

# Piles à combustible de type SOFC état de l'art et voies d'amélioration des performances

## SOMMAIRE

---

1. Introduction	18
2. Eléments de base d'une pile de type SOFC	19
2.1. Structure et principe de fonctionnement	19
2.2. Composants et matériaux existants	20
2.2.1. L'électrolyte	20
2.2.2. L'anode	22
2.2.3. La cathode	24
2.3. Les différentes géométries de cellule planaire	27
2.3.1. Electrolyte support	28
2.3.2. Anode support	28
2.3.3. Métal support	29
3. Approches thermodynamique et électrochimique	29
3.1. Energie libre de Gibbs	29
3.2. Force électromotrice et potentiel en décharge	30
3.3. Surtension de polarisation	31
3.3.1. Surtensions d'activation (cinétique de transfert de charges)	32
3.3.2. Surtensions de résistances (pertes Ohmiques)	33
3.3.3. Surtensions de concentration (transport de masse)	33
3.4. Avantages des piles de type SOFC	34
3.5. Problématiques des piles de type SOFC	34
4. Voies d'amélioration des performances d'une pile de type SOFC	35
4.1. Etat actuel des recherches	35
4.2. Objectifs des travaux de thèse	37
5. Références bibliographiques	39



## 1. Introduction

Au XIX<sup>ème</sup> siècle, la deuxième révolution industrielle s'est opérée sur la base d'une consommation des ressources primaires d'énergie fossiles, et non renouvelables [1] et celle-ci n'a jamais cessé de s'amplifier. Ainsi, l'épuisement progressif et inéluctable de ces ressources fossiles, ceci face à une préoccupation environnementale et un besoin croissant en électricité, nécessite de repenser la politique énergétique et de diversifier les sources d'énergie, en particulier pour des secteurs fortement émetteurs de gaz à effet de serre (GES), tels que les transports, le chauffage et les industries. En regard de ces problématiques, les piles à combustible sont des technologies très prometteuses puisqu'elles produisent de l'électricité en continue avec une haute efficacité tant que leur approvisionnement en combustible et comburant est assuré ; alimentées avec de l'hydrogène, ce qui est majoritairement le cas, elles produisent de l'eau dans un cycle énergétique vertueux si l'hydrogène résulte de la mise en oeuvre d'une source d'énergie renouvelable. L'une des premières applications emblématiques opérationnelles d'une pile à combustible a été son utilisation comme source d'électricité dans les programmes spatiaux GEMINI (1965-1966) et APOLLO (1968-1972) [2,3].

La mise en évidence du principe de fonctionnement d'une pile à combustible (PaC) s'est déroulée en plusieurs étapes. Le premier pas est franchi en 1806 lorsque le chimiste et physicien anglais Sir Humphry Davy constate que le dihydrogène et le dioxygène sont les seuls produits formés par l'électrolyse de l'eau [4]. Le principe de la pile à combustible n'est découvert qu'en 1839 par le scientifique suisse Christian Friedrich Schönbein qui détecte le passage d'un courant électrique, en sens inverse de celui qui est appliqué pour réaliser l'électrolyse, lorsque le générateur est coupé. Il en déduit ainsi que la recombinaison des gaz produits par électrolyse donne naissance à un courant électrique. En 1839, Christian Friedrich Schönbein rencontre Sir William Robert Grove, un avocat et électrochimiste amateur britannique qui a conçu une pile électrique à deux liquides. La mise en commun de leurs travaux débouche sur la découverte d'une PaC « rudimentaire » : il s'agit d'une cellule dihydrogène-dioxygène avec des électrodes en platine poreuses plongeant dans une solution d'acide sulfurique, comme électrolyte liquide, pour assurer le transport des ions H<sup>+</sup> de l'anode vers la cathode. En 1845, William Robert Grove génère un courant électrique sur le principe inverse de l'électrolyse de l'eau : c'est la première pile à combustible. Ce dispositif

électrochimique permet donc de convertir directement l'énergie chimique en énergie électrique et en chaleur via une réaction redox. A la différence des piles classiques, il peut fonctionner en continu, sans consommation des électrodes, tant que son alimentation en combustible et comburant est assurée.

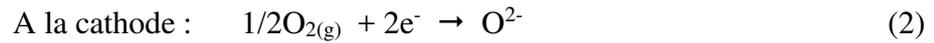
Dans la grande famille des piles à combustible, la technologie SOFC est porteuse d'un considérable potentiel car elle permet de produire de l'électricité avec un rendement élevé et un faible impact sur l'environnement. Avec une très forte accélération au 20<sup>ème</sup> siècle, le développement industriel s'est fait sur la base de ressources fossiles et non renouvelables. L'épuisement de ces ressources fossiles, la lutte contre le changement climatique et la pollution nécessitent de repenser à la politique énergétique et de développer de nouvelles sources d'énergie, en particulier pour des secteurs fortement émetteurs tels que les transports ou le chauffage. Vis-à-vis de ces problématiques, les piles à combustible sont des technologies énergétiques très prometteuses qui assurent un approvisionnement énergétique suffisant tout en réduisant les émissions de CO<sub>2</sub>.

## 2. Eléments de base d'une pile de type SOFC

### 2.1. Structure et principe de fonctionnement

La cellule élémentaire d'une pile à combustible (PaC) est constituée d'un empilement de trois composants céramiques {anode/électrolyte/cathode}. Les deux électrodes, l'anode et la cathode, sont poreuses pour assurer la circulation respectivement du dihydrogène et du dioxygène vers les sites actifs (nommés TPB pour *Triple Phase Boundary*) où se déroulent les réactions d'oxydation (équation 1) et de réduction (équation 2). En mode PaC, l'anode est la borne négative tandis que la cathode est chargée positivement. Les deux demi-réactions indiquent que, pour être opérationnelles, ces deux électrodes doivent également être conductrices mixtes, anionique et électronique, pour acheminer les espèces chargées, ions O<sup>2-</sup> et électrons, vers les TPB. L'électrolyte, composant séparant les deux compartiments d'électrode, est purement conducteur par ions O<sup>2-</sup> (isolant électronique). Par ailleurs, il doit être dense pour assurer l'imperméabilité aux flux de gaz circulant de part et d'autre.





A la cathode, les molécules de dioxygène sont réduites en ions  $\text{O}^{2-}$ . Ces espèces chargées circulent à travers l'électrolyte et rejoignent l'anode où ils réagissent avec le dihydrogène pour former de l'eau et libérer des électrons. Ces derniers sont alors acheminés vers la cathode par l'intermédiaire d'un circuit électrique extérieur. L'énergie électrique est donc produite à partir d'une réaction indirecte entre un combustible (le dihydrogène) et un comburant (le dioxygène) (équation 3) ; cette réaction s'accompagne d'un dégagement de chaleur qui permet de maintenir la température de fonctionnement de la cellule élémentaire. La figure I-1 illustre le principe de fonctionnement d'une cellule élémentaire de type SOFC.

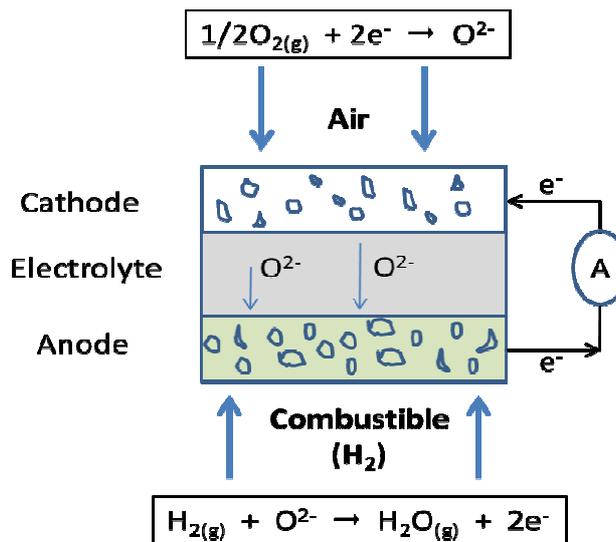


Figure I-1. Schéma de principe de fonctionnement d'une pile à combustible de type SOFC.

## 2.2. Composants et matériaux existants

### 2.2.1. L'électrolyte

L'électrolyte est une membrane céramique dense qui sépare la cathode et l'anode. Il assure le transfert des ions oxydes ( $\text{O}^{2-}$ ) d'une électrode à l'autre, et bloque le passage des électrons [5] afin d'éviter un court-circuit. Pour assurer l'imperméabilité au flux de dioxygène et de

dihydrogène circulant de part et d'autre, une densité relative au moins égale à 95% est requise pour le matériau d'électrolyte [6]. A ce niveau de densité, la porosité résiduelle est fermée, et n'affecte donc pas l'imperméabilité de l'électrolyte. Pour garantir un fonctionnement optimal de la pile à combustible SOFC, l'électrolyte doit afficher une conductivité ionique ( $\sigma_i$ ) supérieure ou égale à  $0,01 \text{ S.cm}^{-1}$  à  $700^\circ\text{C}$  et un nombre de transport électronique ( $t_{e^-}$ ) proche de 0 [7]. Dans la mesure où l'électrolyte assure la séparation physique entre le dioxygène et le dihydrogène circulant de part et d'autre de la cellule, il doit présenter une stabilité chimique dans une large gamme de pressions partielles de dioxygène ( $10^{-20} \text{ atm} < P_{\text{O}_2} < 0,2 \text{ atm}$ ). Le matériau d'électrolyte doit également être chimiquement et mécaniquement compatible avec les matériaux d'électrode adjacents dans les conditions de fonctionnement, et évidemment dans les conditions de mise en forme et de frittage.

La zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium, notée YSZ (pour Ytria Stabilized Zirconia), est le matériau d'électrolyte le plus étudié et actuellement le plus utilisé dans les technologies de type SOFC. La zircone pure, de formulation chimique  $\text{ZrO}_2$ , cristallise dans une maille monoclinique à température ambiante. La zircone subit une transition de phase de type martensitique monoclinique  $\rightarrow$  quadratique à  $1170^\circ\text{C}$ , et devient cubique, de structure fluorine, à partir de  $2370^\circ\text{C}$  [8]. Associées à une augmentation de la concentration en lacunes thermiques par l'effet de la température, ces deux transitions de phase s'accompagnent d'une forte augmentation de la conductibilité ionique se traduisant par une rupture de pente des droites d'Arrhénius. En raison de sa haute température de stabilité, et donc d'une forte concentration en lacunes d'oxygène, la structure cubique offre ainsi les meilleures propriétés en termes de conduction ionique. Il n'est cependant évidemment pas possible d'utiliser la zircone comme électrolyte à cette température extrême, et l'on peut stabiliser la phase cubique à plus basse température, en profitant de plus d'un mécanisme additionnel très efficace de création de lacunes extrinsèques, en substituant le zirconium par un élément aliovalent tel que l'yttrium. Le déficit en charges positives est alors contrebalancé par la création de lacunes d'oxygène (équation 4).



Dans le système  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ , la conductivité la plus élevée a été mesurée pour le matériau contenant 8% en mole de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ( $\sigma = 3 \times 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$  à  $900^\circ\text{C}$  pour le composé  $\text{Zr}_{0.84}\text{Y}_{0.16}\text{O}_{1.92}$ ),

et diminue rapidement lorsqu'on diminue le taux de substituant ( $\sigma = 4 \times 10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$  à  $900^\circ\text{C}$  pour 3% en mole de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ). Pour des concentrations plus élevées en  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , la conductivité ionique diminue car les lacunes extrinsèques, trop nombreuses et donc de plus en plus proches, commencent à interagir électrostatiquement, ce qui affecte leur mobilité, et donc la conduction ionique du matériau. Cependant, pour que la zircone yttrée soit opérationnelle, une température de fonctionnement significativement élevée est requise ; ceci n'est évidemment pas en adéquation avec une stratégie visant à augmenter la durabilité et réduire les coûts de fabrication des dispositifs, tout en maintenant leur niveau de performances. Plusieurs types de matériaux d'électrolyte ont été étudiés et proposés en vue d'une utilisation à plus basse température, tels que : la zircone stabilisée au scandium ( $\text{Zr}_{1-x}\text{Sc}_x\text{O}_{2-\delta}$  ScSZ) ou au calcium ( $\text{Zr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2-\delta}$ , CSZ), la cérine substituée au samarium ( $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{SmO}_{2-\delta})_x$ , SDC), au gadolinium ( $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ , CGO) ou à l'yttrium ( $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-\delta}$ , CYO), les oxydes de bismuth substitués (dérivés de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ ), les oxy-apatite ( $\text{La}_{9.33}\text{Si}_6\text{O}_{26}$ ), les gallates de lanthane doublement substitués au strontium et au magnésium ( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y}\text{Mg}_y\text{O}_{3-\delta}$ , LSGM), les indates de baryum ( $\text{BaIn}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_{2.5-\delta}$ , BIN). Des travaux ont démontré que les phases dérivées de LSGM affichaient les meilleurs niveaux de conductivité ionique, par exemple  $0,08 \text{ S cm}^{-1}$  à  $700^\circ\text{C}$  pour  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3$  [9]. Dans le cadre de ces travaux de thèse, le matériau YSZ a été choisi car, parmi tous ces composés, il présente la plus grande stabilité dans une large gamme de pressions partielles de dioxygène, ainsi qu'un comportement au frittage bien maîtrisé.

### 2.2.2. L'anode

L'anode est le siège de la réaction d'oxydation du combustible. Elle est constituée d'un composite CERamique-METal poreux, plus communément appelée CERMET, mélange du matériau d'électrolyte (dans notre cas YSZ), assurant le transport des ions  $\text{O}^{2-}$ , et d'un conducteur électronique. Parmi les métaux de transition (Ni, Co, Fe, Pt, Mn, Ru) [10,11] potentiellement utilisables pour assurer le transport des électrons, le nickel est sélectionné en raison de son excellente activité électrocatalytique vis-à-vis de la dissociation de la molécule de dihydrogène et de son faible coût [12,13]. Par ailleurs, aucune céramique conductrice mixte, ionique et électronique, n'a pu démontrer de telles potentialités jusqu'à présent. La proportion (en %) en nickel introduite dans l'anode doit satisfaire à un meilleur compromis entre une bonne conductibilité électronique ( $\sigma > 100 \text{ S cm}^{-1}$ ), associée à un réseau métallique percolant (une teneur supérieure à 30% en volume dans l'hypothèse de particules sphériques

[14]), et une excellente compatibilité thermomécanique avec le matériau d'électrolyte, possible si les coefficients d'expansion thermique ( $CET_{YSZ} = 10,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  vs.  $CET_{Ni} = 13,4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) de deux membranes en contact sont en bon accord. Selon K. Wincewicz, une proportion en nickel de l'ordre de 40 à 60% en volume garantit une conductivité électrique optimale [15].

L'anode doit être poreuse pour assurer le transport du dihydrogène dans tout le volume poreux du composant jusqu'aux TPBs, et d'évacuer l'eau formée depuis ces derniers jusqu'à l'extérieur de la cellule. Cette considération implique la nécessité de développer deux types de porosité, l'une constituée de petits pores ( $< 5 \mu\text{m}$ ), pour augmenter la densité de TPB, et l'autre de pores plus développés ( $> 5 \mu\text{m}$ ), pour l'évacuation de l'eau. Un taux de porosité de 30 à 40% en volume est généralement requis pour acheminer les gaz vers les sites réactionnels. A savoir que le seuil de percolation est fortement influencé par la morphologie des pores et des grains de chaque composant constitutif. Le comportement électrique Cermets Ni / YSZ est, par conséquent, fortement dépendant de ces facteurs [16-18].

Lors du premier démarrage de la pile, l'anode est mise en service par réduction in-situ du NiO en Ni ; la diminution de volume afférente correspond à une augmentation de la porosité de l'ordre de 17 à 20% volumique [19]. Cette porosité additionnelle, nécessairement connexe aux particules de nickel, participe à l'augmentation des TPB actifs. L'anode doit être versatile quant à la nature du combustible utilisée, et être tolérante au soufre. Par ailleurs, le composite YSZ-Ni présente une faible stabilité redox (oxydation de Ni en NiO au cours des cycles thermiques), et est sujet, dans certaines conditions de température, à un empoisonnement au soufre. La durabilité limitée de cette anode composite est à l'origine d'une altération de la microstructure du cermet d'anode (croissance des grains, coalescence et rupture du réseau métallique percolant) après un fonctionnement prolongé à haute température [19]. Ces deux points ont pour conséquence la dégradation des performances électriques de l'anode au cours des cycles redox, exacerbée à haute température [20]. Ces problèmes, entre autres, justifient l'orientation des recherches actuelles vers une réduction de la température de fonctionnement des SOFCs, pour une durée de vie améliorée.

L'efficacité électrochimique d'une anode dépend de plusieurs facteurs : la densité de segments triples (en anglais, Triple Phase Boundary : TPB), point de rencontre des deux phases solides et de la porosité, la surface spécifique développée par la phase métallique et la tortuosité de la porosité pour la diffusion du dihydrogène vers les sites réactionnels. Les TPB sont dits actifs

quand ils sont connectés à la porosité ouverte et à un chemin de percolation électronique et un chemin de percolation ionique allant respectivement au circuit électrique extérieur et à l'électrolyte. Des études ont montré que la longueur des segments triples actifs (généralement exprimée en  $\mu\text{m } \mu\text{m}^{-3}$ ) était directement liée à la performance électrochimique de l'électrode [21]. Pour pouvoir déterminer la performance d'une pile, il existe des facteurs étudiés par modélisation électrochimique, comme la tortuosité, et d'autres qui sont maîtrisables lors de la fabrication, comme par exemple la composition du cermet, la taille et la distribution des particules etc. Ces derniers sont normalement ajustés afin de procurer à la pile une large densité de TPB et une faible tortuosité.

La densité des segments triples actifs dans une anode constituée d'un cermet à base de Ni et YSZ dépend du rapport de tailles entre les différentes particules de celle-ci [22]. Les résultats de ces différentes recherches conduisent à des conclusions assez différentes. Une étude de C. Lee *et al.* a montré que les meilleures performances électrochimiques sont obtenues lorsque les particules de Ni et de YSZ ont sensiblement la même taille [23]. A l'inverse, F.P Van Berkel *et al.* proposent une anode contenant des particules de nickel plus petites que celles de YSZ (un rapport de taille égal à 10) [24]. En revanche, des modélisations électrochimiques ont démontré qu'un maximum de segments triples était atteint pour une proportion équivolumique de Ni et de YSZ et des tailles de particules équivalentes [25]. D'autres études suggèrent que la longueur des segments triples peut être avantageusement augmentée en diminuant la taille des particules ; la littérature rapporte que la densité de TPB décroît avec l'augmentation du diamètre (D) des particules selon une loi en  $\frac{1}{D^{1/2}}$ .

### 2.2.3. La cathode

La cathode est le siège de la réaction de réduction de l'oxygène. Le matériau de cathode doit présenter une bonne stabilité chimique sous atmosphère oxydante et une activité électrocatalytique élevée vis-à-vis de la réduction de l'oxygène. La cathode doit afficher une bonne conductivité électrique ( $> 100 \text{ S cm}^{-1}$ ) et doit renfermer une porosité suffisante pour permettre le transport de l'oxygène gazeux vers les sites réactifs. Elle doit être chimiquement compatible avec les autres composants de la pile, c'est-à-dire l'électrolyte et le matériau d'interconnexion.

Les matériaux de cathode qui ont fait l'objet du plus grand nombre de recherches sont les oxydes adoptant une structure pérovskite ; leur formulation chimique générale est  $ABO_3$ , avec A une terre rare (La, Gd, Pr) et B un métal de transition (Mn, Co, Fe, Ni) [26]. Ainsi, les oxydes de formulation  $LaMO_3$  (M = Mn, Co, Fe), substitués au strontium, constituent les matériaux de cathode les plus utilisés actuellement :  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  (LSM, x est généralement compris entre 0,20 et 0,40). Sa conductibilité, majoritairement électronique, est de l'ordre de  $130 \text{ S cm}^{-1}$  à  $1000^\circ\text{C}$  [27,28]. Les performances d'une SOFC dépendent largement des microstructures poreuses des électrodes, et donc de la fraction volumique et de la morphologie de la porosité et de la phase solide [29]. Ainsi, les études actuelles se focalisent plutôt sur les matériaux d'électrodes en vue d'assurer une densité volumétrique élevée de TPB, d'où la notion de cathode composite qui montre une amélioration nette des performances de la pile, et où les matériaux actuellement les plus utilisés sont le LSM-YSZ ou LSCF.

La phase LSM est généralement associée à YSZ sous la forme d'un composite ; c'est YSZ qui apporte la contribution ionique à la conductivité totale. YSZ est la céramique structurante et LSM est dispersée par imprégnation sur la surface de la porosité. Une nanostructuration de LSM permet d'augmenter la densité de points triples dans tout le volume de la cathode [30,31].

Les propriétés mécaniques du composite LSM-YSZ sont proches de celles de YSZ avec un coefficient d'expansion thermique (CET) de l'ordre de  $10\text{-}12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  dans la gamme de température  $25\text{-}1100^\circ\text{C}$  [27,32]. Cependant, ce matériau composite nécessite une température de fonctionnement élevée, pour dissocier de façon efficace l'oxygène. Il devient alors très vite le composant limitant de la cellule lors d'un fonctionnement aux températures intermédiaires ( $600\text{-}700^\circ\text{C}$ ) [15]. Le matériau LSM présente une faible activité catalytique, et est susceptible de réagir avec YSZ pour donner des phases pyrochlores isolantes et néfastes aux performances de la pile telles que  $SrZrO_3$  et  $La_2Zr_2O_7$ . Une couche protectrice de cériine substituée est généralement insérée entre LSM et YSZ pour éviter cette réactivité et le maintien des performances à des températures comprises entre  $500$  et  $700^\circ\text{C}$ . Des matériaux à structure pérovskite plus performants ont été développés, afin de répondre à la nécessité d'abaisser la température de fonctionnement. Il s'agit de matériaux à conductivité mixte, ionique et électronique, plus communément appelés MIEC (en anglais « Mixte Ionic and Electron Conduction »). La réaction de dissociation de l'oxygène peut ainsi se dérouler à la surface des

pores dans tout le volume du matériau d'électrode et non plus uniquement sur les segments monodimensionnels de contact triple (TPB) LSM/YSZ/porosité.

Parmi ces matériaux on trouve LSC ((La,Sr)CoO<sub>3</sub>) et LSCF ((La,Sr)(Co,Fe)O<sub>3</sub>). Ces matériaux présentent d'excellentes propriétés électro-catalytiques vis-à-vis de la dissociation de l'oxygène à température intermédiaire (500-700°C); néanmoins, l'écart entre les coefficients d'expansion thermique de LSC et LSCF et celui du matériau d'électrolyte adjacent rend difficile leur intégration en tant que matériau de cathode ( $\alpha_{YSZ} = 10,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_{LSC} = 20,0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  et  $\alpha_{LSCF} = 15,0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). Par ailleurs, ces deux matériaux réagissent avec la zirconite pour former, elles aussi, une phase résistive pyrochlore de formulation chimique La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [33-35]. En revanche, compte-tenu du bon accord entre les coefficients d'expansion thermique de la cerine substituée gadolinium ( $\alpha_{CGO} = 13 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) et LSCF [36], ce couple de matériaux a été proposé pour la réalisation du couple électrolyte/cathode. Le binôme CGO-LSCF a aussi été étudié pour la formulation d'une cathode composite; une pile à combustible s'appuyant sur cette cathode et intégrant un électrolyte CGO et un cermet Ni-YSZ comme matériau d'anode a montré d'excellentes performances électrochimiques dans une large gamme de températures, entre 550 et 800°C [37]. Récemment, H.J. Ko *et al.* [38] ont mis au point une pile de type SOFC à anode-support (Ni-YSZ/GDC/LSCF-YSZ) présentant un maximum de densité de puissance de 1,24 W cm<sup>-2</sup> ainsi qu'une durabilité significative (plus de 570 heures d'opération sous une charge de 1 A cm<sup>-2</sup>) à 800°C.

La dernière famille de matériaux, les nickelates, de formulation générale Ln<sub>2</sub>MO<sub>4±δ</sub> (M = Co, Fe, Mn, Ni) présente de meilleures performances électrochimiques vis-à-vis de la réduction de l'oxygène que celles des pérovskites classiquement utilisées [39,40]. D'autres matériaux, tels que Sm<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>CoO<sub>3-δ</sub> (SSC) [41] ( $\sigma_{600^\circ\text{C}} \sim 1000 \text{ S cm}^{-1}$  pour  $x = 0,5$  [42]), Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>Co<sub>y</sub>Fe<sub>1-y</sub>O<sub>3-δ</sub> (BSCF) [43] ( $\sigma_{600^\circ\text{C}} \sim 30 \text{ S cm}^{-1}$  [44] pour  $x = 0,5$  et  $y = 0,8$ ) présentent de bonnes propriétés mais, contenant du strontium et/ou du lanthane, ils conduisent aux mêmes problèmes que ceux rencontrés pour LSM.

Les technologies SOFC ont été développées afin de répondre à des besoins en termes de puissance électrique fournie pour des applications stationnaires. Depuis les années 1960, différentes géométries de pile SOFC dérivant des concepts tubulaire et planaire ont été développées, chacune présentant certains avantages et inconvénients qui sont issus du meilleur

compromis entre un faible coût de fabrication, la possibilité de réaliser des cellules élémentaires de tailles variables, une faible surtension d'activation, et la résolution des problèmes d'étanchéité au niveau des compartiments d'électrode.

### 2.3. Les différentes générations de cellule planaire

Elle présente une structure plus compacte, qui induit des chemins ohmiques plus courts, et donc une densité de puissance plus élevée. Ainsi, les cellules élémentaires peuvent être empilées les unes sur les autres pour former un module, ou « stack », dont la tension de sortie est directement fonction du nombre de cellules élémentaires assemblées ainsi en série. L'étanchéité de cette configuration, qui constitue l'un des points faibles de la technologie, est d'autant plus délicate à assurer que l'empilement est important ; les dispositifs SOFC deviennent très vite encombrants, leur montage en module élémentaire est limité et la miniaturisation est donc difficilement concevable. Tous ces défis ont donné lieu à la configuration monochambre où l'anode et la cathode présentent une activité sélective pour respectivement l'oxydation du combustible et la réduction du comburant, et sont toutes deux exposée au mélange combustible/comburant dans la même chambre (figure I-2). Cette configuration ne nécessite donc pas de scellement, et l'épaisseur de l'électrolyte n'apporte pas de contribution négative dans le cas où l'anode et la cathode sont co-planaires.

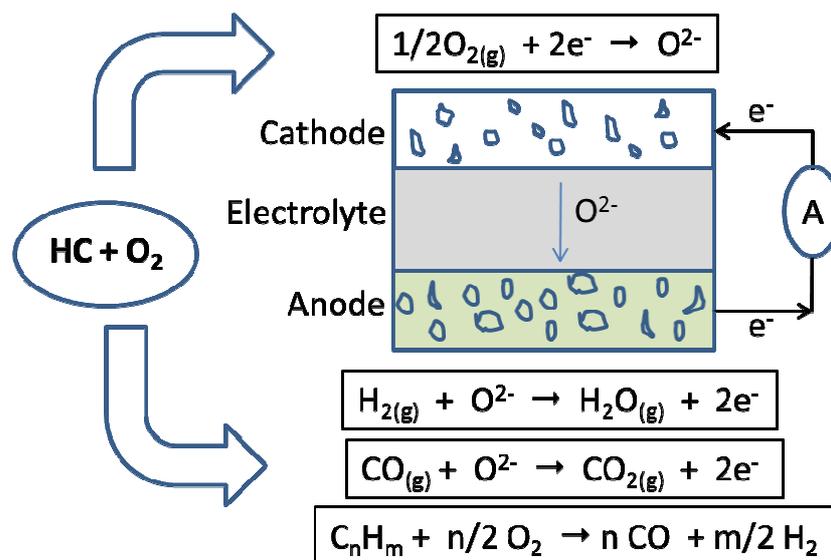


Figure I-2. Schéma de principe de fonctionnement d'une pile monochambre.

Différentes générations de cellules monochambres planaires, avec électrodes sur la même face de l'électrolyte, ou sur faces opposées, ont été développées, chacune présentant des avantages et inconvénients. De la même manière, différentes configurations planaires de piles à deux chambres ont été développées, selon le compartiment jouant le rôle de support mécanique. La géométrie « idéale » répondra au meilleur compromis entre une bonne tenue mécanique (robustesse, compatibilité entre composants), d'excellentes performances électrochimiques (puissance, cycle redox) et une bonne flexibilité en regard des combustibles utilisés. L'optimisation de l'une de ces caractéristiques se fait généralement au détriment d'une autre.

### 2.3.1. Electrolyte support

Pour ce type de géométrie, l'électrolyte est épais (d'environ 300  $\mu\text{m}$  d'épaisseur) et utilisé comme support mécanique de la pile (figure I-3). Les électrodes, dont les épaisseurs sont de l'ordre de 20-50  $\mu\text{m}$ , sont déposées de part et d'autre d'un électrolyte cru ou déjà fritté. En revanche, l'épaisseur de l'électrolyte augmente considérablement la résistance interne de la cellule, ce qui impose des températures de fonctionnement élevées, entre 850 et 1000°C pour minimiser les surtensions ohmiques.



Figure I-3. Configuration électrolyte-support.

### 2.3.2. Anode support

La deuxième génération de cellule utilise l'anode comme support mécanique pour accueillir les couches successives (figure I-4). L'anode, assurant la tenue mécanique, présente une épaisseur de l'ordre de 250 à 500  $\mu\text{m}$ . Cette configuration permet de déposer un électrolyte mince (de 100 nm à 2  $\mu\text{m}$ ) et dense, permettant de diminuer la résistance interne de la pile, et donc la température de fonctionnement tout en gardant un niveau de performance électrochimique élevé. Cependant, la diffusion limitée des gaz due à l'épaisseur de l'anode, ainsi que la possibilité de ré-oxydation, constituent les points faibles de cette géométrie.

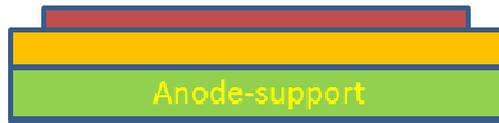


Figure I-4. Configuration anode-support.

### 2.3.3. Métal support

La génération de cellules planaires la plus récente est la configuration métal support (figure I-5). Il s'agit d'un métal poreux peu coûteux qui fait office de support mécanique et de diffuseur de gaz pour la cellule. Cette configuration présente des coûts de production peu onéreux, une grande robustesse ainsi qu'une résistance aux chocs, aux cycles thermiques et redox [45]. Dans cette configuration, l'avantage réside dans l'utilisation de composants en couches fines (une dizaine de microns) qui permettra d'améliorer les performances électrochimiques et de réduire la température de fonctionnement.



Figure I-5. Configuration métal-support.

## 3. Approches thermodynamique et électrochimique

Après un aperçu des différents matériaux constituant une pile à combustible de type SOFC, cette section est dédiée à la description des processus thermodynamiques qui régissent son fonctionnement.

### 3.1. Energie libre de Gibbs

La variation de l'énergie libre de Gibbs  $\Delta G$  d'une réaction chimique se déroulant entre des produits et des réactifs est exprimée par l'équation 5.

$$\Delta G = G(\text{produits}) - G(\text{réactifs}) \quad (5)$$

Elle est liée à l'enthalpie H et au terme de création d'entropie T×S selon la deuxième loi de la thermodynamique (équation 6).

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (6)$$

Comme tous les composants sont à l'état gazeux, la variation de l'énergie libre de Gibbs est fonction de la température et de la pression (équation 7).

$$\Delta G = \Delta G_o(T) - R \times T \times \ln \left( \frac{P_{H_2} \times P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}} \right) \quad (7)$$

Où  $\Delta G_o$  est la variation de l'énergie libre de Gibbs dans les conditions normales de température (25°C) et de pression (1 bar). Une mole de dihydrogène libère deux moles d'électrons, soit une charge électrique véhiculée égale à  $-2q \times N_a = -2 \times F$ ;  $N_a$  ( $= 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ) est la constante d'Avogadro et  $q$  ( $= 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$ ) est la charge élémentaire d'un électron et  $F$  ( $= 96435 \text{ C mol}^{-1}$ ) est la constante de Faraday. Le travail fourni (équation 8) par le dispositif électrochimique est donc le produit de la charge électrique transportée par la tension en circuit ouvert ( $E_o$ ) dans le cas d'une réaction réversible.

$$\Delta G = -n \times F \times E_o < 0 \quad (8)$$

Avec  $n$  le nombre d'électrons échangés dans les deux demi-réactions électrochimiques,  $E_o$  la force électromotrice de la cellule correspondant à la différence de potentiel entre les deux électrodes en circuit ouvert ( $i = 0$ ).

### 3.2. Force électromotrice et potentiel en décharge

En circuit ouvert, l'équilibre se caractérise par la relation  $\Delta G = 0$ , ce qui conduit à l'expression de la tension de la pile à courant nul ( $i = 0$ ), connue sous le nom d'équation de Nernst. La tension « thermodynamique » réversible ( $E_{i=0}$ ) s'écrit alors :

$$E_{i=0} = \frac{\Delta G}{n \times F} = E^o + \frac{R \times T}{2F} \times \ln \left( \frac{P_{H_2} \times P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}} \right) = \text{fém} \quad (9)$$

Avec 
$$E^{\circ} = -\frac{\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ}}{2F} \quad (10)$$

Où  $E^{\circ}$  est la force électromotrice standard de la cellule,  $R$  ( $= 8,3145 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) est la constante des gaz parfaits,  $T$  ( $^{\circ}\text{C}$ ) la température de fonctionnement,  $n = 2$  dans le cas de l'hydrogène,  $P_{\text{H}_2}$  et  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  sont respectivement les pressions partielles de dihydrogène et de vapeur d'eau à l'anode et  $P_{\text{O}_2}$  la pression partielle de dioxygène dans le compartiment cathodique. Idéalement, le potentiel en circuit ouvert à l'équilibre d'une pile à combustible est égal au potentiel de Nernst ( $E_i = 0$ ), qui dépend des conditions de température et de pression, et indirectement de la nature du combustible et du comburant utilisés. Selon la température et la pression partielle des gaz, le potentiel de la cellule en circuit ouvert peut atteindre une valeur comprise entre 1,00 et 1,23 V.

### 3.3. Surtensions de polarisation

En fonctionnement, c'est-à-dire lorsqu'un courant traverse la cellule, le potentiel aux bornes de la pile est abaissé en raison de l'existence de phénomènes « énergivores », appelés surtensions de polarisation, qui apparaissent dans des domaines de densité de courant distincts illustrés sur la courbe  $i/v$  (figure I-6).

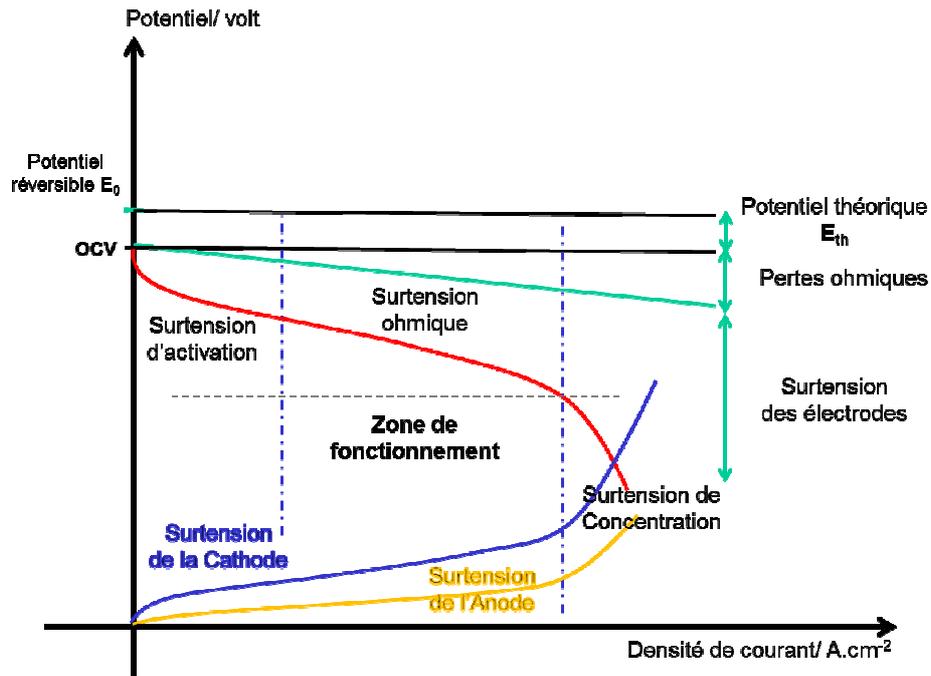


Figure I-6. Les différentes surtensions de polarisation intervenant lors du fonctionnement d'une pile à combustible [46].

La zone de fonctionnement de la pile est située entre les surtensions à faible et à forte densité de courant. Ces surtensions de polarisation se présentent sous trois formes :

- la surtension d'activation ( $\eta_{act}$ ),
- la surtension de résistance ( $\eta_{ohm}$ ),
- la surtension de concentration ( $\eta_{conc}$ ).

Ces pertes entraînent, pour une pile de potentiel « idéal » à l'équilibre  $E_{i=0}$ , une chute de la tension qui s'écrit sous la forme de :

$$V = E_{i=0} - \text{pertes} = E_{i=0} - \eta_{act} - \eta_{ohm} - \eta_{conc} \quad (11)$$

### 3.3.1. Surtensions d'activation (cinétique de transfert de charges)

Pour qu'une réaction électrochimique se déroule, les réactifs doivent franchir une barrière d'énergie appelée énergie d'activation, notée  $E_a$ . La polarisation d'activation peut être vue comme le potentiel supplémentaire nécessaire pour réduire la barrière d'énergie à une valeur

telle que la réaction d'électrode se passe à la vitesse souhaitée. La polarisation d'activation est un phénomène dépendant de la densité de courant par l'équation de Butler-Volmer :

$$i = i_o \times \left[ \exp\left(\alpha \times \frac{n \times F}{R \times T} \times \eta_{act}\right) - \exp\left(- (1 - \alpha) \times \frac{n \times F}{R \times T} \times \eta_{act}\right) \right] \quad (12)$$

où  $\alpha$  est le coefficient de transfert électronique,  $i^o$  la densité de courant d'échange à courant nul ( $A \cdot m^{-2}$ ) et  $i$  la densité de courant traversant la pile ( $A \cdot m^{-2}$ ). Expérimentalement, la détermination de la densité de courant d'échange est réalisée en extrapolant la courbe  $\ln i = f(\eta)$  à  $\eta_{act} = 0$ . Pour de grandes valeurs de  $I \eta_{act} > 100 \text{ mV}$  ( $\eta_{act}$  positive ou négative), ou, en d'autres termes, à faible densité de courant, les réactions électrochimiques sont réversibles ; le deuxième terme de l'équation (12) devient négligeable, ce qui conduit à l'équation (13). Ainsi, la polarisation d'activation peut s'écrire :

$$\eta_{act} = \frac{R \times T}{\alpha \times n \times F} \times \ln \frac{i}{i^o} \quad (13)$$

Cette polarisation est dominante à faible densité de courant et est principalement liée aux cinétiques des réactions électrochimiques (à l'anode ( $\eta_{act}$ )<sub>a</sub> et à la cathode ( $\eta_{act}$ )<sub>c</sub>), à l'activité catalytique des électrodes et au transfert de charges au niveau des points triples. La cinétique de la réaction d'oxydation du dihydrogène à l'anode est plus élevée que celle relative à la réduction du dioxygène dans le compartiment opposé, ce qui implique que les surtensions d'activation sont majoritairement liées aux transferts de charges se déroulant au sein de la cathode. Cette relation est applicable pour des réactions se déroulant dans les deux sens (en modes pile et électrolyseur). Dans le cas d'un fonctionnement en mode pile, il s'agira d'imposer un gradient de potentiel chimique alors que dans le cas d'un électrolyseur, un gradient de potentiel s'impose (dans les deux cas le système est « forcé »). L'équation peut être approchée par l'équation empirique de Tafel selon :

$$\eta_{act} = a \pm b \times \ln(i) \quad (14)$$

Les deux constantes a et b dépendent de la nature du matériau d'électrode, du type de réaction se déroulant à l'électrode et de la température. La constante b est la pente de la droite représentant graphiquement l'équation de Tafel.

### 3.3.2. Surtensions de résistance (pertes ohmiques)

Cette surtension est exprimée par la loi d'Ohm :

$$\eta_{\text{Ohm}} = i \times R_{\Omega} \quad (15)$$

où  $i$  est la densité de courant en  $\text{A m}^{-2}$ ,  $R_{\Omega}$  est la résistance spécifique en  $\Omega \text{ m}^{-2}$ . La surtension ohmique est causée par la résistance rencontrée lors du transport des ions à travers l'électrolyte, mais aussi des électrons à travers les électrodes. Elle provient également des résistances de contact entre les différents matériaux constituant la pile.

### 3.3.3. Surtensions de concentration (transport de masse)

Lorsque l'électrode est dans l'incapacité de maintenir la concentration initiale en réactifs, il apparaît un gradient de concentration au sein de son volume. La polarisation de concentration devient importante lorsque la demi-réaction électrochimique se déroulant à l'électrode est limitée par le phénomène de transport de masse des espèces chimiques, c'est à dire quand l'arrivée des réactifs et/ou le départ des produits par diffusion vers ou en provenance de l'électrode est lent. Ces surtensions de concentration s'expriment par l'équation suivante :

$$\eta_{\text{conc}} = \frac{R \times T}{n \times F} \times \ln \left( 1 - \frac{i}{i_{\text{xs}}} \right) \quad (16)$$

En conclusion sur les surtensions, pour les piles à combustible utilisant le couple dioxygène/dihydrogène, la réaction de réduction à la cathode est limitante tandis que l'électro-oxydation du dihydrogène à l'anode est une réaction rapide. Ainsi les pertes sont majoritairement liées aux surtensions d'activation du côté cathodique.

## 3.4. Avantages des piles de type SOFC

En raison de leur haute température de fonctionnement, les piles à combustible de type SOFC sont les plus prometteuses, comparées à leurs homologues opérant à plus basse température, car elles affichent un rendement global plus élevé (jusqu'à 70% en cogénération, rendement système inclus) [47] et sont moins sensibles aux impuretés présentes dans les gaz. Par ailleurs, ces dispositifs présentent de nombreux autres avantages, parmi lesquels :

- l'utilisation de céramiques qui limite les problèmes de corrosion,
- la faible émission de polluants, par exemple le CO<sub>2</sub> issu du reformage progressif du gaz naturel, utilisé comme combustible, pour produire du dihydrogène),
- la température de fonctionnement qui améliore les cinétiques des réactions électrochimiques et autorise le reformage interne (si  $T > 750^{\circ}\text{C}$ ) lorsque des hydrocarbures sont utilisées comme combustible.

### 3.5. Problématiques des piles de type SOFC

Cependant, les piles à combustible de type SOFC présentent plusieurs inconvénients :

- les interconnecteurs, composants sensibles du module élémentaire, sont situés dans des points chauds,
- le différentiel de dilatation thermique entre les matériaux en contact risque d'endommager la structure au cours des cycles chauffage/refroidissement,
- les coûts de production et de maintenance restent assez élevés,
- la durée de vie qui n'est que de quelques milliers d'heures actuellement (pour la viabilité économique, les piles doivent atteindre une durée de vie supérieure à 40 000 heures).

## 4. Voies d'amélioration des performances d'une pile de type SOFC

Ces températures élevées sont contraignantes pour les matériaux constitutifs de la cellule. Elles influent notamment sur :

- la stabilité mécanique, en raison des écarts entre les coefficients d'expansion thermique des matériaux en contact,

- la stabilité des matériaux sous atmosphères oxydantes et réductrices,
- la réactivité entre les différents matériaux, donnant lieu à la formation éventuelle de phases isolantes aux interfaces électrode/électrolyte,
- le coût des matériaux d'usage, plus spécifiquement les inter-connecteurs qui sont onéreux.

Par conséquent, la mise sur le marché des piles à combustible à oxydes solides est fortement retardée [48]. Pour pallier ces limitations, les recherches s'orientent vers une réduction de la température de fonctionnement (aux alentours de 600-750°C). Ceci permettrait d'élargir la gamme de choix des matériaux utilisables comme interconnecteurs, et de prolonger leur durée de vie.

#### 4.1. Etat actuel des recherches

Un abaissement de la température de fonctionnement d'une pile de type SOFC entraîne une diminution des propriétés électrochimiques des différents constituants de la pile. L'électrolyte se trouve être le composant le plus affecté par cette diminution de température en raison de la perte de mobilité des ions et des lacunes qui affecte fortement la conduction ionique. Etant activées thermiquement, les cinétiques des réactions se déroulant aux électrodes diminuent notablement, d'où une augmentation des surtensions correspondantes. Afin de compenser ces effets, il s'agit donc d'optimiser la géométrie et la microstructure des composants pour minimiser ces trois termes :  $R_{el}$ ,  $\eta_a$ ,  $|\eta_c|$ , ce qui revient à décaler la courbe de polarisation globale vers le haut et vers les plus fortes densités de courant.

Par conséquent, les études d'optimisation des performances d'une pile de type SOFC se focalisent sur les points suivants :

- à faible densité de courant, grâce à l'amélioration des propriétés électrocatalytiques des électrodes, et ce en jouant sur la microstructure (taille de grains, distribution et morphologie des pores, tortuosité, etc.) pour augmenter la densité de segments triples,
- sur l'étendue de la zone d'échanges la plus active (qui se situe à proximité de l'interface électrode/électrolyte) pour améliorer les cinétiques réactionnelles [49,50], ceci par

l'architecture de l'interface électrode/électrolyte en déployant une géométrie appropriée (carrée, ellipsoïdique, pyramidale) le long de l'interface,

- dans la zone des pertes ohmiques, par la diminution de l'épaisseur de l'électrolyte, et donc de sa résistance électrique, grâce au dépôt d'une couche « semi-épaisse » par une technique appropriée. Une épaisseur de 10 à 15  $\mu\text{m}$  conduit à des chutes ohmiques raisonnables pour une température de fonctionnement de l'ordre de 700°C [51,52]. Cependant, cette réduction d'épaisseur s'accompagne de verrous technologiques tels que l'étanchéité de l'électrolyte et la maîtrise des techniques d'élaboration,
- dans la zone de haute densité de courant, par l'intermédiaire de l'optimisation des différents paramètres microstructuraux des électrodes (forme, distribution en taille et tortuosité de la porosité), affectant essentiellement les surtensions de concentration [53-56]. L'optimisation de la microstructure des électrodes fait appel à des besoins antagonistes : des petites tailles de grains et de pores, pour une forte densité de TPB (propriétés électrocatalytiques), et de grands pores pour la circulation des gaz.

Nous nous sommes intéressés dans ce travail à l'optimisation de la microstructure de l'anode, afin de diminuer les surtensions d'activation et de concentration correspondantes, ainsi qu'à l'architecture de l'interface anode/électrolyte afin de diminuer les surtensions d'activation et de résistance.

#### 4.2. Objectifs des travaux de thèse

Ce travail a été financé par l'Ecole des Mines de Paris (Mines Paris-Tech), et fait intervenir des partenaires universitaires et industriels tels que : l'équipe Interfaces, Electrochimie, Energie (I2E) de l'Institut de Recherche (IRCP) de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris (Chimie ParisTech), spécialisé dans le dépôt atomique de couches ultra-minces (ALD pour Atomic Layer Deposition), et la société Fiaxell (SARL, Lausanne-Suisse) comme fournisseur de bancs de tests électrochimiques. Ce travail de thèse a pour objectif d'améliorer les performances électrochimiques d'une pile à combustible de type SOFC « standard » à anode support pour un fonctionnement à températures intermédiaires (600-750°C). Pour ce faire, trois approches ont été menées en parallèle, à savoir :

- l'optimisation de la composition chimique et de la microstructure, afin d'augmenter la densité de TPB et minimiser la surtension d'activation  $(\eta_{act})_a$  prépondérante à faible densité de courant,
- l'intégration et l'optimisation d'architectures aux interfaces électrode/électrolyte (contrôle géométrique mésoscopique) afin de minimiser les surtensions de résistance  $((\eta_{res})_a$  et  $(\eta_{res})_c$ ) et d'activation  $((\eta_{act})_a$  et  $(\eta_{act})_c$ ) de l'anode et de la cathode,
- la diminution de l'épaisseur de l'électrolyte YSZ pour limiter les chutes Ohmique et ainsi abaisser la surtension de résistance  $((\eta_{res})_e)$ ; des épaisseurs inférieures à 100 nm sont visées et accessibles grâce à l'ALD. L'utilisation d'un matériau de l'état de l'art permettra d'établir des comparaisons avec les données de la littérature.

Le couplage de ces trois démarches devrait permettre d'augmenter sensiblement les performances électrochimiques d'une pile de type SOFC, pour un fonctionnement à plus basse température. Les mesures électrochimiques par spectroscopie d'impédance complexe (chapitre IV) permettront d'étayer le cycle d'optimisation architectural et microstructural (chapitres II et IV) en s'appuyant sur les résultats issus de la modélisation numérique (chapitre III). Il s'agira également de profiter de cette étude pour approfondir le champ de connaissance et ainsi relier les caractéristiques géométriques des interfaces électrode/électrolyte aux propriétés électriques et électrochimiques d'une pile fonctionnant à température intermédiaire, et ce en s'appuyant sur la modélisation électrochimique.

## 5. Références bibliographiques

- [1] [www.mhi-global.com/discover/earth/issue/history/history.html](http://www.mhi-global.com/discover/earth/issue/history/history.html)
- [2] [www.cleantechinvestor.com/portal/fuel-cells/6455-fuel-cell history.html](http://www.cleantechinvestor.com/portal/fuel-cells/6455-fuel-cell%20history.html)
- [3] [www.theamericanenergynews.com/energy-news/50-years-of-fuel-cells-started-with nasas- gemini-5](http://www.theamericanenergynews.com/energy-news/50-years-of-fuel-cells-started-with-nasas-gemini-5)
- [4] Grove W. On voltaic series and the combination of gases by platinum, The London and Edinburgh Philosophical Magazine and Journal of Science. 14<sup>e</sup> éd. **1839**; 127-130
- [5] Singhal S, Kendall K. High temperature solid oxide fuel cells: Fundamentals, design and applications. Elsevier. Oxford, UK. **2003**
- [6] Batista R, Mucillo E.N. Densification and grain growth of 8YSZ containing NiO. Ceramics International. **2011**; 1047-1053
- [7] Fergus J, Hui R, Li X, Wilkinson D, Zhang J. Solid oxide fuel cells : materials properties and performance. CRC press, **2009**; 295

- [8] Howard C, Kisi E, Roberts R, Hill R. Neutron diffraction studies of phase transformations between tetragonal and orthorhombic zirconia in magnesia-partially-stabilized zirconia. *J. Am. Ceram. Soc.* 73. **1990**; 2828-2833
- [9] Ohnuki M, Fujimoto K, Ito S. *Solid State Ionics*. **2006**; 1729-1732
- [10] Laguna-Bercero M, Larrea A, Pena J, Merino R, Orera V. Structured porous Ni-and Co-YSZ cermets fabricated from directionally solidified eutectic composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 25. **2005**; 1455-1462
- [11] Benyoucef A, Klein D, Coddet C, Benyoucef B. Development and characterisation of (Ni, Cu, Co)-YSZ and Cu-Co-YSZ cermets anode materials for SOFC application. *Surface and coating technology* 202. **2008**; 2202-2207
- [12] Jiang S, Chan S. A review of anode materials development in solid oxide fuel cells. *Journal of materials science* 39. **2004**; 4405-4439
- [13] Fagg D, Frade J, Mogensen M, Irvine J.T. Effects of firing schedule on solubility limits and transport properties of  $ZrO_2-TiO_2-Y_2O_3$  fluorites, *Journal of Solid State Chemistry* (180). **2007**; 2371-2376
- [14] Dees D, Claar T, Easler T, Fee D, Mrazek F. Conductivity of porous Ni/ $ZrO_2-Y_2O_3$  cermets. *J. Electrochem. Soc.* **1987**; 2141-2146
- [15] Wincewicz K, Cooper J. Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives. *Journal of Power sources*. **2005**; 280-296
- [16] Reyniera T, Martina C, Bouvard D, Carry C, Lancournet R. Numerical and experimental analysis of the effect of pore formers on the processing and properties of solid oxide fuel cell electrode, *Journal of the European Ceramic Society* 35. **2015**; 2523-2530
- [17] Mukhopadhyay M, Mudkhopadhyay J, Das Sharma A, Basu R.N. Effect of anode configuration on electrical properties and cell polarization in planar anode supported SOFC. *Solid State Ionics* 233. **2013**; 20-31
- [18] Zhu W, Deevi S. A review on the status of anode materials for solid oxide fuel cells. *Materials Science and Engineering A362*. **2003**; 228-239
- [19] Faes A, Hessler-Wyser A, Zryd A, Van Herle J. A review of redox cycling of solid oxide fuel cells anode. *Membranes* 2. **2012**; 585-664
- [20] Simwonis D, Tietz F, Stöver D. Nickel coarsening in annealed Ni/8YSZ anode substrates for solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics* 132. **2000**; 241-251

- [21] Ebrahim R, Yeleuov M, Issova A, Tokmoldin S, Ignatiev A. Triple-phase boundary and power density enhancement in thin solid oxide fuel cells by controlled etching of the nickel anode. *Nanoscale Research Letters*. **2014**; 286
- [22] Kawada T, Sakai N, Yokokawa H, Dokiya M, Mon M, Iwata T. Characteristics of slurry coated nickel zirconia cermet anodes for solid oxide fuel cells. *J. Electrochem. Soc.* 137(10). **1990**; 3042-3047
- [23] Lee C, Lee H, Oh S. Microstructure and anodic properties of Ni/YSZ cermets in solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics* 98(1-2). **1997**; 39-48
- [24] Van Brekel FP, Van Heuveln F, Hujismans JP. Characterization of solid oxide fuel cell electrodes by impedance spectroscopy and i-v characteristics. *Solid State Ionics* 72 (part2). **1994**; 240-247
- [25] Prakash B.S, Kumar S.S, Aruna S. Properties and development of Ni/YSZ as an anode material in solid oxide fuel cell: Review *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 36. **2014**; 149-79
- [26] Kim W.H, Song H, Moon J, Lee H.W. Intermediate temperature solid oxide fuel cell using (La,Sr)(Co,Fe)O<sub>3</sub>-based cathodes. *Solid State Ionics* 177. **2006**; 3211-3216
- [27] Minh N, Takahashi T. *Science and technology of ceramic fuel cells*. Elsevier Science B.V. **1995**; ISBN: 97804444895684
- [28] Molenda J, Swierczek K, Zajac W. Functional materials for the IT-SOFC. *Journal of Power Sources* 173. **2007**; 657-670
- [29] Holzer L, Münch B, Iwanschitz B, Cantoni M, Hocker Th, Graule Th, Quantitative relationships between composition, particle size, triple phase boundary length and surface area in nickel-cermet anodes for Solid Oxide Fuel Cells, *Journal of Power Sources* 196. **2011**; 7076-7089
- [30] Morel B, Roberge R, Savoie S, Napporn T, Meunier M. Catalytic activity and performance of LSM cathode materials in single chamber SOFC. *Applied Catalysis A: General* 323. **2007**; 181-187
- [31] Backhaus-Ricoult M. Interface chemistry in LSM-YSZ composite SOFC cathodes. *Solid state ionics* 177. **2006**; 2195-2200
- [32] Sakaki Y, Takeda Y, Kato A, Imanishi N, Yamamoto O, Hattori M, et al. Ln<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (Ln = Pr, Nd, Sm and Gd) as the cathode material for solid oxide fuel cells. *Solid state ionics* 118. **1999**; 187-194
- [33] Kostogloudis G, Tsiniarakis G, Ftikos C. Chemical reactivity of perovskite oxide SOFC cathode and yttria stabilized zirconia. *Solid State Ionics*, 135. **2000**; 529-535

- [34] Brant M, Matencio T, Dessemond L, Domingues R. Electrical degradation of porous and dense LSM/YSZ interface. *Solid State Ionics* 177 (9-10). **2006**; 915-921
- [35] Mitterdorfer A, Glauckler L.  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  formation and oxygen reduction kinetics of the  $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{Mn}_y\text{O}_3$ ,  $\text{O}_2(\text{g})|\text{YSZ}$  system. *Solid State Ionics* 111 (3-4). **1998**; 185-218
- [36] Steele B. Materials for IT-SOFC stacks 35 years R&D: the inevitability of gradualness. *Solid State Ionics* 134. **2000**; 3-20
- [37] Nielson J, Torben J. Impedance of porous IT-SOFC LSCF: CGO composite cathodes. *Electrochimica Acta* 56. **2011**; 7963-7974
- [38] Ko Hyun J, Myung J, Lee J.H, Hyun S.H, Chung J.S. Synthesis and evaluation of LSCF-YSZ-GDC dual composite SOFC cathodes for high performance and durability. *Journal of Hydrogen energy*. **2012**; 1-8
- [39] Mauvy F, Lalanne C, Fourcade S, Bassat J.M, Grenier J.C. Impedance spectroscopy study of  $\text{Nd}_2\text{NiO}_4$ , LSM and platinum electrodes by micro-contact technique. *Journal of European Ceramic Society, Elsevier*. **2007**; 3731-3734
- [40] Lalanne C, Mauvy F, Siebert E, Fontaine M., Bassat J.M, Ansart F, et al. Intermediate temperature SOFC single cell test using  $\text{Nd}_{1.95}\text{NiO}_{4+\delta}$  as cathode. *Journal of the European Ceramic Society, Elsevier*. **2007**; 4195-4198
- [41] Zhang X, Robertson M, Yick S, Deces-Petit C, Styles E, Qu W, et al.  $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3 + \text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$  composite cathode for cermet supported thin  $\text{Sm}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{1.9}$  electrolyte SOFC operating below  $600^\circ\text{C}$ . *J.Power Sources* 160. **2006**; 1211-6
- [42] Lv H, Wu Y, Huang B, Zhao B, Hu K. Structure and electrochemical properties of  $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$  cathodes for solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics* 177. **2006**; 901-906
- [43] Zhou W, Ran R, Shao Z. Progress in understanding and development of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ -based cathodes for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells: A review. *J. of Power Sources* 192. **2009**; 231-246
- [44] Li S, Lue Z, Huang X, Wei B, Su W. Thermal, electrical, and electrochemical properties of Lanthanum-doped  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ . *J. Phys. Chem. Solids* 68. **2007**; 1707-12
- [45] Han F, Semerad R, Constantin G, Dessemond L, Costa R. Beyond the 3rd generation of planar SOFC: development of metal foam supported cells with thin film electrolyte. *ECS Trans.* 68(1). **2015**; 1889-1896
- [46] Ilhan Z. Electrical and electrochemical characterization of vacuum plasma sprayed functional layers in solid oxide fuel cells. **2005**
- [47] William M, Strakey J, Surdoval W, Wilson L. Solid oxide fuel cell technology