and M. Greenblatt. Journal of Solid State Electrochemistry, **88**, (1), 278-290 (1990)
- [6] E.Boehm, J.M Bassat, P.Dordor, F.Mauvy, J.C. Grenier, and P.Stevens. Solid State Ionics, **176**, (37-38), 2717-2725 (2005)
- [7] M. Yashima, M. Enoki, T. Wakita, R. Ali, Y. Matsushita, F. Izumi and T. Ishihara, Journal of American Chemical Society **130**, 2762-2763 (2008)
- [8] A. Tarancón, M. Burriel, J. Santiso, S J. Skinner, J.A. Kilner, Journal of Materials Chemistry, **20**, 3799-3813, (2010)
- [9] H.Luebbe. Micro-tubular solid oxide fuel cells with nickelate cathode-support École Polytechnique Fédérale de Lausanne Thése n.1234.Lausanne, 2011.
- [10] E. Jud, Z. Zhang, W. Sigle, L. J. Gauckler, Journal of Electroceramics **16**, 191–197 (2006)
- [11] Liu RZ, Wang SR, Huang B, Zhao CH, Li JL, Wang ZR, Wen ZY, Wen ZY, Wen TL, Journal Solid State Electrochemistry, **13**, 1905-1911, (2009).
- [12] Alireza Torabi, Thomas H.Etsell, Partha Sarkar, Solid State Ionics, **192**, 372-375, (2011).
- [13] Inaba M, Mineshige A, Maeda T, Nakanishi S, Ioroi T, Takahashi T, Tasaka A, Kikuchi K, Ogumi Z, Solid State Ionics, **104**, 303-310, (1997).
- [14] E. Schüller, R. Vaßen, D. Stöver, Advanced Engineering Materials, **4**, 659–662, (2002)

- [15] H. Luebbe, J. Van Herle, H. Hofmann, P. Bowen, U. Aschauer, A. Schuler, F. Snijkers, H.-J.Schindler, U. Vogt, C. Lalanne, Solid State Ionics, **180**, 11-13, (2009)
- [16] T. Yamaguchi, T. Suzuki, S. Shimizu, Y. Fujishiro, M. Awano, Jorunal of Membrane. Society. **300**, 45-50 (2007)
- [17] M. A. Laguna-Bercero, R. Campana, A. Larrea, J. A. Kilner, V. M. Orera, Fuel Cells **11**, 116-123 (2011)