



Etude des propriétés d'oxydo-réduction de LSCF par spectroscopie d'impédance électrochimique et voltammétrie cyclique

Vladyslav Tezyk

► To cite this version:

Vladyslav Tezyk. Etude des propriétés d'oxydo-réduction de LSCF par spectroscopie d'impédance électrochimique et voltammétrie cyclique. Génie des procédés. Université Grenoble Alpes, 2019. Français. NNT : 2019GREAI005 . tel-02148206

HAL Id: tel-02148206

<https://theses.hal.science/tel-02148206>

Submitted on 5 Jun 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE LA COMMUNAUTÉ UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

Spécialité : 2MGE : Matériaux, Mécanique, Génie civil,
Electrochimie

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Vladyslav TEZYK

Thèse dirigée par **Cécile ROSSIGNOL**, Maître de Conférences,
UGA
et codirigée par **Nicolas SERGENT**, Maître de Conférences,
Grenoble INP

préparée au sein du **Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-
chimie des Matériaux et des Interfaces**,
dans l'**École Doctorale I-MEP2 - Ingénierie - Matériaux,
Mécanique, Environnement, Energétique, Procédés,
Production**

**Étude des propriétés d'oxydo-réduction de
LSCF par spectroscopie d'impédance
électrochimique et voltammétrie cyclique**

**Study of oxido-reduction properties of LSCF
by impedance spectroscopy and cyclic
voltammetry**

Thèse soutenue publiquement le **15 janvier 2019**,
devant le jury composé de :

Monsieur François GAILLARD

DIRECTEUR DE RECHERCHE, CNRS VILLEURBANNE, Président

Monsieur Fabrice Mauvy

PROFESSEUR, UNIVERSITE DE BORDEAUX, Rapporteur

Monsieur Philippe VERNOUX

DIRECTEUR DE RECHERCHE, CNRS VILLEURBANNE, Rapporteur

Monsieur Laurent DESSEMOND

PROFESSEUR, UNIVERSITE GRENOBLE ALPES, Examineur

Madame Cécile ROSSIGNOL

MAITRE DE CONFERENCES, UNIVERSITE GRENOBLE ALPES,
Directeur de thèse

Monsieur Nicolas SERGENT

MAITRE DE CONFERENCES, GRENOBLE INP, Co-directeur de thèse

Madame Elisabeth SIEBERT

DIRECTEUR DE RECHERCHE, CNRS, Invité



A ma Olha,

A ma famille,

A mes amis.

Remerciements

Ces travaux de recherche ont été menés au Laboratoire d'Electrochimie et de Physicochimie des Matériaux et des Interfaces à Grenoble au sein de l'équipe « Matériaux Interfaces Electrochimie ». Merci à Prof. Jean Claude Leprêtre et Fannie Alloin de m'avoir accueilli dans le laboratoire et dans l'équipe.

Je tiens à remercier chaleureusement ma directrice de thèse Cécile Rossignol et mon co-directeur Nicolas Sergent pour m'avoir fait confiance dès le premier, pour avoir mis à mon profit ses connaissances scientifiques mais aussi ses qualités humaines qui m'ont permis de mener à bien mon travail durant ces trois années. Je souhaite souligner également l'encadrement de très grande qualité et leur exprime toute ma reconnaissance et gratitude.

Je remercie Fabrice Mauvy, Professeur à l'Université de Bordeaux, et Philippe Vernoux, Directeur de Recherche au CNRS (IRCELYON), pour leur implication en tant que rapporteurs de ce mémoire. Je remercie également François Gaillard, Directeur de Recherche au CNRS (IRCELYON), et Laurent Dessemond, Professeur à Université de Grenoble Alpes, pour avoir jugé mon travail en tant qu'examineurs.

J'adresse un remerciement particulier à Mme Elisabeth Siebert, qui a énormément contribué dans ce travail grâce à son expertise dans le domaine d'électrochimie des solides. Merci pour les heures passées à me former dès le début de ma thèse, pour sa patience et gentillesse.

Je tiens à remercier Jérôme Laurencin (CEA-LITEN) pour une grande contribution dans mon travail surtout en reconstruction 3D et en simulation des voltammogrammes cycliques.

Je souhaite aussi remercier : César M. Steil et Etienne Omnes-Sabardak (la préparation des échantillons sur la plateforme M2E), Frédéric Charlot, Rachel Martin et Joelle Calabro (observations MEB, FIB-MEB), Thierry Encinas et Coindeau Stéphane (étude structurale par DRX), Vincent Martin (mesures BET), Noël Rosman, Claude Roux, Thierry Pagnier (d'avoir accepté d'être mon directeur de thèse tout au début), Frédéric Maillard, Said Obbade, Abdelkader Hammou et Elisabeth Djurado pour leur implication d'un point de vue technique et/ou scientifique dans ce travail. Je remercie bien sûr tous les membres du laboratoire LEPMI qui m'ont accueilli pendant la thèse.

Je remercie l'ensemble du personnel administratif Claire Girardi, Claire Benoit, Yasmine Bouhadjar et Corinne Meunier pour leurs aides.

Merci à tous les non-permanents du LEPMI qui ont contribué à la bonne ambiance de notre laboratoire. Merci à mes collègues de bureau Hana, Ozden, Philippe ; Rakesh, Tika, Tristan, Mathieu, Juan, Federico et Hamza et notre équipe du football au laboratoire pour les moments inoubliables et la bonne humeur. Merci également aux stagiaires Cédric et Nadim.

Je n'oublierais pas de remercier mes amis universitaires de Kiev mais aussi du Mans et de Grenoble : Roma et Alina Hulian, Valentina, Liza, Bohdan, Roman, Marine, Rémi, Mohcine et Valérie, Dorjan, Igor qui m'ont accompagné pendant mon parcours universitaire, m'ont soutenu durant tous ces années, et à qui j'exprime ma gratitude pour les moments mémorisés pour toute ma vie. Merci à tous !

Merci à mon petit frère Anton !

Je ne pourrais terminer sans remercier ma épouse Olha qui m'a toujours soutenue et fait confiance, ainsi que ma chère famille ukrainienne-française. Sans eux, je n'aurais pas été ce que je suis aujourd'hui. Merci pour ce soutien sans faille !

MERCI A TOUS !!!

Résumé

Parmi tous les matériaux oxydes de type pérovskite (ABO_3), les ferro-cobaltites de terre rares (LSCF) ont suscité beaucoup d'intérêt en raison de leur conductivité mixte ionique et électronique (MIEC) et de leur forte activité catalytique. L'objectif de cette étude fondamentale est de comprendre l'influence de la microstructure, de la composition de LSCF et de la pression partielle d'oxygène sur l'allure des voltammogrammes et sur la variation de la résistance en série, R_s , en fonction de la polarisation. Ainsi, les propriétés redox de LSCF déposé sur CGO ont été étudiées par voltammétrie cyclique et par des mesures d'impédance sous courant continu dans la gamme de température de 300 à 700 °C et sous une pression partielle d'oxygène égale à 0,21 et $1,8 \cdot 10^{-4}$ atm. Nous avons tout d'abord démontré les effets importants de la microstructure sur l'allure des voltammogrammes de l'électrode LSCF/CGO. Dans le cas d'une couche dense, les voltammogrammes expérimentaux présentent des pics cathodiques et anodiques symétriques caractéristiques d'un composé d'intercalation et R_s augmente avec la polarisation cathodique. Pour une couche poreuse sous air, les voltammogrammes sont identiques à la courbe de polarisation et R_s ne varie pas. Puis, nous avons montré que la pression partielle d'oxygène influe également fortement sur la réponse voltammétrique du matériau poreux avec apparition des pics cathodiques et anodiques. La nature des pics et leur attribution au changement de concentration en lacunes dans LSCF ont été confirmées par un travail de simulation des voltammogrammes en fonction de paramètres microstructuraux et de la pression partielle d'oxygène. Enfin, l'étude de cinq compositions de LSCF de microstructure poreuse a montré sous faible $p(\text{O}_2)$ que les voltammogrammes cycliques sont plus complexes pour les composés LSCF riches en cobalt que pour les riches en fer.

Mots clés :

LSCF, pérovskite, SOFC, voltammétrie cyclique, spectroscopie d'impédance électrochimique.

Abstract

Study of oxido-reduction properties of LSCF by impedance spectroscopy and cyclic voltammetry

Among perovskite-type oxide materials (ABO_3), rare earth doped cobalt ferrites (LSCFs) aroused a lot of interest because of their mixed ionic and electronic conductivity (MIEC) and their high catalytic activity. The objective of this fundamental study was to understand the influence of the microstructure, the LSCF composition and the oxygen partial pressure on the voltammogram shape and on the variation of the series resistance, R_s , as a function of continuous polarization. Thus, the redox properties of LSCF deposited on CGO were studied by cyclic voltammetry and by DC impedance measurements in the temperature range of 300-700 °C and under oxygen partial pressure equal to 0.21 and 1.8×10^{-4} atm. First, we demonstrated the significant effects of the microstructure on the voltammogram shape of the LSCF / CGO electrode. In the case of a dense layer, the voltammograms exhibit symmetrical cathodic and anodic peaks characteristic of an intercalation compound and R_s increases with cathodic polarization. For a porous layer in air, the voltammograms are identical to the polarization curve and R_s do not vary. Then, we have shown that the oxygen partial pressure strongly influences the voltammetric response of the porous material with appearance of cathodic and anodic peaks. The nature of the peaks and their attribution to the change of concentration in vacancies in LSCF were confirmed by a study of simulation of the voltammograms according to microstructural parameters and the oxygen partial pressure. Finally, the study of five LSCF compositions with porous microstructure showed under low $p(\text{O}_2)$ that cyclic voltammograms are more complex for cobalt-rich LSCF compounds than for iron-rich ones.

Keywords :

LSCF, perovskite, SOFC, cyclic voltammetry, impedance spectroscopy.

Table des matières

Introduction générale	17
Chapitre I : Étude bibliographique.....	21
1.1 Applications de LSCF	23
1.1.1 Catalyse.....	23
1.1.2 Membranes à oxygène	24
1.1.3 SOFC/SOEC	26
1.2 Structure et transition de phase.....	28
1.3 Mécanisme d'oxydation/réduction.....	32
1.4 Etude des propriétés redox	34
1.4.1 Par réduction sous atmosphère contrôlée	34
1.4.2 Par réduction en température programmée	37
1.4.3 Par voltammétrie cyclique.....	38
1.5 Lois théoriques et paramètres extraits des voltammétries cycliques.....	40
Références	43
Chapitre II : Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisation	51
2.1 Méthode de préparation des échantillons.....	53
2.1.1 Synthèse des poudres.....	53
2.1.2 Préparation des substrats.....	53
2.1.3 Elaboration des électrodes LSCF	54
2.1.3.1 Couche poreuse.....	54
2.1.3.2 Couche « dense » et colonnaire	55
2.2. Techniques de caractérisation physico-chimique.....	55
2.2.1. Diffraction des Rayons X.....	55
2.2.2. Microscopie Électronique à Balayage	55
2.2.3. MEB-FIB	56
2.2.3.1 Principe de fonctionnement et configuration.....	56
2.2.3.2 Traitement d'image et analyse.....	57
2.2.3. Techniques électrochimiques	57
2.2.3.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique	58
2.2.3.2. Voltammétrie cyclique	60
Références	61

Chapitre III : Effet de la microstructure sur la voltammétrie cyclique de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-6}$ déposé sur CGO	63
3.1 Étude de l'échantillon dense	65
3.1.1 Microstructure	65
3.1.2 Spectres d'impédance	66
3.1.2.1 Résultats à l'OCV	66
3.1.2.2 Impédance vs polarisation	68
3.1.3 Courbes de polarisation	70
3.1.4 Courbes de voltammétrie cyclique	71
3.1.4.1 Allure typique	71
3.1.4.2 Effet de la vitesse de balayage sur les voltammogrammes (couche mince dense)	72
3.2 Echantillon poreux	77
3.2.1 Microstructure	77
3.2.2 Spectres d'impédance	78
3.2.2.1 Etude à l'OCV	78
3.2.2.2 Etude en fonction du potentiel	80
3.2.3 Courbe de polarisation	84
3.2.3.1 Effet de la température	84
3.2.3.2 Effet de la pression partielle d'oxygène	85
3.2.4 Voltammétrie cyclique	86
3.2.4.1 Allure typique sous air	86
3.2.4.2 Allure typique sous argon ($p(\text{O}_2) = 1,8 \cdot 10^{-4}$ atm)	87
3.2.4.3 Effet de la température	88
3.2.4.4 Effet de la vitesse de balayage sur les voltammogrammes	89
3.2.5 Spectre d'impédance à l'OCV après les tests	90
3.2.6 Analyse DRX après tests de polarisation	91
3.3 Résultats de simulations	92
3.3.1 Ajustement des paramètres	92
3.3.2 Spectre d'impédance à l'OCV de l'électrode poreuse de « référence »	96
3.3.3 Voltammogrammes cycliques d'électrode poreuse de « référence »	97
3.3.4 Influence des paramètres microstructuraux	97
3.3.5 Effet de la pression partielle d'oxygène sur l'allure du voltammogramme du film poreux de « référence »	102
3.4 Discussion	104
3.4.1 Attribution des pics	104
3.4.2 Dépendance de la microstructure	105

3.4.2.1 $a_{\text{LSCF/gaz}}$ élevée.....	106
3.4.2.2 $a_{\text{LSCF/gaz}}$ faible.....	106
3.4.2.3 $a_{\text{LSCF/gaz}}$ intermédiaire	107
3.4.3 Effet de la pression partielle d'oxygène.....	110
3.4.4 Limitations de la voltammétrie cyclique.....	111
3.5 Conclusion	111
Références	113
Chapitre IV : Effet de la composition de LSCF déposé sur CGO sur la voltammétrie cyclique.....	119
4.1 Caractérisations structurale et morphologique des poudres.....	121
4.1.1 Analyse élémentaire par ICP-AES	121
4.1.2 Diffraction de Rayons X	122
4.1.3 Morphologie de poudres (Surface spécifique et MEB)	124
4.2 Effet de la composition sur la réponse électrochimique.....	127
4.2.1 Etude électrochimique sous $p(\text{O}_2) = 0,21 \text{ atm.}$	129
4.2.1.1 Spectres d'impédance	129
4.2.1.2 Courbes de polarisation	133
4.2.1.3 Voltammétrie	134
4.2.2 Etude électrochimique sous $p(\text{O}_2) = 1,8.10^{-4} \text{ atm.}$	135
4.2.2.1 Spectres d'impédance	135
4.2.2.2 Courbe de polarisation.....	137
4.2.2.3 Voltammétrie	138
4.3 Analyse <i>post-mortem</i>.....	144
4.4 Conclusion	145
Références	147
Conclusion et perspectives.....	151
Annexe A.....	157
Annexe B.....	159
Liste des abréviations et symboles	191

Introduction générale

Parmi tous les matériaux oxydes de type pérovskite (ABO_3), les ferro-cobaltites de terre rares ($\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ LSCF) ont suscité beaucoup d'intérêt en raison de leur conductivité mixte ionique et électronique (MIEC) et de leur forte activité catalytique. La structure cristalline et la concentration en lacunes d'oxygène sont deux paramètres déterminants pour le transport ionique et électronique, la cinétique de surface et les propriétés mécaniques et catalytiques de ces matériaux. Par ailleurs, LSCF n'est pas stable sous atmosphère réductrice. Une transition de la phase réversible de la forme pérovskite ABO_3 vers la forme brownmillérite $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5$ a en effet été observée en fonction de la composition de LSCF et de la pression partielle d'oxygène entre 300 et 600 °C. On peut alors se demander ce qu'il se passe aux températures de fonctionnement des piles à combustible et surtout sous polarisation si l'on considère que travailler sous polarisation équivaut localement à une certaine pression partielle en O_2 .

Ce travail s'inscrit dans le cadre du projet ESTAL (Etude de la **ST**abilité de LSCF) financé par l'Université Grenoble Alpes. L'objectif principal est d'étudier la stabilité de LSCF en fonction de la température et de la pression partielle d'oxygène et sous polarisation. Les travaux de cette thèse se sont concentrés sur l'étude du comportement électrochimique par impédance électrochimique et voltammétrie cyclique d'abord en fonction de la microstructure à deux différentes pressions partielles d'oxygène pour une composition choisie et ensuite en fonction de la composition en faisant varier les taux de cobalt et fer.

Le mémoire s'articule autour de quatre chapitres :

Le Chapitre I présente une synthèse bibliographique des différents aspects abordés au cours de ce travail. Les applications de LSCF dans les domaines de la catalyse, des membranes à oxygène et des piles à combustible à oxyde solide (SOFCs) sont discutées dans un premier temps. La connaissance des mécanismes réactionnels ainsi que les propriétés redox de LSCF étant essentielles, plusieurs facteurs intervenant sur sa réponse électrochimique seront discutés dans un second temps. Enfin, les lois théoriques utilisées et appliquées pour la discussion des résultats obtenus au cours de la thèse seront présentées.

Le Chapitre II est d'abord consacré à la description de la méthode d'élaboration des échantillons, puis aux différentes méthodes de caractérisation physico-chimique. Les techniques électrochimiques utilisées pour étudier les propriétés redox du matériau feront l'objet d'une description détaillée dans la dernière partie de ce chapitre.

Les deux chapitres suivants sont consacrés au comportement électrochimique du matériau en fonction de la microstructure, de la composition et de la pression partielle d'oxygène.

Ainsi, le Chapitre III regroupe l'ensemble des résultats obtenus pour un matériau de composition $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ pour lequel deux microstructures différentes ont été réalisées. L'objectif sera de montrer l'influence de la microstructure sur l'allure des voltammogrammes cycliques et sur la variation de la résistance en série en fonction du potentiel appliqué pour une meilleure connaissance du comportement électrochimique de ce matériau. Les résultats serviront aussi de référence pour la discussion dans le Chapitre IV. A notre connaissance, aucune étude par voltammétrie cyclique concernant l'effet de la microstructure n'a été reportée dans la littérature. Dans les deux premières parties, les mesures électrochimiques (spectres d'impédance électrochimique, courbes de polarisation et voltammogrammes cycliques) seront présentées pour les deux types d'électrodes (dense et poreuse). Dans une troisième partie, les résultats de simulation des voltammogrammes cycliques obtenus à l'aide de modèle développé au CEA seront détaillés afin de confirmer les résultats expérimentaux et mieux comprendre les effets de la microstructure et de la pression partielle. Dans une dernière partie, une discussion sera développée afin d'attribuer, expliquer et interpréter les différents phénomènes observés et de conclure sur les effets de la microstructure et de la pression partielle d'oxygène.

Le Chapitre IV regroupe les résultats des mesures électrochimiques réalisées pour cinq compositions de LSCF dont seul le taux de cobalt et fer varie. La première partie du chapitre sera consacrée aux caractérisations structurales et microstructurales des poudres synthétisées et des couches de LSCF sérigraphiées sur CGO. Dans la seconde partie, les résultats des mesures électrochimiques réalisées dans les mêmes conditions que dans le Chapitre III, seront présentées pour ces cinq compositions. Les résultats de voltammétrie cyclique seront discutés en terme de changement de stœchiométrie et de décomposition réversible/irréversible de LSCF selon la composition.

Enfin, les conclusions générales permettront de faire une synthèse de tous les résultats importants obtenus au cours de ce travail et les perspectives de ce travail seront détaillées.

Chapitre I :
Étude bibliographique

Parmi tous les matériaux oxydes de type pérovskite (ABO_3), les composés $(La,Sr)(Co,Fe)O_3$ (LSCF) ont suscité beaucoup d'intérêt en raison de leur conductivité mixte ionique et électronique (MIEC) et de leur forte activité catalytique.

La structure cristalline et la concentration de lacunes d'oxygène sont deux paramètres déterminants pour le transport ionique et électronique, la cinétique de surface et les propriétés mécaniques et catalytiques de ces matériaux. La mobilité des ions oxygène se produit par sauts aléatoires des lacunes d'oxygène dans la structure anionique des matériaux. Dans les oxydes de type pérovskite, les lacunes d'oxygène apparaissent généralement en dopant le site A normalement trivalent (La) avec des cations divalents (Sr). La teneur en Sr est donc compensée à la fois ioniquement, par formation de lacunes en oxygène, et électroniquement, par changement de valence des ions B. La conductivité électronique de type p se produit via un mécanisme de saut de petits polarons [1–4], associé à l'état tétravalent des cations de fer ou de cobalt. Les caractéristiques de LSCF sont donc (i) l'état de valence mixte des métaux de transition 3d sur les sites B, ce qui entraîne une conductivité électronique élevée, (ii) une non-stœchiométrie élevée en oxygène liée au taux de diffusivité important des ions oxyde et, (iii) la formation de solutions solides avec une large plage de miscibilité.

Ces matériaux ont été étudiés pour plusieurs applications notamment comme catalyseurs, membranes de perméation de l'oxygène, électrodes dans les piles à combustible à oxyde solide (SOFC) ou électrolyseur à oxyde solide (SOEC). Dans un premier temps, une description des principales applications de LSCF sera présentée. Ensuite, la structure de LSCF ainsi que les transitions de phase seront discutées. Puis, le mécanisme d'oxydation/réduction de LSCF sera décrit. Enfin, quelques études permettront de démontrer les propriétés redox du matériau.

1.1 Applications de LSCF

1.1.1 Catalyse

Au cours des dernières décennies, la protection de l'environnement a suscité un intérêt croissant en raison de l'émission de différents polluants dans l'atmosphère. Les émissions de composés organiques volatils (COVs) ont fait l'objet d'une attention particulière car elles ont été établies comme la cause de nombreux graves problèmes environnementaux. Certains COVs sont directement inconfortables voire nocifs (nerveusement paralysants, cancérogènes, etc.) et d'autres sont impliqués dans la formation du smog photochimique, des pluies acides, de l'effet de serre ou de la dégradation de la couche d'ozone stratosphérique. Les procédés de

combustion catalytique sont reconnus comme un moyen pratique de prévenir les émissions de COVs [5,6].

Les oxydes de type pérovskite présentent des activités catalytiques importantes dans de nombreux domaines, notamment l'oxydation totale des COVs [7] faisant d'eux des substituants potentiels des métaux nobles très actifs mais plus chers et moins stables thermiquement. Certaines pérovskites ont récemment été présentées comme des matériaux prometteurs, notamment LaCoO_3 partiellement substitué par le strontium ou le fer. $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ a montré une activité améliorée pour l'oxydation totale du propanol, cyclohexane et toluène [8], $\text{LaCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ pour la combustion du n-hexane [9], par rapport à l'activité de LaCoO_3 non substitué pour ces réactions. Jusqu'à présent, il existe peu de données bibliographiques concernant les propriétés catalytiques de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$. Il a cependant été révélé comme un bon catalyseur pour la combustion du méthane [10] et du toluène [11] ou pour la décomposition du méthanol [12]. En particulier, il a été montré que $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_3$ est un catalyseur actif avec une stabilité prometteuse pour l'oxydation totale des alcanes $\text{C}_3\text{-C}_4$ et de l'éthanol [6].

1.1.2 Membranes à oxygène

Les membranes céramiques à conduction mixte (MIEC) ont suscité beaucoup d'intérêt dans les domaines académiques ou industriels. La production de l'oxygène par séparation d'air a une grande importance dans les processus environnementaux et industriels. Par exemple, si l'oxygène est utilisé au lieu de l'air dans les centrales électriques, le gaz résiduaire produit lors de processus de combustion est le dioxyde de carbone qui peut être facilement récupéré au lieu d'être libéré dans l'environnement. L'utilisation de l'oxygène pur comme oxydant dans l'industrie chimique pourrait également diminuer significativement le coût pour la séparation de l'azote et de produits résiduels. Actuellement, l'oxygène est généralement produit par distillation cryogénique ou par adsorption à vide alterné (Vacuum Swing Adsorption, VSA). Ces méthodes sont très coûteuses et nécessitent beaucoup d'énergie. L'alternative est l'utilisation de membranes céramiques.

En un peu plus de 30 ans, les chercheurs se sont concentrés sur les membranes denses avec la conduction mixte ionique-électronique [13–17]. Les matériaux pour les membranes les plus largement étudiés sont les céramiques avec une structure de type pérovskite de cobaltite de lanthane [18–20]. Teraoka *et al.* [13] ont démontré que les membranes céramiques à base de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ présentent un flux de perméabilité à l'oxygène très élevé à hautes températures. Xu et Thomson [21] ont développé un modèle permettant de corrélérer le flux de

perméabilité à des valeurs mesurées expérimentalement. Ainsi, une série de mesures de flux d'oxygène a été réalisée pour $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ (composition la plus étudiée et la plus performante en terme de stabilité et de perméabilité [16]) en fonction de la température et de la pression partielle d'oxygène. Ils ont conclu que la perméabilité de l'oxygène à faible température (750 °C) est limitée par la vitesse de recombinaison des ions oxygène alors qu'elle est contrôlée majoritairement par la diffusion dans le bulk à hautes températures (950 °C). Le transfert d'ions oxygène varie entre 10^{-5} et $10^{-3} \text{ cm.s}^{-1}$ selon la température et l'atmosphère et l'énergie d'activation pour le transport ionique est de 64 à 125 kJ.mol^{-1} . En effet, dans les réacteurs à membrane, dans lesquels la membrane est exposée à l'air ou au méthane, la différence dans les flux de perméabilité de l'oxygène signalés par différents groupes de recherche peut être de deux ordres de grandeur, même pour les membranes avec une composition identique ou similaire [18,19,22–25].

Actuellement, la recherche est plutôt concentrée sur l'architecture (structure) et le mode de fabrication des membranes. Par exemple, les membranes sous forme de disque ont été largement utilisées en raison de leur fabrication aisée. Cependant, les membranes de cette géométrie possèdent un faible rapport surface/volume ce qui le rend inenvisageables pour la production à grande échelle. Les membranes tubulaires ont une surface spécifique beaucoup plus grande par rapport aux membranes disques, mais leurs couches de séparation denses et épaisses contribuent à augmenter la résistance de diffusion dans le bulk. Ainsi, la configuration la plus avancée en terme de vitesse de perméabilité est la fibre creuse [26–31]. Les derniers travaux montrent comment améliorer la stabilité mécanique de cette architecture qui est le problème majeur. Par exemple, cela peut être fait en utilisant le liant catalytique pérovskite [32] (fabrication compliquée et coûteuse) ou en fabricant des membranes capillaires multi-canaux [17,33] (Figure I - 1).

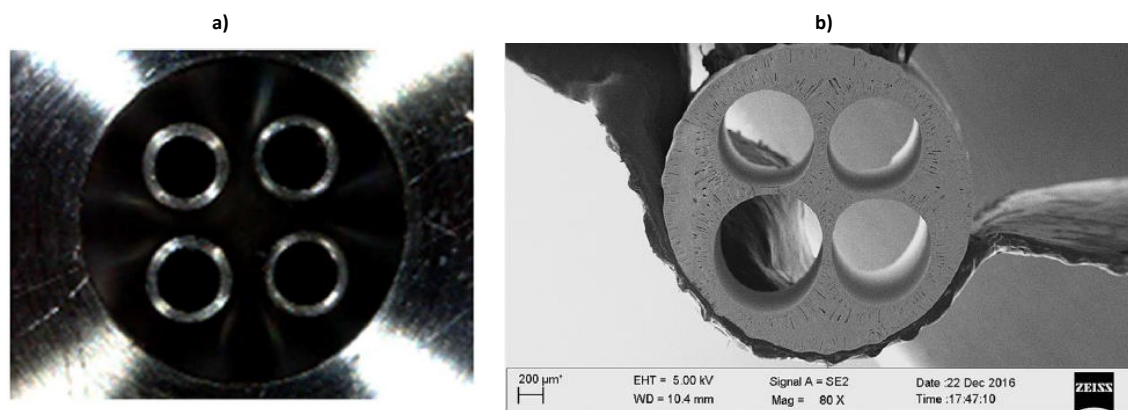


Figure I - 1. Configuration de membrane à 4 canaux (a) et sa photo MEB (b) [17].

1.1.3 SOFC/SOEC

La pile à combustible à oxyde solide (SOFC) est une technologie importante en cours de développement pour la conversion d'énergie chimique en électrique (pile à combustible) et de l'électrique en chimique (électrolyse) [34–37]. Une grande partie du développement des SOFC s'est concentrée sur la production stationnaire de l'énergie

La température de fonctionnement typique de 700-850 °C des SOFCs actuelles (températures intermédiaires, IT-SOFC) offre des avantages importants, notamment une densité de puissance élevée sans besoin de catalyseurs coûteux en métaux précieux, une production de chaleur résiduelle de haute qualité, et une bonne activité catalytique des anodes standards à base de nickel. Un bon matériau de cathode doit également posséder une conductivité électronique suffisante pour minimiser les pertes ohmiques lorsqu'il est utilisé avec un collecteur de courant approprié, typiquement supérieur à 100 S.cm⁻¹ autour de 600 °C. Un coefficient de dilatation thermique (TEC) correspondant assez bien aux matériaux d'électrolyte, typiquement 10 - 12,5.10⁻⁶ K⁻¹ est aussi souhaitable afin d'éviter les contraintes thermomécaniques excessives. La stabilité de la phase avec l'électrolyte et les autres matériaux de la pile est enfin également importante. La stabilité à long terme est un problème critique qui est à l'étude mais qui nécessite plus d'attention.

Les ferro-cobaltites de terres rares La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-δ} (LSCF) sont reconnues comme d'excellentes candidates pour le rôle d'électrode à oxygène car elles possèdent des conductivités mixtes ioniques et électroniques élevées (MIEC) et donc de bonnes propriétés électrochimiques. Une des compositions les plus prometteuses en terme de résistance de polarisation s'avère être La_{0,4}Sr_{0,6}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-δ} (LSCF 4682) [38]. Cependant, les compositions avec un taux plus important en fer, telle que La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-δ} (LSCF 6428), présentent une moins bonne conductivité, mais une meilleure stabilité chimique [39–41]. La réactivité avec YSZ (Ytria-Stabilized Zirconia), notamment avec la formation de la phase SrZrO₃ à l'interface avec YSZ à 800-900 °C [40,42], ainsi que le coefficient d'expansion thermique demeurent élevés. Ceci est d'autant plus vrai que le taux de cobalt est important, ce qui rend nécessaire l'ajout d'une couche interfaciale de cérine dopée servant de barrière de diffusion entre l'électrode et l'électrolyte. Ces matériaux, combinés à l'utilisation d'un électrolyte à base de cérine, paraissent donc plus adaptés [4,43], mais ce procédé augmente alors la complexité de la structure de la cellule et son coût de fabrication. De plus, la cérine se réduit sous atmosphère de H₂ ou sous forte polarisation cathodique. C'est pourquoi ce matériau n'est pas utilisé comme électrolyte [44].

Les SOFCs à basse température (BT-SOFC), c'est-à-dire les dispositifs pouvant fonctionner à des températures allant de 400 à 650 °C, ont l'avantage de réduire les coûts en permettant l'utilisation de matériaux d'interconnexion moins coûteux, tout en réduisant la taille de l'échangeur de chaleur et les exigences d'isolation thermique [34]. En effet, le fait de baisser la température de fonctionnement pourrait améliorer la durabilité à long terme. Ainsi, un matériau d'électrolyte alternatif avec une conductivité plus rapide des ions oxygène tel que la cérine dopée au gadolinium (CGO) pourrait être utilisé [45].

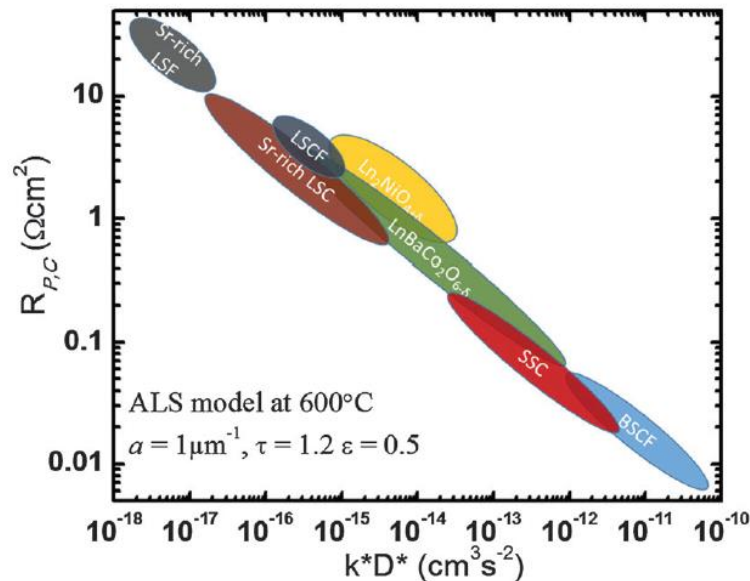


Figure I - 2. Valeurs de résistance de polarisation de cathode attendues à 600 °C pour divers matériaux MIEC en supposant une structure poreuse monophasée avec une surface spécifique de $10^4 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$, correspondant à des tailles caractéristiques légèrement inférieures à $1 \mu\text{m}$ [34].

Généralement, les meilleures cathodes pour SOFC sont les matériaux MIEC. Les cathodes à base de LSCF, en particulier $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$, ont été largement utilisées dans les BT/IT-SOFC en raison de leurs propriétés MIEC et de leur conductivité électrique élevée. Les valeurs de la résistance de polarisation, R_{pol} , sont, en général, en accord avec celles obtenues avec le modèle ALS (Adler-Lane-Steele) Figure I - 2, mais il a été montré que les plus faibles valeurs de R_{pol} peuvent être obtenues pour les cathodes nano-structurées ou pour les composites [34]. Il est à noter aussi que la stabilité de la cathode LSCF a été démontrée dans des essais d'empilement à long terme où un taux de dégradation d'environ 0,1 % par 1000 h a été relevé à 700 °C [46].

1.2 Structure et transition de phase

Alors que la structure pérovskite idéale est une phase cubique avec le groupe d'espace $Pm3m$, les oxydes de type pérovskite sont capables de montrer des déviations par rapport à la structure idéale car ils se déforment en phases orthorhombique, rhomboédrique, quadratique, monoclinique et triclinique [47]. Selon la composition en La, Sr, Co et Fe, $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ peut cristalliser dans un système rhomboédrique, orthorhombique ou cubique de type pérovskite ABO_3 (Figure I - 3a) [3,4].

Lorsque les taux de lanthane et strontium sont fixés à 60 % et 40 % respectivement, la structure est rhomboédrique quel que soit le taux de fer ou de cobalt. C'est pourquoi nous avons décidé de focaliser notre étude sur les composés $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$.

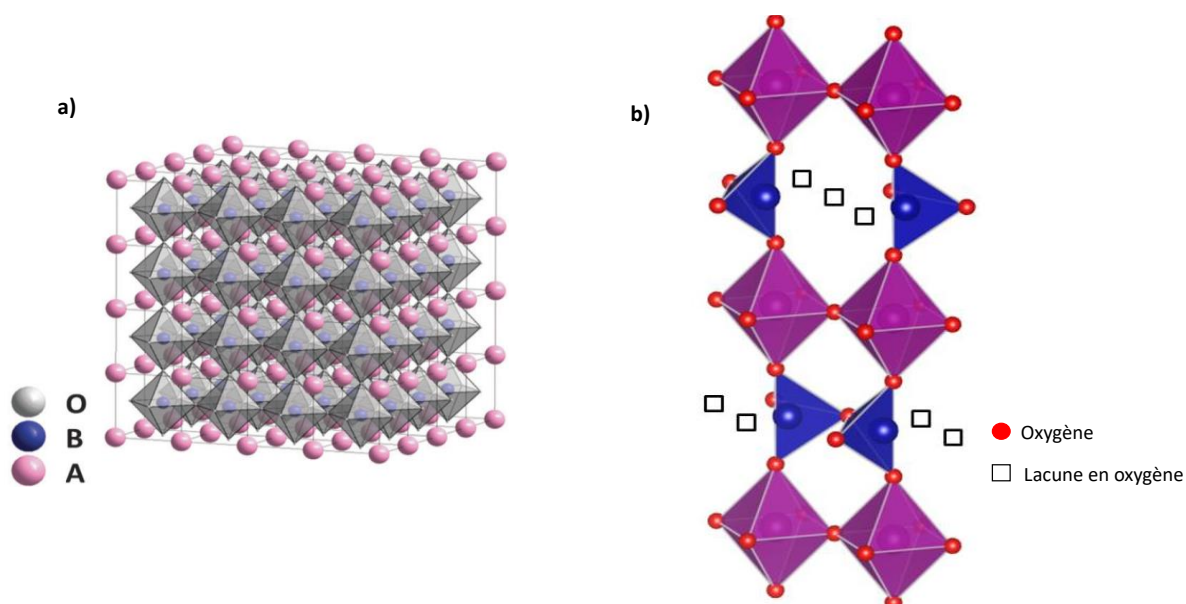


Figure I - 3. Structure cristalline de : a) pérovskite ABO_3 (R-3c) : sphères roses pour les cations en site A (La^{3+} et Sr^{2+}), sphères bleues pour les cations en site B ($Fe^{3+/4+}$ et $Co^{3+/4+}$), sphères grises pour O^{2-} [34]; b) brownmillérite $A_2B_2O_5$: alternance d'octaèdres (en violet) et de tétraèdres (en bleu) le long de l'axe $[010]$ et reliés par les oxygènes axiaux [48,49].

Par ailleurs, LSCF n'est pas stable sous atmosphère réductrice. Une transition de phase réversible de la forme pérovskite ABO_3 vers la forme brownmillérite $A_2B_2O_5$ (Figure I - 3b) a en effet été observée en fonction de la composition de LSCF et de la pression partielle d'oxygène entre 300 et 600 °C [48,49]. Ainsi, une autre propriété importante pour certains oxydes de type pérovskite est la transition ordre-désordre des lacunes d'oxygène [50]. Un oxyde de type pérovskite avec des lacunes d'oxygène désordonnées peut se transformer en structure de type brownmillérite avec un nombre accru de sites d'oxygène vacants (environ 17 %) et à l'état ordonné [16]. La brownmillérite $A_2B_2O_5$ ou $ABO_{2,5}$ est une structure en

couches composée d'une couche d'octaèdres BO_6 séparée par une couche de chaînes tétraédriques BO_4 . Il s'agit en fait une transition ordre-désordre des lacunes d'oxygène

Quelques études par analyse thermogravimétrique (ATG) réalisées sur LSCF ont mis en évidence la transition de pérovskite à brownmillérite. Ainsi, Shinawi *et al.* [49] ont observé la transition de ABO_3 à $\text{ABO}_{2,5}$ pour $\text{LaSrFeCoO}_{6-2\delta}$ qui commence à 300 °C et se termine vers 500 °C sous 10 % H_2/N_2 (Figure I - 4).

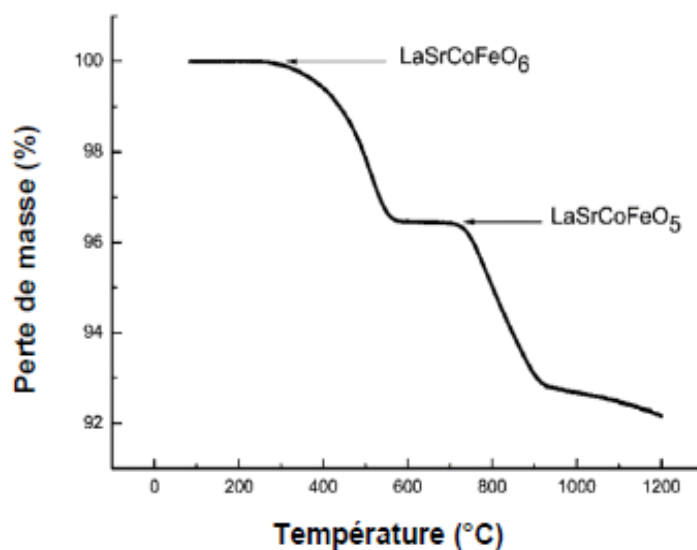


Figure I - 4. ATG de $\text{LaSrFeCoO}_{6-2\delta}$ sous un flux de 10 % H_2/N_2 [49].

Une autre étude ATG/ATD, sur LSCF de même composition, a été réalisée par Broux [48]. Il a montré une évolution de la fraction massique des deux phases observées durant des chauffages isothermes sous flux de 5 % H_2/He (Figure I - 5). Les deux études montrent que la brownmillérite obtenue est stable entre 500 et 600 °C. Il a été aussi constaté que la transformation de pérovskite à brownmillérite est réversible. Cette phase brownmillérite est stable même à température ambiante sous air [48,49].

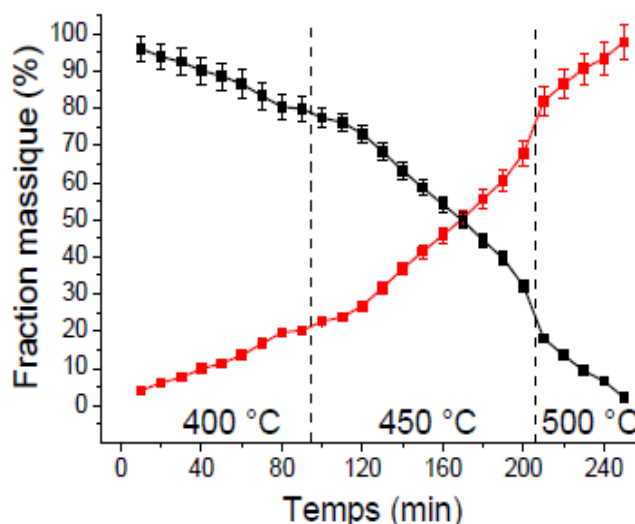


Figure I - 5. Evolution de la fraction massique de la pérovskite cubique déficitaire (courbe noire) et de la brownmillérite (courbe rouge) durant des chauffages isothermes de $\text{LaSrCoFeO}_{6-2\delta}$ sous flux de 5 % H_2/He [48].

Quelques études ont été menées en utilisant les techniques d'analyse *in situ*. Par exemple, Klimkowich *et al.* [51] ont suivi la réduction partielle et la réoxydation de $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{3-8}$ par Diffraction des Rayons X (DRX) *in situ*. Ils ont ainsi pu observer la transition de phase brownmillérite vers pérovskite (Figure I - 6a,b). Les données de la Figure I - 6 sont limitées à la plage sélectionnée de 31,5 à 33,5°, afin de mettre en évidence les modifications structurales pendant l'oxydation et le traitement thermique. Pendant le traitement thermique de $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{O}_{2,53}$ réduit (Figure I - 6a), il est possible de distinguer deux régions dans lesquelles la phase brownmillérite existe : à des basses températures (< 100 °C), seul un léger décalage du pic principal, correspondant à la dilatation thermique du matériau, peut être remarqué, tandis qu'à des températures plus élevées, la position de ce pic ne change pratiquement pas. Ceci est une indication d'une progressive oxydation partielle de la phase brownmillérite. À des températures supérieures à 200 °C, la phase de brownmillérite disparaît, tandis que des pics liés à la phase pérovskite apparaissent simultanément. Près de la température de transition, l'intensité des pics visibles est faible, ce qui démontre que l'oxydation en cours affecte la structure cristalline du matériau, réduisant la longueur de cohérence.

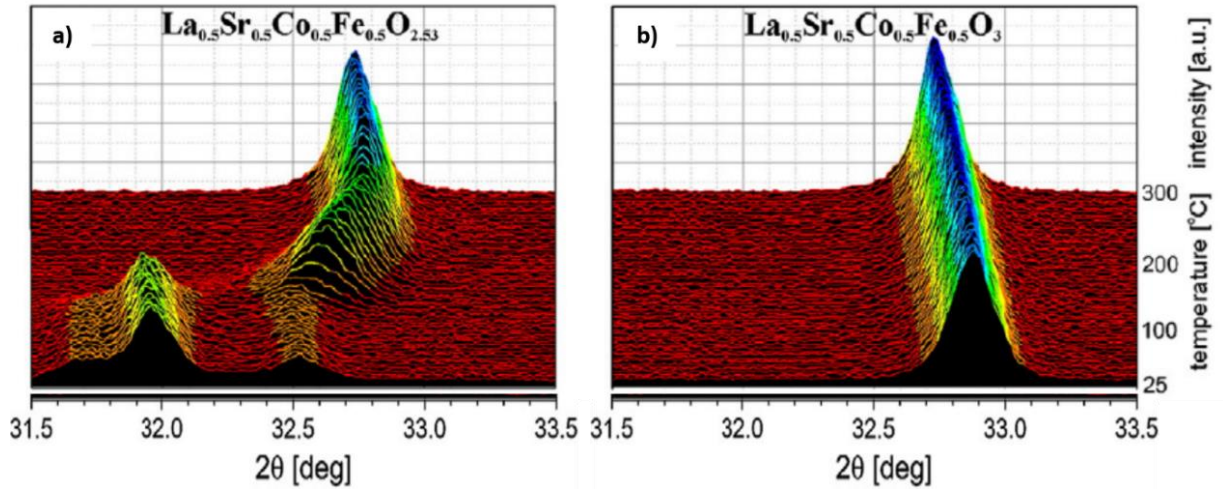


Figure I - 6. Diffractogrammes ($\lambda = 1,541 \text{ \AA}$) enregistrés *in situ* pendant a) l'oxydation du matériau réduit et b) le traitement thermique du matériau oxydé [51].

Broux [48] a observé la réduction partielle de LSCF de même composition en utilisant le rayonnement synchrotron (Figure I - 7). Les pics de diffraction sont positionnés quasiment aux mêmes valeurs de 2θ et présentent les mêmes formes que dans l'étude précédente.

Ces deux travaux montrent clairement la réversibilité de la transition de pérovskite, ABO_3 , vers brownmillérite, $\text{ABO}_{2.5}$, entre la température ambiante et 600 $^\circ\text{C}$.

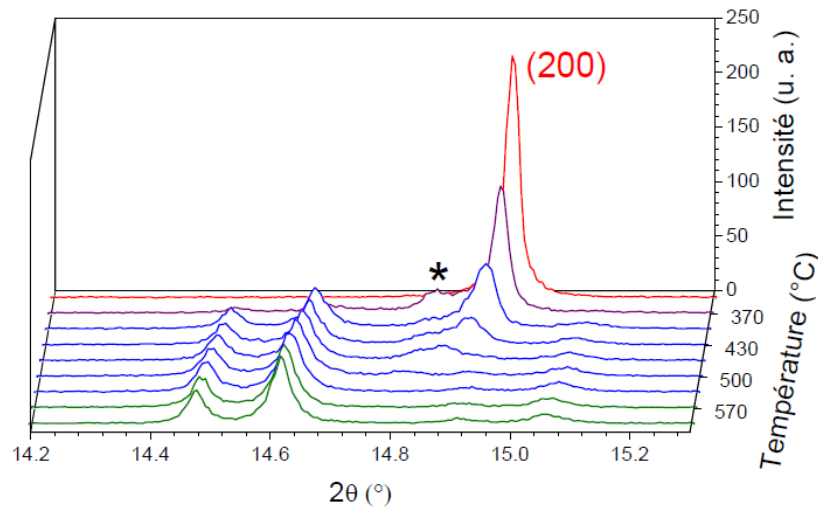


Figure I - 7. Diffractogrammes ($\lambda = 0,504 \text{ \AA}$) bruts collectés *in situ* au synchrotron pendant le chauffage de $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ sous 5 % H_2/He [48].

1.3 Mécanisme d'oxydation/réduction

Comme il a déjà été précisé, LSCF est un matériau d'électrode à oxygène présentant une bonne conduction mixte (MIEC). La conduction ionique-électronique peut être représentée formellement avec les ions O^{2-} et les électrons e^- (Équation I - 1) et aussi selon la notation de Kröger-Vink qui nous permet d'écrire les mécanismes de réduction/oxydation en termes de défauts par les lacunes d'oxygène ($V_O^{\bullet\bullet}$) et les électrons (e') (Équation I - 2) [52].



La Figure I - 8 présente le mécanisme complet pour un MIEC dans un électrolyseur à oxyde solide. La réaction d'électrode à oxygène n'est pas limitée aux contacts triples (TPB). Deux mécanismes parallèles sont en effet possibles dans ce cas, soit par le bulk, soit par la surface. Pour le mécanisme de bulk, la première étape est le transfert ionique d' O^{2-} à l'interface CGO électrolyte/MIEC (1). Ensuite, les O^{2-} diffusent dans le MIEC (2). La dernière étape est l'excorporation et la désorption de l'oxygène (3). Dans le mécanisme de surface, les O^{2-} s'oxydent directement au point triple CGO/MIEC/Phase gaz (4) [53].

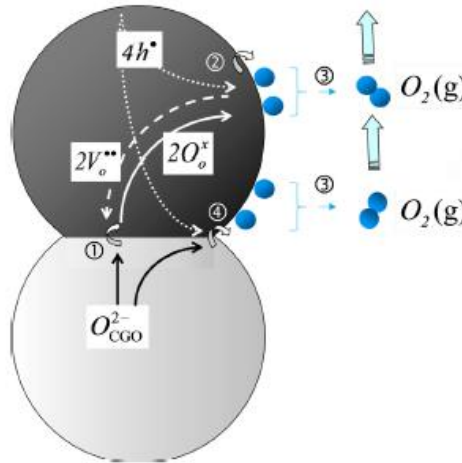


Figure I - 8. Mécanisme complet pour un MIEC dans un SOEC [53].

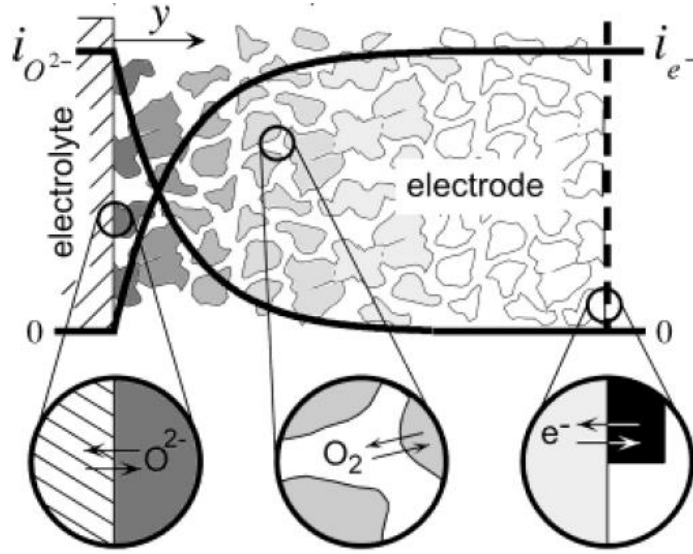


Figure I - 9. Modèle macrohomogène 1D d'Adler pour la réponse d'impédance d'une électrode conductrice mixte [54].

Un modèle simplifié a été proposé par Adler *et al.* [55] pour le MIEC poreux semi-infini (modèle ALS) (Figure I - 9) valable à des températures inférieures à 700 °C. Ce modèle démontre comment les coefficients de transport (k , coefficient d'échange d'oxygène en surface, et D_δ , coefficient de diffusion d'oxygène dans le matériau) déterminent la résistance « chimique », R_{chem} , typiquement la contribution majeure dans la résistance de polarisation, R_{pol} , dans le cas d'une électrode poreuse avec la conduction mixte (Équation I - 3) :

$$R_{\text{chem}} = \frac{RT}{4\mathcal{F}^2} \frac{1}{\sqrt{4a \frac{(1-\varepsilon)}{\tau_{\text{Solide}}} R_0 c_0 x_\delta^0 D_\delta}} \quad \text{Équation I - 3}$$

où R est la constante des gaz parfaits, T la température, $\mathcal{F}$ la constante de Faraday, c_0 la concentration d'oxygène mobile dans l'oxyde, x_δ^0 la fraction molaire des lacunes d'oxygène dans l'équilibre, τ_{Solide} le facteur de tortuosité de la phase solide, ε la fraction volumique de la phase poreuse, a la surface spécifique et, R_0 le taux d'échange molaire en surface. Ce dernier est lié au coefficient d'échange de surface k par le mécanisme d'incorporation d'oxygène ($k = 2R_0/c_0$) [56], et donc à la pression partielle d'oxygène $p(\text{O}_2)$ et à la fraction molaire des lacunes d'oxygène, x_δ^0 [57]. Il faut remarquer que l'Équation I - 3 est valide lorsque la cathode est beaucoup plus épaisse qu'une profondeur caractéristique, l_δ , du transport ionique et que la taille des particules est inférieure à l_δ , donnée par (Équation I - 4) :

$$l_\delta = \sqrt{\frac{D_\delta(1-\varepsilon)c_0x_\delta^0}{\tau_{\text{Solide}}4aR_0}} \quad \text{Équation I - 4}$$

L'Équation I - 3 démontre aussi l'importance du rôle de la microstructure de l'électrode, notamment sa surface spécifique, a .

L'allure caractéristique du spectre d'impédance électrochimique a une forme de Gerischer classique pour une électrode MIEC infiniment épaisse sans limitation de diffusion en phase gaz (Figure I - 10).

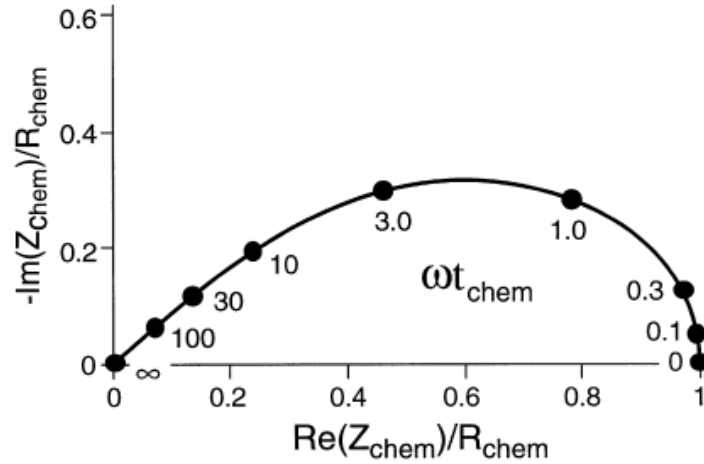


Figure I - 10. Allure d'impédance électrochimique de Gerischer classique [58] dans les limites de l'Équation I - 3, c'est-à-dire la pure réponse d'électrode sans contribution de la résistance d'électrolyte et sans le transfert de charge à l'interface collecteur de courant/électrode et l'électrode/électrolyte.

L'impédance d'électrode dépend donc des paramètres de microstructure, de transport d'oxygène et de la concentration en ions O^{2-} dans le matériau selon l'Équation I - 3.

$$Z_{chem} = R_{chem} \sqrt{\frac{1}{1 + j\omega t_{chem}}} \quad \text{Équation I - 5}$$

où Z_{chem} est la contribution du processus sans transfert de charge, y compris l'échange d'oxygène en surface, la diffusion à l'état solide et la diffusion en phase gazeuse à l'intérieur et à l'extérieur de l'électrode ; t_{chem} la constante de temps et ω la fréquence angulaire.

1.4 Etude des propriétés redox

1.4.1 Par réduction sous atmosphère contrôlée

Le groupe de Mizusaki [59] a étudié différentes compositions de $La_{0,6}Sr_{0,4}Co_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ ($0 < y < 1$) en fonction de la température et de la pression partielle d'oxygène $p(O_2)$. Par analyse thermogravimétrique à 600 °C, ils ont pu évaluer la non-stœchiométrie des différentes

compositions en fonction de $p(\text{O}_2)$ (Figure I - 11). La pression partielle d'oxygène étant équivalente à l'application d'un potentiel cathodique, la Figure I - 11 a été complétée avec les valeurs calculées de potentiel correspondantes. Dans un premier temps, LSCF devient déficitaire en oxygène puis, le taux de lacunes évolue avec la diminution de la pression partielle d'oxygène jusqu'à décomposition du matériau. Les décompositions des LSCFs contenant de 50 à 100 % de cobalt ont été observées entre 10^{-8} et 10^{-10} bar/ O_2 où les phases A_2BO_4 et CoO ont été formées. Pour des pressions d'oxygène beaucoup plus basses les LSCFs riches en fer sont aussi décomposés en CoO qui est réduit en Co métallique par la suite. Pour LSCF avec 100% de Fe, de nouvelles phases A_2BO_4 et Fe/FeO sont observées.

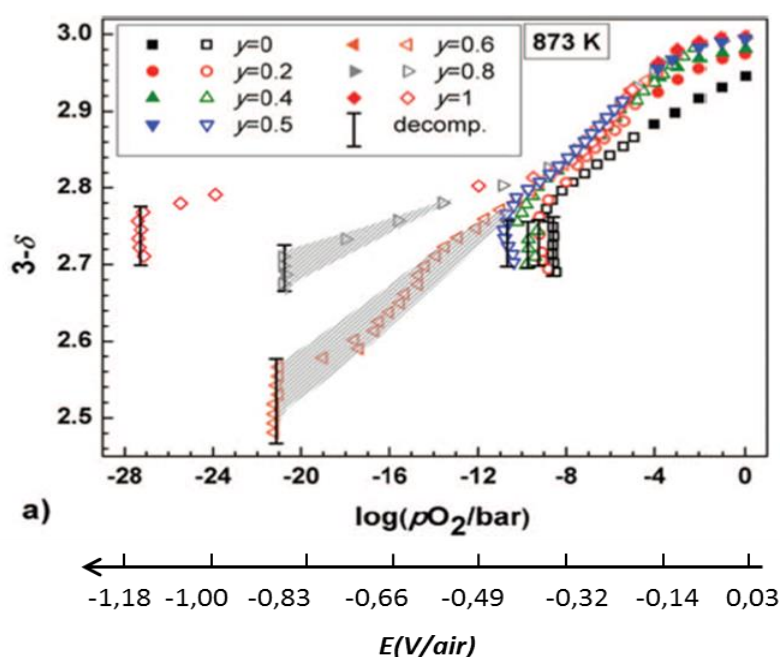


Figure I - 11. Variation du taux d'oxygène dans $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ en fonction de $p(\text{O}_2)$ ou du potentiel cathodique appliqué à 600 °C [59].

Les travaux du groupe de Niedrig [60] montrent l'évolution de la conductivité totale en fonction de la température et de la pression partielle d'oxygène pour un LSC 100 % de Co et LSCF riche en Fe en comparaison avec du lanthane substitué par du praséodyme et par du baryum (Figure I - 12).

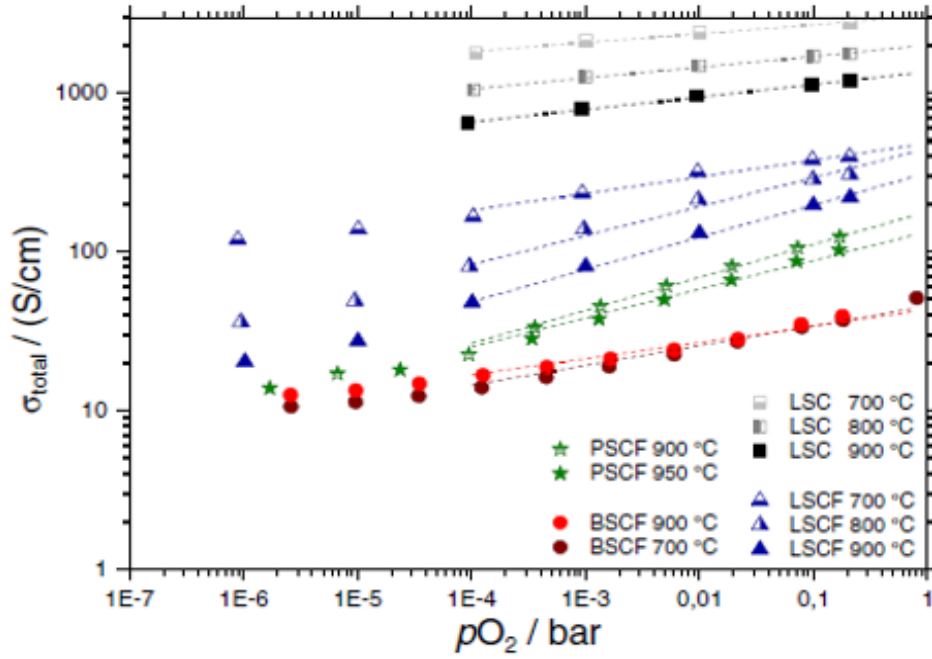
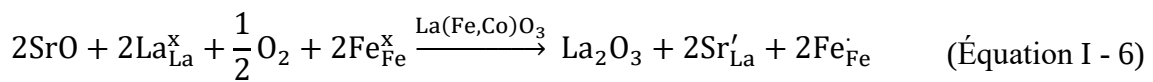
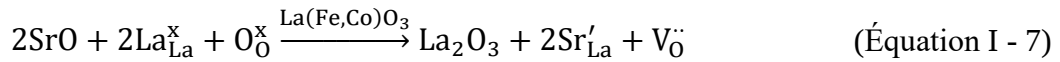


Figure I - 12. Conductivité totale σ vs. $p(O_2)$ pour des échantillons denses de 700 à 950 °C.

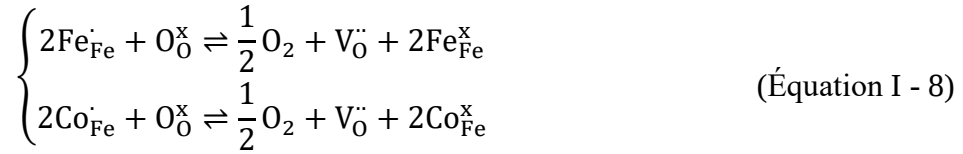
La diminution de la conductivité totale observée dans cette étude, notamment de différentes compositions de LSCF, a été aussi précédemment étudié par Bouwmeester *et al.* [61]. En effet, le comportement observé est typique pour les oxydes de pérovskite dopés par accepteur dans lesquels la compensation de charge se produit à la fois par des défauts ioniques et électroniques. En utilisant la notation Kröger-Vink, la dissolution de SrO dans le réseau pérovskite de $La(Fe, Co)O_3$ peut être décrite par :



où l'on suppose que la compensation électronique de charge se produit préférentiellement par un changement de valence des ions du fer sur les ions du cobalt, ou:



dans lequel la compensation de la charge de réaction se produit par la formation des lacunes d'oxygène. L'étendue de la non stœchiométrie de l'oxygène est déterminée en outre par la réaction d'équilibre de l'oxygène du réseau avec celle de la phase gazeuse:



Etant donné que les compensations ioniques et électroniques se produisent simultanément et se font concurrence, la condition de neutralité de la charge, en supposant que seules des porteurs électroniques localisés sont présents, peut être exprimée comme suit :

$$2[\text{V}_{\text{O}}^{\cdot\cdot}] + [\text{Fe}_{\text{Co}}^{\cdot}] + [\text{Co}_{\text{Co}}^{\cdot}] = [\text{Sr}_{\text{La}}'] \quad (\text{Équation I - 9})$$

où la présence de porteurs de charge de type n a été omise. Leur contribution à la conductivité électrique peut se produire à une pression partielle d'oxygène suffisamment faible suite à des réactions de dismutation de charge : $2\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{4+}$ et $2\text{Co}^{3+} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + \text{Co}^{4+}$. Pour chaque lacune formée dans le réseau, deux porteurs de charge de type p sont éliminés. En conséquence, la diminution de la conductivité électrique avec la pression partielle d'oxygène déduite de la Figure I - 12 peut être expliquée par la réduction de la concentration de porteurs de charge de type p, associés aux états tétravalents des atomes de cobalt et de fer. En raison de la plus grande mobilité des défauts électroniques par rapport à celle des défauts ioniques, les auteurs supposent que les données présentées à la Figure I - 12 ne concernent que la conductivité électronique.

1.4.2 Par réduction en température programmée

Une autre étude des propriétés redox de $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ a été réalisée par réduction en température programmée (TPR) sous H_2 et a permis de mettre en évidence deux pics de réduction [62]. Le premier pic observé vers 400 °C a été attribué à la réduction réversible de $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ pérovskite vers brownmillérite tandis que le deuxième vers 700 °C est irréversible (Figure I - 13a). Berry *et al.* [63] ont aussi effectué le même type d'analyse pour LSC (100 % de Co) et LSF (100 % de Fe) (Figure I - 13b). Pour les deux compositions le premier pic apparaît vers 550 °C. Dans le cas de LSC, il est lié à la réduction et la décomposition du matériau. Cependant, pour LSF, le premier pic correspond à la transition réversible pérovskite vers brownmillérite alors que le deuxième pic très large est observé vers 1100 °C et a été attribué à la décomposition. De plus, les deux études montrent l'asymétrie des pics car plusieurs processus de réduction/décomposition sont possibles ce qui est en cohérence avec les travaux cités précédemment.

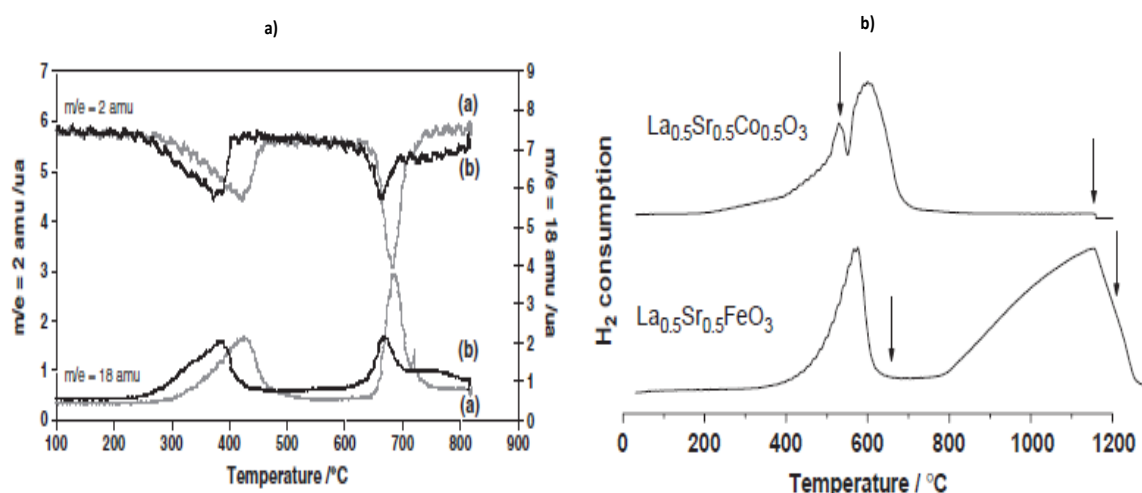


Figure I - 13. a) Profils H₂-TPR enregistrés pour (a) une poudre broyée et calcinée à 1000 °C pendant 1 h sous air de LSCF 7382 (b) une poudre broyée de LSCF 7382 [62]; b) profils H₂-TPR enregistrés pour LSC et LSF [63].

1.4.3 Par voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique a également été utilisée pour caractériser la réductibilité des sites B et la formation de lacunes d'oxygène dans les pérovskites de type ABO₃ à haute température [62,64–68]. Une étude d'un composé poreux riche en cobalt, La_{0.7}Sr_{0.3}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}, déposé sur CGO a été effectuée sous polarisation continue en utilisant la voltammétrie cyclique [62] et la spectroscopie Raman [67]. La transition réversible de pérovskite (ABO₃) à brownmillérite (ABO_{2.5} ou A₂B₂O₅) a été observée sous polarisation cathodique sous air avec l'existence de deux pics cathodiques sur les voltammogrammes sous air qui ont été attribués à la réduction de Co⁴⁺ en Co²⁺ (Figure I - 14).

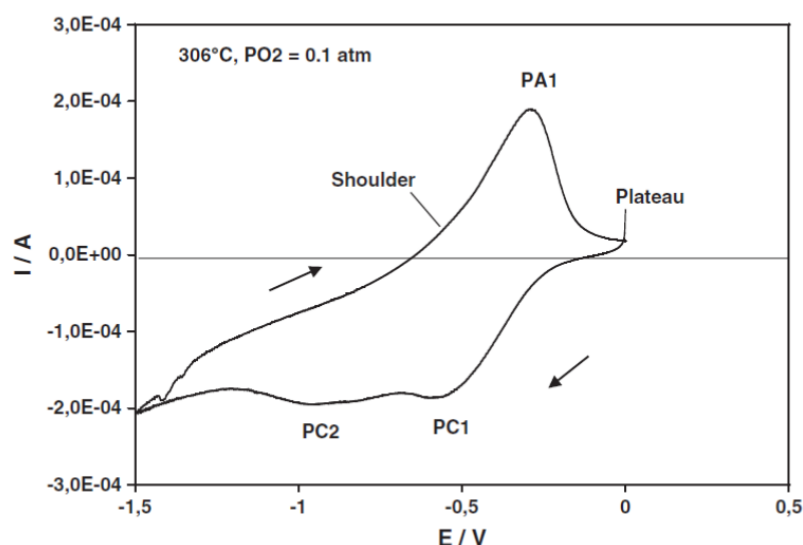
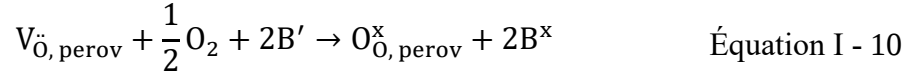


Figure I - 14. Voltammogramme cyclique de LSCF7382/CGO, $\nu = 1 \text{ mV.s}^{-1}$ [62].

Kournoutis *et al.* [68] ont réalisé une autre étude des propriétés redox de $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ par voltammétrie cyclique. Pour le matériau poreux, quelles que soient la température et la vitesse de balayage, hormis une hystérésis inverse, aucun phénomène n'a été observé comme le montre la Figure I - 15. Ceci indique que les lacunes d'oxygène ont été créées selon un processus lent. D'autre part, le fait d'avoir constaté l'absence de pic cathodique est lié avec la ré-oxydation chimique des sites B selon l'Équation I - 10.



où B^x et B' désignent différents états d'oxydation des sites B (Co^{4+} , Co^{3+} , Co^{2+} , Fe^{4+} , Fe^{3+} , Fe^{2+}).

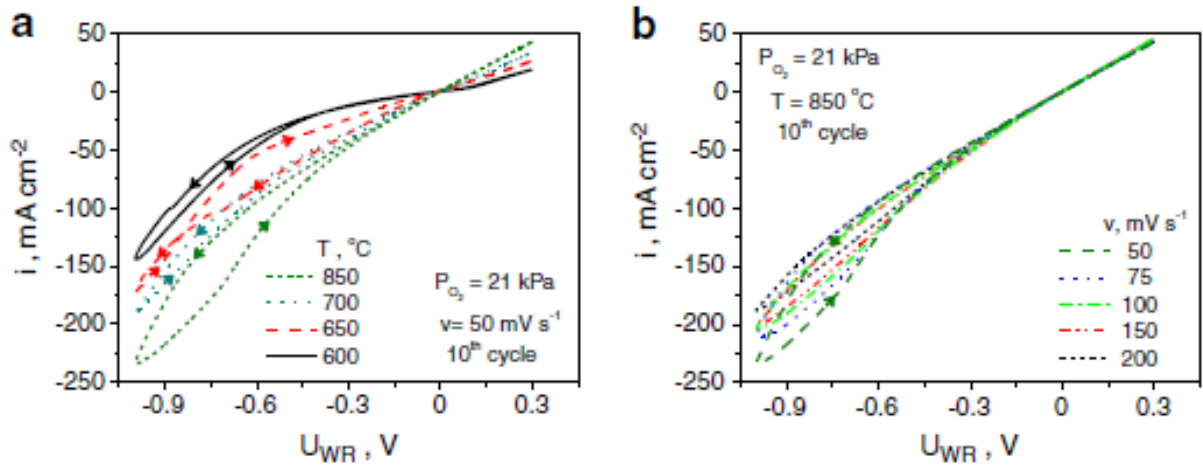
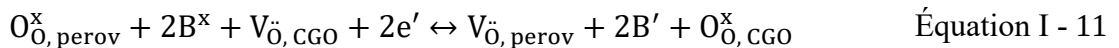


Figure I - 15. Effet de la température à 50 mV.s^{-1} (a) et de la vitesse de balayage à 850°C (b) sur les voltammogrammes cycliques enregistrés pour $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ déposé sur CGO/YSZ sous $p(\text{O}_2) = 0,21 \text{ bar}$ [68].

Ensuite, toujours dans la même étude [68], en diminuant la pression partielle d'oxygène, un pic cathodique bien défini a été mis en évidence (Figure I - 16). Son potentiel cathodique devient plus négatif avec l'augmentation de la pression partielle d'oxygène et la diminution de la température. Les pics observés ont été attribués à la réduction électrochimique du fer et/ou du cobalt selon l'Équation I - 11, mais aussi à la réaction de compétition de la réduction d'oxygène dans LSCF selon l'Équation I - 12.



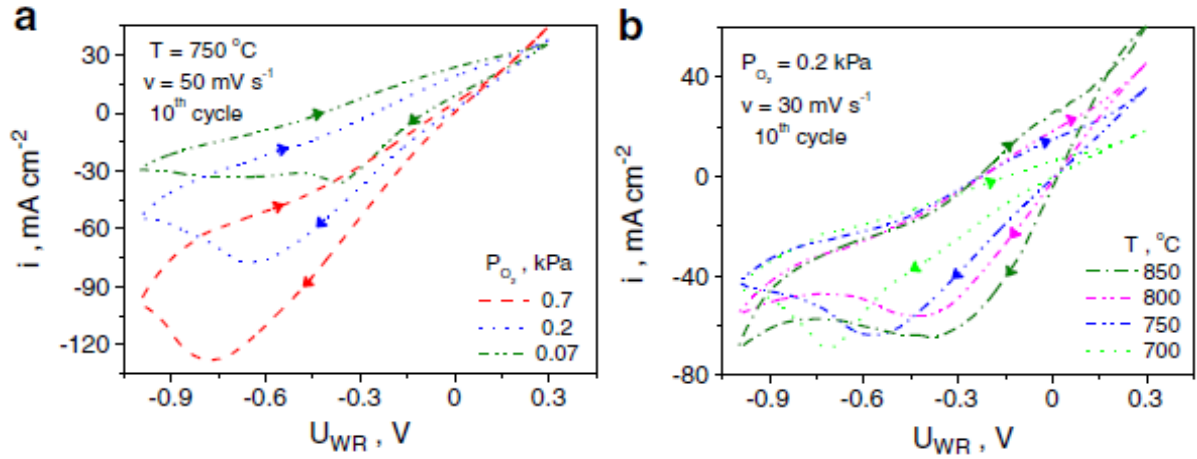


Figure I - 16. Effet (a) de $p(\text{O}_2)$ à 750 °C sur les voltammogrammes cycliques enregistrés pour $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ déposé sur CGO/YSZ, et (b) de la température sous $p(\text{O}_2) = 0,002$ bar [68].

1.5 Lois théoriques et paramètres extraits des voltammétries cycliques

Dans l'ouvrage « Électrochimie des solides » [69], les auteurs décrivent le phénomène d'insertion (ou d'intercalation) comme une réaction de dissolution des espèce dissociées dans le composé solide (sur l'exemple de notre cas, cela peut être la dissolution de l'oxygène dans LSCF). En faisant les hypothèses suivantes :

- la phase d'insertion peut être considérée comme une solution solide idéale de M (oxygène, dans notre cas,) dans un réseau hôte H (phase qui accueille M) ;
- le domaine de non-stœchiométrie est limité par le nombre de sites ioniques ;
- la loi de Nernst obéit l'isotherme de Langmuir

Les auteurs proposent la résolution numérique des équations de Fick pour une commande linéaire en tension. Dans ma thèse, nous avons décidé d'utiliser les lois théoriques proposées dans cet ouvrage en faisant l'hypothèse que LSCF se comporte comme une électrode à insertion. L'allure des voltammogrammes va donc simultanément dépendre de la vitesse de balayage, v , et de l'épaisseur du matériau, l . Les auteurs introduisent ensuite le paramètre L (paramètre adimensionnel) (Équation I - 13) afin de comparer l'épaisseur de film, l , et la longueur caractéristique de diffusion $\left(\left(\frac{Fv}{RTD}\right)^{1/2}\right)$:

$$L = l \left(\frac{Fv}{RTD} \right)^{1/2} \quad \text{Équation I - 13}$$

où F est constante de Faraday, R constante des gaz parfaits, T température, D le coefficient de diffusion.

Comme le montre la Figure I - 17, des voltammogrammes différents peuvent être observés pour deux régimes de diffusion. Pour chacun des régimes, les profils de concentration en M^+ (ou O^{2-} dans notre cas) en phase insérée ont été calculés pour les potentiels indiqués sur les voltammogrammes car le taux d'insertion est fixé pour un potentiel appliqué. Ces profils de concentration sont aussi différents selon la valeur de L pour deux types de comportements limites donc possibles pour deux régimes de diffusion :

a) Vitesse de balayage élevée, film épais (Figure I - 17a)

$$l > \left(\frac{RTD}{Fv}\right)^{1/2} \quad \text{Équation I - 14}$$

Le profil de concentration illustre le régime de diffusion de type semi-infinie. Dans ce cas, le pic observé a une intensité proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de balayage : $I_p \propto v^{1/2}$ (voir exemple de variation de l'intensité de pic avec la racine carrée de la vitesse de balayage pour une épaisseur de film donnée, Figure I - 18).

b) Vitesse de balayage faible, film mince (Figure I - 17b)

$$l < \left(\frac{RTD}{Fv}\right)^{1/2} \quad \text{Équation I - 15}$$

Dans ce cas, la diffusion est homogène. La hauteur de pic sera proportionnelle à v , $I_p \propto v$ (Figure I - 18).

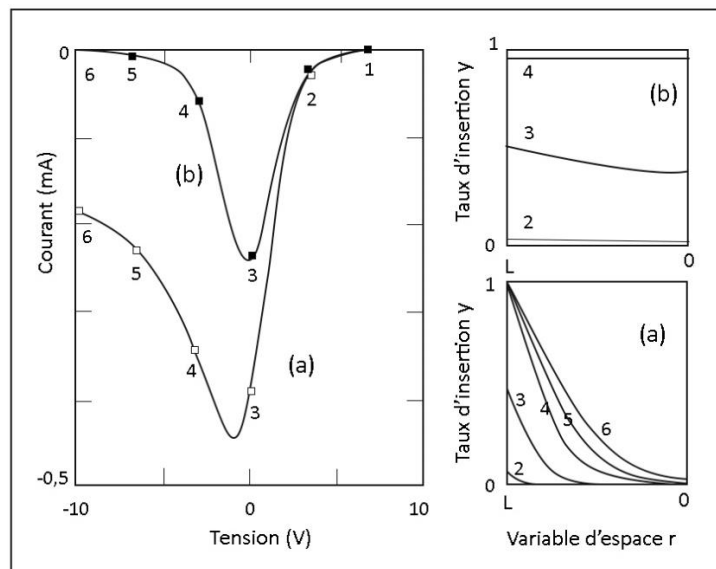


Figure I - 17. Allure des voltammogrammes obtenus pour deux régimes de diffusion limites (a) vitesse de balayage élevée, film épais et (b) vitesse de balayage faible, film mince et profils de concentration correspondants, calculés pour les tensions indiquées sur les voltammogrammes [69].

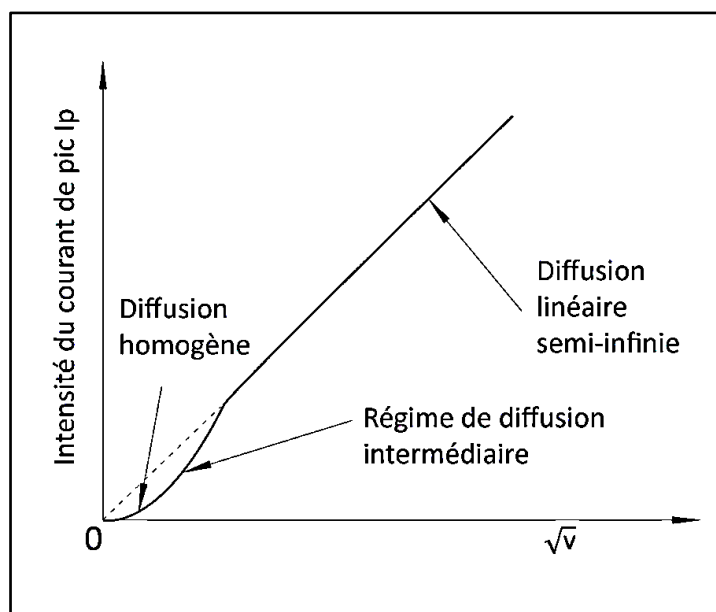


Figure I - 18. Influence de la vitesse de balayage sur le courant de pic [69].

Dans notre travail, nous avons choisi le mode de présentation illustré en Figure I - 19 ($\log(I_p/v^{1/2}) = f(\log(v^{1/2}))$) qui est plus visuel par rapport à la Figure I - 18.

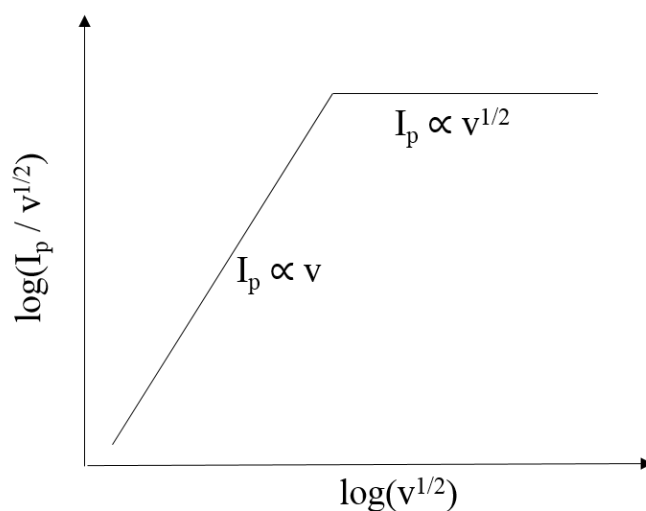


Figure I - 19. Mode de présentation de l'intensité de pic de voltammogramme en fonction de la vitesse de balayage.

Références

- [1] J. Mizusaki, T. Sasamoto, W.R. Cannon, H.K. Bowen, Electronic Conductivity, Seebeck Coefficient, and Defect Structure of LaFeO_3 , *J. Am. Ceram. Soc.* 65 (1982) 363–368. doi:10.1111/j.1151-2916.1982.tb10485.x.
- [2] M. Chul Kim, S. Ja Park, H. Haneda, J. Tanaka, S. Shirasaki, High temperature electrical conductivity of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ($x > 0.5$), *Solid State Ionics*. 40–41 (1990) 239–243. doi:10.1016/0167-2738(90)90331-K.
- [3] L. Tai, Structure and electrical properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$. Part 1. The system $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$, *Solid State Ionics*. 76 (1995) 259–271. doi:10.1016/0167-2738(94)00244-M.
- [4] L.W. Tai, M.M. Nasrallah, H.U. Anderson, D.M. Sparlin, S.R. Sehlin, Structure and electrical properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$. Part 2. The system $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$, *Solid State Ionics*. 76 (1995) 273–283. doi:10.1016/0167-2738(94)00245-N.
- [5] W.B. Li, J.X. Wang, H. Gong, Catalytic combustion of VOCs on non-noble metal catalysts, *Catal. Today*. 148 (2009) 81–87. doi:10.1016/j.cattod.2009.03.007.
- [6] M. Zawadzki, J. Trawczyński, Synthesis, characterization and catalytic performance of LSCF perovskite for VOC combustion, *Catal. Today*. 176 (2011) 449–452. doi:10.1016/j.cattod.2010.10.070.
- [7] R. Spinicci, M. Faticanti, P. Marini, S. De Rossi, P. Porta, Catalytic activity of LaMnO_3 and LaCoO_3 perovskites towards VOCs combustion, *J. Mol. Catal. A Chem.* 197 (2003) 147–155. doi:10.1016/S1381-1169(02)00621-0.
- [8] H. Huang, Y. Liu, W. Tang, Y. Chen, Catalytic activity of nanometer $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ($x = 0, 0.2$) perovskites towards VOCs combustion, *Catal. Commun.* 9 (2008) 55–59. doi:10.1016/j.catcom.2007.05.004.
- [9] V. Szabo, M. Bassir, A. Van Neste, S. Kaliaguine, Perovskite-type oxides synthesized by reactive grinding Part II: Catalytic properties of $\text{LaCo}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_3$ in VOC oxidation, *Appl. Catal. B Environ.* 37 (2002) 175–180. doi:10.1016/S0926-3373(01)00328-9.
- [10] M. Alifanti, J. Kirchnerova, B. Delmon, D. Klvana, Methane and propane combustion

- over lanthanum transition-metal perovskites: Role of oxygen mobility, *Appl. Catal. A Gen.* 262 (2004) 167–176. doi:10.1016/j.apcata.2003.11.024.
- [11] N. Li, A. Boréave, J.-P. Deloume, F. Gaillard, Catalytic combustion of toluene over a Sr and Fe substituted LaCoO_3 perovskite, *Solid State Ionics*. 179 (2008) 1396–1400. doi:10.1016/j.ssi.2008.01.060.
- [12] A. Galenda, M.M. Natile, A. Glisenti, LSCF and Fe_2O_3 /LSCF powders: Interaction with methanol, *J. Mol. Catal.* 282 (2007) 52–61. doi:10.1016/j.molcata.2007.11.019.
- [13] Y. Teraoka, H.M. Zhang, S. Furukawa, Oxygen permeation through perovskite-type oxides, *Chem. Lett.* 14 (1985) 1473–1746. doi:10.1246/cl.1985.1743.
- [14] H.J.M. Bouwmeester, A.J. Burggraaf, Dense Ceramic Membranes for Oxygen Separation, *Membr. Science Technol.* 4 (1996) 435–528. doi:10.1016/S0927-5193(96)80013-1.
- [15] P.V. Hendriksen, P.H. Larsen, M. Mogensen, F.W. Poulsen, K. Wiik, Prospects and problems of dense oxygen permeable membranes, *Catal. Today*. 56 (2000) 56–283. doi:10.1016/S0920-5861(99)00286-2.
- [16] J. Sunarso, S. Baumann, J.M. Serra, W.A. Meulenber, S. Liu, Y.S. Lin, J.C. Diniz da Costa, Mixed ionic-electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation, *J. Memb. Sci.* 320 (2008) 13–41. doi:10.1016/j.memsci.2008.03.074.
- [17] Y. Chi, T. Li, B. Wang, Z. Wu, K. Li, Morphology, performance and stability of multi-bore capillary $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ oxygen transport membranes, *J. Memb. Sci.* 529 (2017) 224–233. doi:10.1016/j.memsci.2017.02.010.
- [18] Y.S. Lin, Microporous and dense inorganic membranes: Current status and prospective, *Sep. Purif. Technol.* 25 (2001) 39–55. doi:10.1016/S1383-5866(01)00089-2.
- [19] Y. Zeng, Y.S. Lin, S.L. Swartz, Perovskite-type ceramic membrane: synthesis, oxygen permeation and membrane reactor performance for oxidative coupling of methane, *J. Memb. Sci.* 150 (1998) 87–98. doi:10.1016/S0376-7388(98)00182-3.
- [20] M.A. Habib, R. Ben Mansour, M.A. Nemit-allah, Modeling of oxygen permeation through a LSCF ion transport membrane, *Comput. Fluids*. 76 (2013) 1–10. doi:10.1016/j.compfluid.2013.01.007.

- [21] S.J. Xu, W.J. Thomson, Oxygen permeation rates through ion-conducting perovskite membranes, *Chem. Eng. Sci.* 54 (1999) 3839–3850.
doi:10.1016/S0009-2509(99)00015-9.
- [22] J.W. Stevenson, T.R. Armstrong, R.D. Carneim, L.R. Pederson, W.J. Weber, Electrochemical properties of mixed conducting perovskites $\text{La}_{(1-x)}\text{M}_{(x)}\text{Co}_{(1-y)}\text{Fe}_{(y)}\text{O}_{(3-\delta)}$ (M=Sr,Ba,Ca), *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 2722–2729.
doi:10.1149/1.1837098.
- [23] C.-Y. Tsai, A.G. Dixon, Y.H. Ma, W.R. Moser, M.R. Pascucci, Dense Perovskite, $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$ (A = Ba, Sr, Ca), Membrane Synthesis, Applications, and Characterization, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (1998) 1437–1444.
doi:10.1111/j.1151-2916.1998.tb02501.x.
- [24] S.J. Xu, W.J. Thomson, Stability of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ Perovskite Membranes in Reducing and Nonreducing Environments, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 1290–1299. doi:10.1021/ie970761j.
- [25] J.E. ten Elshof, J.M. Bouwmeester, H. Verweij, Oxidative coupling of methane in a mixed-conducting perovskite membrane reactor, *Appl. Catal. A, Gen.* 130 (1995) 195–212. doi:10.1016/0926-860X(95)00098-4.
- [26] X. Tan, Y. Liu, K. Li, Mixed conducting ceramic hollow-fiber membranes for air separation, in: *AIChE J.*, 51 (2005) 1991–2000. doi:10.1002/aic.10475.
- [27] B. Zydorczak, Z. Wu, K. Li, Fabrication of ultrathin $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ hollow fibre membranes for oxygen permeation, *Chem. Eng. Sci.* 64 (2009) 4383–4888. doi:10.1016/j.ces.2009.07.007.
- [28] X. Tan, N. Liu, B. Meng, S. Liu, Morphology control of the perovskite hollow fibre membranes for oxygen separation using different bore fluids, *J. Memb. Sci.* 378 (2011) 308–318. doi:10.1016/j.memsci.2011.05.012.
- [29] D. Han, J. Sunarso, X. Tan, Z. Yan, L. Liu, S. Liu, Optimizing oxygen transport through $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ hollow fiber by microstructure modification and Ag/Pt catalyst deposition, *Energy and Fuels*. 26 (2012) 4728–4734. doi:10.1021/ef300542e.
- [30] H. Wang, S. Werth, T. Schiestel, J. Caro, Perovskite hollow-fiber membranes for the production of oxygen-enriched air, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 44 (2005) 6906–6909.

doi:10.1002/anie.200501914.

- [31] H. Jiang, H. Wang, S. Werth, T. Schiestel, J. Caro, Simultaneous production of hydrogen and synthesis gas by combining water splitting with partial oxidation of methane in a hollow-fiber membrane reactor, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 47 (2008) 9341–9344. doi:10.1002/anie.200803899.
- [32] R. An, J. Song, Y. Li, X. Tan, J. Sunarso, C. Zhang, S. Wang, S. Liu, Bundling strategy to simultaneously improve the mechanical strength and oxygen permeation flux of the individual perovskite hollow fiber membranes, *J. Memb. Sci.* 527 (2017). doi:10.1016/j.memsci.2017.01.010.
- [33] J. Zhu, Z. Liu, S. Guo, W. Jin, Influence of permeation modes on oxygen permeability of the multichannel mixed-conducting hollow fibre membrane, *Chem. Eng. Sci.* 122 (2014). doi:10.1016/j.ces.2014.10.014.
- [34] Z. Gao, L.V. Mogni, E.C. Miller, J.G. Railsback, S.A. Barnett, A perspective on low-temperature solid oxide fuel cells, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 1602–1644. doi:10.1039/C5EE03858H.
- [35] D.M. Bierschenk, J.R. Wilson, S.A. Barnett, High efficiency electrical energy storage using a methane–oxygen solid oxide cell, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 944–951. doi:10.1039/C0EE00457J.
- [36] C. Graves, S.D. Ebbesen, M. Mogensen, K.S. Lackner, Sustainable hydrocarbon fuels by recycling CO₂ and H₂O with renewable or nuclear energy, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 15 (2011) 1–23. doi:10.1016/j.rser.2010.07.014.
- [37] S.H. Jensen, X. Sun, S.D. Ebbesen, R. Knibbe, M. Mogensen, Hydrogen and synthetic fuel production using pressurized solid oxide electrolysis cells, *Int. J. Hydrogen Energy.* 35 (2010) 9544–9549. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.06.065.
- [38] L. Baqué, A. Caneiro, M.S. Moreno, A. Serquis, High performance nanostructured IT-SOFC cathodes prepared by novel chemical method, *Electrochem. Commun.* 10 (2008) 1905–1908. doi:10.1016/j.elecom.2008.10.010.
- [39] B. Fan, J. Yan, X. Yan, The ionic conductivity, thermal expansion behavior, and chemical compatibility of La_{0.54}Sr_{0.44}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} as SOFC cathode material, *Solid State Sci.* 13 (2011) 1835–1839. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2011.07.007.

- [40] S.P. Jiang, A comparison of O₂ reduction reactions on porous (La,Sr)MnO₃ and (La,Sr)(Co,Fe)O₃ electrodes, *Solid State Ionics*. 146 (2002) 1–22. doi:10.1016/S0167-2738(01)00997-3.
- [41] K. Murata, T. Fukui, H. Abe, M. Naito, K. Nogi, Morphology control of La(Sr)Fe(Co)O_{3-δ} cathodes for IT-SOFCs, *J. Power Sources*. 145 (2005) 257–261. doi:10.1016/j.jpowsour.2004.12.063.
- [42] H. Tu, Y. Takeda, N. Imanishi, O. Yamamoto, Ln_{0.4}Sr_{0.6}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} (Ln=La, Pr, Nd, Sm, Gd) for the electrode in solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics*. 117 (1999) 277–281. doi:10.1016/S0167-2738(98)00428-7.
- [43] V. V. Kharton, F. Figueiredo, L. Navarro, E. Naumovich, A. Kovalevsky, A. Yaremchenko, A. Viskup, a Carneiro, F. Marques, J. Frade, Ceria-based materials for solid oxide fuel cells, *J. Mater. Sci.* 36 (2001) 1105–1117. doi:10.1023/A:1004817506146.
- [44] K. Eguchi, T. Setoguchi, T. Inoue, H. Arai, Electrical properties of ceria-based oxides and their application to solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics*. 52 (1992) 165–172. doi:10.1016/0167-2738(92)90102-U.
- [45] S. Choi, S. Yoo, J. Kim, S. Park, A. Jun, S. Sengodan, J. Kim, J. Shin, H.Y. Jeong, Y. Choi, G. Kim, M. Liu, Highly efficient and robust cathode materials for low-temperature solid oxide fuel cells: PrBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{2-x}Fe_xO_{5+δ}, *Sci. Reports* 3 (2013). doi:10.1038/srep02426.
- [46] L. Blum, U. Packbier, I.C. Vinke, L.G.J. De Haart, Long-term testing of SOFC stacks at forschungszentrum jülich, *Fuel Cells*. 13 (2013) 646–653. doi:10.1002/fuce.201200151.
- [47] M.A. Peña, J.L.G. Fierro, Chemical structures and performance of perovskite oxides, *Chem. Rev.* 101 (2001) 1981–2018. doi:10.1021/cr980129f.
- [48] T. Broux, Thèse, UNIVERSITÉ DE RENNES 1, 2015.
- [49] H. El Shinawi, J.F. Marco, F.J. Berry, C. Greaves, LaSrCoFeO₅ and LaSrCoFeO_{5.5}: new La–Sr–Co–Fe perovskites, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 3253. doi:10.1039/b927141d.
- [50] H. Kruidhof, H. Bouwmeester, R. Vdoorn, A. Burggraaf, Influence of order-disorder

- transitions on oxygen permeability through selected nonstoichiometric perovskite-type oxides, *Solid State Ionics*. 63–65 (1993) 816–822. doi:10.1016/0167-2738(93)90202-E.
- [51] A. Klimkowicz, K. Świerczek, A. Takasaki, B. Dabrowski, Oxygen storage capability in Co- and Fe-containing perovskite-type oxides, *Solid State Ionics*. 257 (2014) 23–28. doi:10.1016/j.ssi.2014.01.018.
- [52] S. Bebelis, V. Kournoutis, A. Mai, F. Tietz, Cyclic voltammetry of $\text{La}_{0.78}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$ and $\text{La}_{0.78}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ electrodes interfaced to CGO/YSZ, *Solid State Ionics*. 179 (2008) 1080–1084. doi: 10.1016/j.ssi.2008.02.028.
- [53] J. Laurencin, M. Hubert, K. Couturier, T. Le Bihan, P. Cloetens, F. Lefebvre-Joud, E. Siebert, Reactive Mechanisms of LSCF Single-Phase and LSCF-CGO Composite Electrodes Operated in Anodic and Cathodic Polarisation, *Electrochim. Acta*. 174 (2015) 1299–1316. doi:10.1016/j.electacta.2015.06.080.
- [54] S.B. Adler, Factors governing oxygen reduction in solid oxide fuel cell cathodes, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4791–4843. doi:10.1021/cr020724o.
- [55] S.B. Adler, Electrode Kinetics of Porous Mixed-Conducting Oxygen Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 3554–3564. doi:10.1149/1.1837252.
- [56] S.B. Adler, X.Y. Chen, J.R. Wilson, Mechanisms and rate laws for oxygen exchange on mixed-conducting oxide surfaces, *J. Catal.* 245 (2007) 91–109. doi:10.1016/j.jcat.2006.09.019.
- [57] Y. Lu, C.R. Kreller, S.B. Adler, J.R. Wilson, S.A. Barnett, P.W. Voorhees, H.-Y. Chen, K. Thornton, Performance Variability and Degradation in Porous $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) F561–F568. doi:10.1149/2.101404jes.
- [58] S.B. Adler, Mechanism and kinetics of oxygen reduction on porous $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ electrodes, *Solid State Ionics*. 111 (1998) 125–134. doi:10.1016/S0167-2738(98)00179-9.
- [59] M. Kuhn, Y. Fukuda, S. Hashimoto, K. Sato, K. Yashiro, J. Mizusaki, Oxygen nonstoichiometry and thermo-chemical stability of perovskite-type $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y = 0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1$) materials, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) 34–42. doi:10.1149/2.050301jes.

- [60] C. Niedrig, S.F. Wagner, W. Menesklou, E. Ivers-Tiffée, Characterization of oxygen-dependent stability of selected mixed-conducting perovskite oxides, *Solid State Ionics*. 273 (2015) 41–45. doi:10.1016/j.ssi.2014.12.008.
- [61] H.J.M. Bouwmeester, M.W. Den Otter, B.A. Boukamp, Oxygen transport in $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$, *J. Solid State Electrochem.* 8 (2004) 599–605. doi:10.1007/s10008-003-0488-3.
- [62] E. Siebert, C. Roux, A. Boréave, F. Gaillard, P. Vernoux, Oxido-reduction properties of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite oxide catalyst, *Solid State Ionics*. 183 (2011) 40–47. doi:10.1016/j.ssi.2010.11.012.
- [63] F.J. Berry, J.F. Marco, X. Ren, Reduction properties of phases in the system $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MO}_3$ (M = Fe, Co), *J. Solid State Chem.* 178 (2005) 961–969. doi:10.1016/j.jssc.2004.10.003.
- [64] X.J. Chen, S.H. Chan, K.A. Khor, Cyclic voltammetry of (La,Sr) MnO_3 electrode on YSZ substrate, *Solid State Ionics*. 164 (2003) 17–25. doi:10.1016/j.ssi.2003.08.006.
- [65] V. Roche, A. Hadjar, J.P. Deloume, T. Pagnier, R. Revel, C. Roux, E. Siebert, P. Vernoux, Physicochemical origins of electrochemical promotion of LSM/YSZ, *Catal. Today*. 146 (2009) 266–273. doi:10.1016/j.cattod.2009.03.031.
- [66] J. Van Herle, S. Diethelm, Electrochemical characterisation of oxygen nonstoichiometry and transport in mixed conducting oxides Application to $\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, *Solid State Ionics*. 174 (2004) 127–134. doi:10.1016/j.ssi.2004.07.028.
- [67] E. Siebert, A. Boréave, F. Gaillard, T. Pagnier, Electrochemical and Raman study of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ reduction, *Solid State Ionics*. 247–248 (2013) 30–40. doi:10.1016/j.ssi.2013.05.006.
- [68] V.C. Kournoutis, F. Tietz, S. Bebelis, Cyclic voltammetry characterization of a $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ electrode interfaced to CGO/YSZ, *Solid State Ionics*. 197 (2011) 13–17. doi:10.1016/j.ssi.2011.06.007.
- [69] J.L.S. C. Déportes, M. Duclot, P. Fabry, J. Fouletier, A. Hammou, M. Kleitz, E. Siebert, *Electrochimie des solides*, Presse Universitaire de Grenoble, 1994.

Chapitre II :
Méthodes d'élaboration
et techniques de caractérisation

Dans ce chapitre, les paramètres d'élaboration des différentes compositions de LSCF ainsi que des dépôts sur les substrats seront détaillés. Les techniques de caractérisation fondamentales principalement utilisées seront également énoncées (Microscopie Électronique à Balayage (MEB) et Diffraction des Rayons X (DRX)). Nous détaillerons également les caractérisations par MEB-FIB (FIB = Focused Ion Beam) et la reconstruction 3D pour une électrode poreuse. Enfin, nous présenterons une description détaillée du montage d'une cellule électrochimique et sa caractérisation par Spectroscopie d'Impédance Électrochimique (SIE) et par voltammétrie cyclique.

2.1 Méthode de préparation des échantillons

2.1.1 Synthèse des poudres

Les différents composés $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$ avec $y = 0 ; 0,2 ; 0,5 ; 0,8 ; 1$, ont été synthétisés en utilisant le procédé de complexation citrate-EDTA modifié [1]. Les différents précurseurs $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Alfa Aesar 99,9 %), $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (Sigma-Aldrich p.a.), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Acros 99 %) et $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich 99,99 %) pesés dans les quantités stœchiométriques sont dissous dans un mélange d'eau distillée, EDTA (Alfa Aesar) et acide citrique (Acros 99,5 %). Le rapport molaire EDTA : acide citrique : ions métalliques est fixé à 1:1,5:1. Le pH de la solution est contrôlé par ajout d'ammoniaque et fixé à pH = 9. La solution est ensuite chauffée à 100°C jusqu'à évaporation de l'eau et formation d'un gel noir. Puis, le produit obtenu est placé dans une étuve à 120 °C pendant une nuit. Après séchage, il est traité thermiquement sous air ambiant à 600 °C pendant 4 heures avec une vitesse de montée en température de 50 °C.h⁻¹ suivi d'un refroidissement de 100 °C.h⁻¹ jusqu'à température ambiante. Un second traitement a également été effectué à 900 °C avec des rampes et des temps de palier identiques au protocole précédent afin d'obtenir des phases pures sans carbonate de strontium. Toutes les poudres ont ensuite été analysées au CMTC (Consortium des Moyens Technologiques Communs) par Diffraction des rayons X (DRX) et Microscopie Électronique à Balayage (MEB).

2.1.2 Préparation des substrats

Le substrat de $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ (CGO) (Praxair, 99,9 %, 20,5 m².g⁻¹), 1 mm d'épaisseur et 18 mm de diamètre, a été préparé par pressage isostatique de la poudre à 300 MPa suivi par un frittage à 1200 °C pendant 2 heures sous air. Les substrats ont ensuite été polis sur chaque

face avec un disque abrasif P400 pendant 2 min à 60 tours.min⁻¹ afin d'obtenir une surface uniforme. Tous les substrats ont été préparés par la plateforme M2E du LEPMI.

2.1.3 Elaboration des électrodes LSCF

2.1.3.1 Couche poreuse

Les électrodes poreuses de LSCF ont été déposées par sérigraphie sur les substrats de CGO. Excepté la poudre commerciale de Marion Technologies, les poudres synthétisées de LSCF sont préalablement broyées à l'aide d'un broyeur planétaire (Fritsch Pulverisette 7). L'encre est composée de 50 % en masse de LSCF broyée et de 50 % d'un solvant commercial (« Produkt KD2921 », Zschimmer & Schwarz) auxquels sont ajoutés 2 % en masse d'un liant (Polyvinyl butyral). Ces trois produits sont ensuite mélangés dans un broyeur à trois cylindres pendant 45 minutes en changeant la distance entre les cylindres de 1,5 à 0,3 mm (EXACT). L'encre obtenue peut alors être déposée sur le substrat à l'aide d'un appareil de sérigraphie (JFP Microtechnic) en utilisant un écran sérigraphique avec des mesh très fines (écran 10"×10", inox 180, mesh 90", JFP Microtechnic) (Figure II - 1). Entre chaque dépôt, la couche a été séchée à 100 °C pendant 10 minutes. L'échantillon sérigraphié subit ensuite deux recuits sous air ambiant, le premier à 450 °C pendant 2 heures (1 °C.min⁻¹) pour éliminer la phase organique (le solvant et le liant), le second à 900 °C pendant 2 heures (2 °C.min⁻¹) pour améliorer le contact entre l'électrode et le substrat. Cette température est cependant plus basse que celle indiquée dans la littérature pour les films de LSCF sérigraphiés [2].

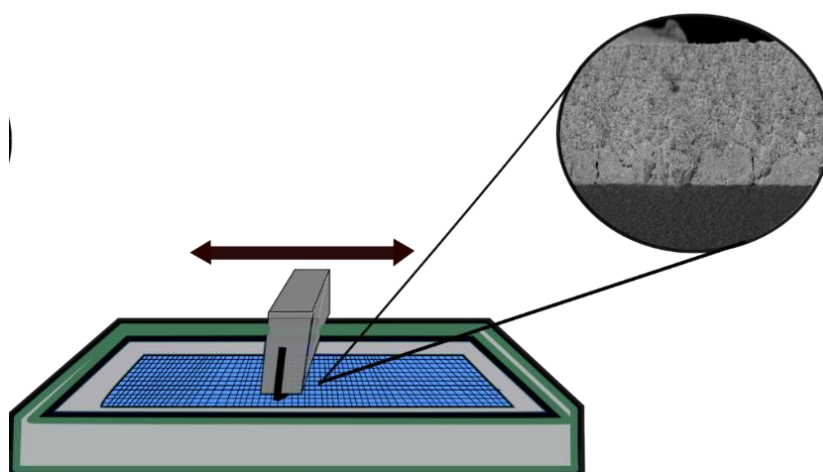


Figure II - 1. Schéma simplifié de sérigraphie [3].

2.1.3.2 Couche « dense » et colonnaire

Les échantillons de microstructure « dense » et colonnaire de LSCF28 ont été réalisés par atomisation électrostatique (Electrostatic Spray Deposition, ESD) [3–5]. Les sels de précurseurs de $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Prolabo, 99,99 %), $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Strem Chemicals, 99 %), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 99,999 %) et $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich, 99,99 %) ont été pesés en quantités stœchiométriques puis dissous dans un mélange éthanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 99,9 % ; Prolabo) et éther monobutylique de diéthylène-glycol (ou butyl carbitol, $\text{C}_4\text{H}_9(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OH}$, 99+ % ; Acros Organics 99+ %) avec le ratio volumique 1:2. La concentration totale des sels est de $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$. Les paramètres de dépôt pour les deux microstructures sont regroupés dans le Tableau II - 1, conformément aux travaux de thèse de O. Celikbilek [3] et D. Marinha [5]. Après le dépôt, les échantillons ont été recuits à 900°C sous air ambiant pendant 2 heures.

Tableau II - 1. Paramètres de dépôt pour l'échantillon « dense » et colonnaire : T température, Q débit, d distance entre l'aiguille et le substrat, t temps de dépôt et Tension appliquée entre l'aiguille et le substrat.

Microstructure	T ($^\circ\text{C}$)	Q (mL.h^{-1})	d (mm)	t (h)	Tension (kV)
« Dense »	300	1,59	30	1	8-10
Colonnaire	300	1,50	15	6	5-6

2.2. Techniques de caractérisation physico-chimique

2.2.1. Diffraction des Rayons X

La Diffraction des Rayons X (DRX) a été réalisée avec un diffractomètre PANalytical MPDPro (Philips) équipé d'un détecteur Lynx Eye avec un monochromateur de type Johansson Ge (111) en utilisant la radiation de $\text{Cu } K_{\alpha_1}$ ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$). Les données ont été collectées grâce au montage Bragg-Brentano en 2θ entre 20 et 100° avec un pas de $0,033^\circ$ et un temps par pas de $0,25 \text{ s}$. L'identification des phases a été effectuée en utilisant la base de données de diffraction du Centre International (International Centre for Diffraction Data ICDD). L'affinement structural a été obtenu *via* Fullprof Suite par les méthodes de Le Bail et de Rietveld.

2.2.2. Microscopie Électronique à Balayage

La caractérisation de la microstructure de LSCF a été réalisée par Microscopie Électronique à Balayage (MEB, ZEISS Ultra 55) avec un canon à émission de champs

fonctionnant à 3-10 kV et avec une distance de travail de 6,4-7 mm. Un dépôt de palladium a été réalisé par PVD (dépôt physique en phase vapeur) sur les échantillons afin d'éviter l'effet de charge.

2.2.3. MEB-FIB

2.2.3.1 Principe de fonctionnement et configuration

Le MEB-FIB est une technique destructive qui permet de reconstruire une image 3D d'un échantillon avec une haute résolution à partir des images 2D obtenues par MEB, tranche par tranche en coupant l'échantillon par un faisceau ionique. Son principe de fonctionnement est représenté en Figure II - 2. Dans ce système, deux faisceaux coexistent avec un angle de 54° entre les deux. L'imagerie a été effectuée en utilisant la double colonne du faisceau ionique (FIB) en Ga^+ et la Microscopie Électronique à Balayage à émission de champ (MEB-FEG, NVISION 40, Zeiss). Un dépôt de carbone a été réalisé sur la surface du volume ciblé afin d'offrir un appui, prévenir le risque de charge et faciliter la reconstruction d'images. La séquence d'images a été obtenue en utilisant une énergie de faisceau ionique de 30 kV et 0,700 nA. Les images ont été collectées en utilisant un détecteur d'électrons secondaires ou d'ions secondaires (SESI) avec une tension d'accélération d'électron de 1,5 kV. Le volume de $705 \mu\text{m}^3$ est analysé dans cette étude avec une taille de voxel de 20 nm.

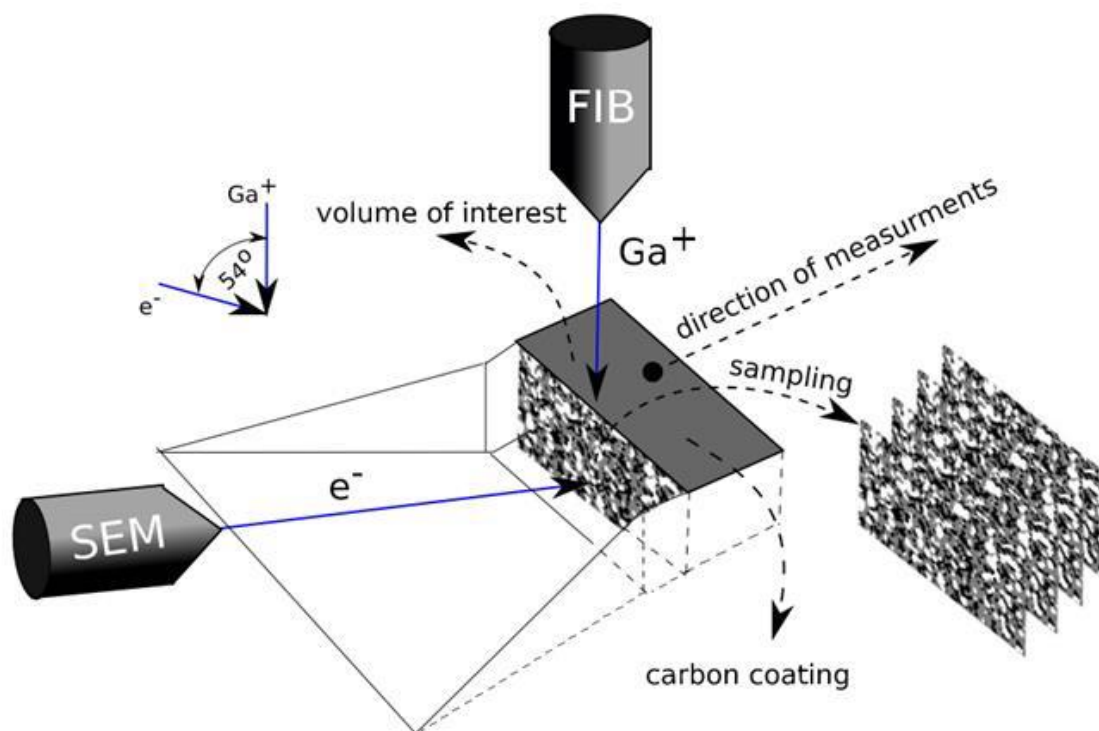


Figure II - 2. Vue schématique d'un MEB-FIB et principe de fonctionnement [6].

2.2.3.2 Traitement d'image et analyse

Le traitement d'images MEB-FIB a été réalisé via ImageJ®. L'ensemble des images 2D enregistrées (plusieurs centaines) sont tout d'abord ajustées en termes d'alignement, de seuillage du niveau de gris et de l'étiquetage des phases (par exemple, la couleur noire correspond aux pores et le gris correspond à la phase solide ou LSCF). Après ce traitement, le volume 3D peut être généré. Ensuite, ce volume 3D est analysé *via* le programme Matlab® réalisé par le LITEN-CEA (en collaboration avec J. Laurencin). Cet outil permet de calculer les paramètres microstructuraux essentiels tels que la fraction volumique des pores et de la phase solide, le diamètre moyen des pores et de LSCF, la surface spécifique LSCF/phase gaz, mais aussi les facteurs de tortuosité pour les deux phases.

2.2.3. Techniques électrochimiques

Les mesures électrochimiques ont été réalisées en utilisant une configuration à trois électrodes. Sa géométrie est représentée en Figure II - 3. Pour les mesures avec LSCF poreux, l'électrode de travail et la contre électrode sont LSCF et ont été placées symétriquement (surface d'électrode de 0,8 à 1,1 cm² en fonction de l'échantillon). Pour les tests avec LSCF « dense » et colonnaire (surface d'électrode de 0,5 cm²), une contre électrode en argent (Ferro L-200N) a été déposée symétriquement par rapport à l'électrode de travail de LSCF. Un fil d'argent placé à la périphérie de la pastille de CGO, c'est-à-dire au milieu de la hauteur du cylindre (Cf. Figure II - 3), constitue l'électrode de référence. Cette géométrie garantit une densité de courant uniforme à travers la cellule ce qui permet de résoudre le problème lié à la position de l'électrode de référence en électrochimie à l'état solide (voir Annexe A) [8]. Des grilles d'or avec une surface équivalente à celle des électrodes de LSCF ont été utilisées comme collecteurs de courant (Alfa Aesar, 52 mesh woven from 0,102 mm). Le contact électrique entre les grilles et l'échantillon a été assuré par pression mécanique. Les mesures électrochimiques ont été réalisées entre 300 et 700 °C, dans un four vertical avec un flux de 3 L.h.⁻¹ de gaz synthétique. La pression partielle d'oxygène a été mesurée par une jauge à oxygène placée à la sortie du four.

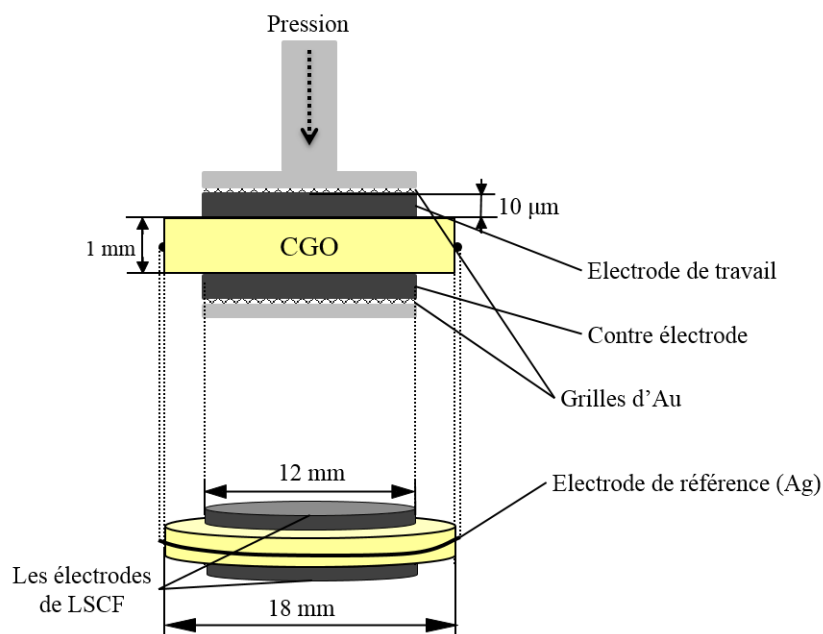


Figure II - 3. Description de configuration à trois électrodes.

2.2.3.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les mesures électrochimiques ont été réalisées avec un potentiostat Solartron SI 1280B. L'impédance électrochimique a d'abord été mesurée à la tension de circuit ouvert (Open Circuit Voltage, OCV) en fonction de la température afin de vérifier la reproductibilité de l'électrode et évaluer la précision des mesures. Ces mesures ont été effectuées avec une amplitude de signal en courant alternatif (CA) de 50 mV, dans la gamme de fréquence de 20 kHz à 0,5 Hz. Les spectres d'impédance ont été décomposés à partir de circuits électriques équivalents (Figure II - 4) utilisant le logiciel EC-Lab® (11.01). Ceci a permis de déterminer la résistance en série, R_s , correspondant à l'intersection avec l'axe réel à haute fréquence, la résistance de polarisation d'électrode, R_{pol} , déterminée à l'intersection à basse fréquence, et la fréquence au sommet f_0 comme illustré en Figure II - 5a. L'exemple de cette figure montre l'allure d'un spectre d'impédance typique obtenu à l'OCV pour une électrode de LSCF28 poreuse. Comme attendu, le spectre a une forme dite de Gerischer classique [9]. Les erreurs de R_s , R_{pol} et f_0 ont été estimées à partir des mesures sur 4 échantillons poreux similaires. La Figure II - 5b représente le graphique d'Arrhenius de R_s et montre que l'erreur de mesure est faible ($\pm 0,05$ à l'échelle logarithmique) à faible température mais qu'elle augmente avec la température ($T > 490$ °C) ($\pm 0,07$ $\Omega \cdot \text{cm}^2$ à l'échelle logarithmique). Cette augmentation de l'erreur peut être attribuée à la résistance de contact supplémentaire qui ne peut pas être négligée à haute température et varie de 0,1 à 0,5 Ω . Pour $\log(R_{pol})$ (Figure II - 5c), l'erreur

était constante dans toute la gamme de température ($\pm 0,11$ à l'échelle logarithmique). La capacité électrochimique, C_{chem} , a été calculée à partir de la relation :

$$R_{\text{pol}} \times C_{\text{chem}} \times f_0 = 1 \quad (\text{Équation II-1})$$

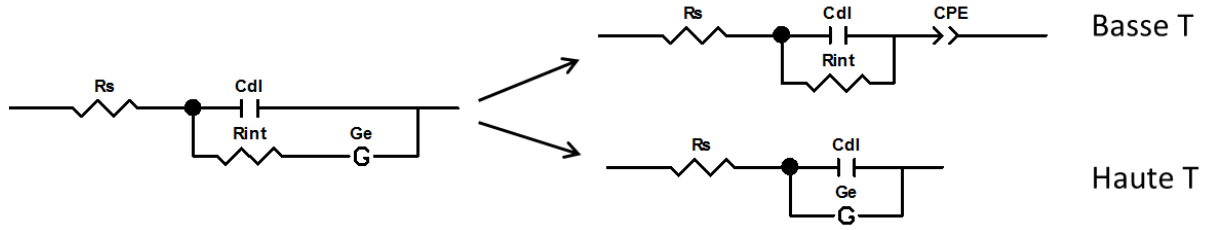


Figure II - 4. Circuits électriques équivalents : R_s résistance en série ; C_{dl} capacité double couche ; R_{int} résistance d'interface LSCF/CGO ; G_e résistance de polarisation de type Gerischer ; CPE « capacitive constant phase élément ».

De la même façon que pour R_{pol} , l'erreur sur $\log(f_0)$ (Figure II - 5d) se révèle indépendante de la température ($\pm 0,16$ à l'échelle logarithmique).

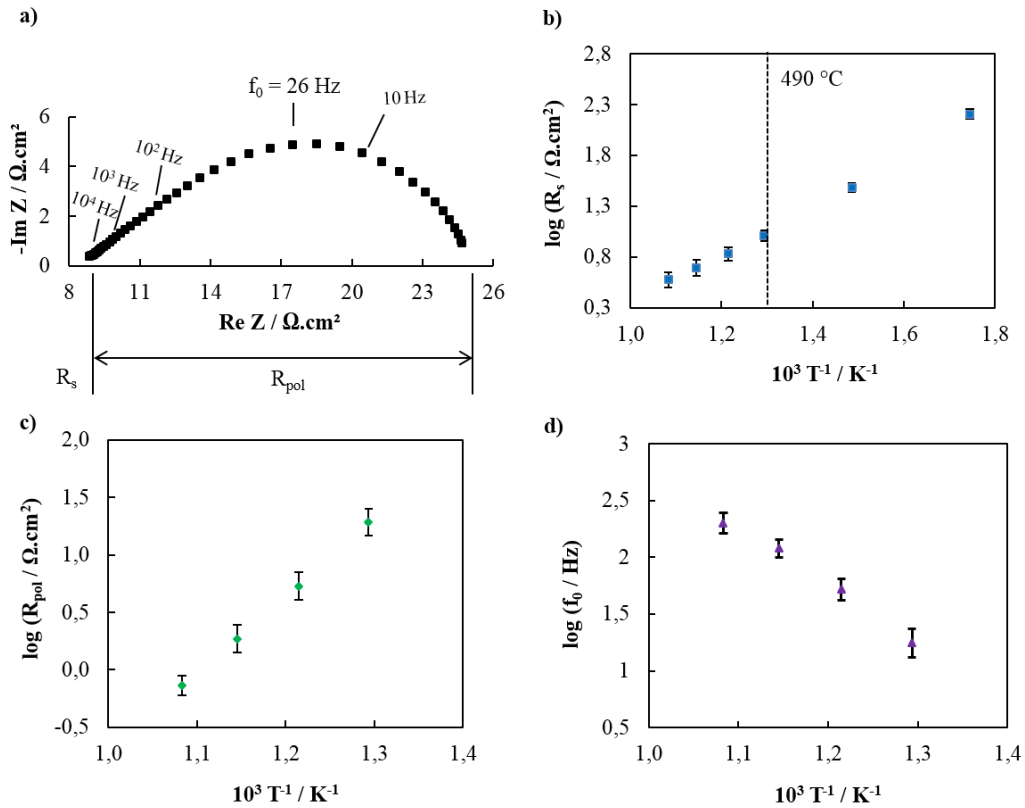


Figure II - 5. a) Spectre d'impédance typique à l'OCV ($p(\text{O}_2) = 0,21 \text{ atm}$, $T = 500 \text{ °C}$). Loi d'Arrhenius pour (b) R_s , (c) R_{pol} et (d) f_0 . L'erreur a été estimée à partir de 4 couches poreuses similaires de LSCF28 déposées sur CGO.

Les courbes de polarisation ainsi que les spectres d'impédance sous polarisation ont été enregistrés sur une seule électrode pour toutes les compositions de LSCF. La courbe de polarisation a été mesurée en mode potentiostatique. Le potentiel appliqué, E , varie de 0,3 à -0,7 V avec un pas de 50 mV. Le temps d'équilibrage a été fixé à 600 s conformément aux courbes chrono-ampérométriques (I vs t) enregistrées pour vérifier la stationnarité de courant. Les spectres d'impédance sous polarisation ont été enregistrés à chaque potentiel appliqué avec une amplitude de signal en CA de 50 mV. La variation de R_s en fonction de E a également été étudiée pour différentes compositions de LSCF. Les courbes de polarisation sont présentées en $\log(j)$ vs η , où η est la surtension qui correspond au potentiel appliqué corrigé de la chute ohmique :

$$\eta = E - R_s(E) \times j \quad (\text{Équation II-2})$$

où j est la densité de courant calculée par rapport à la surface d'électrode.

2.2.3.2. Voltammétrie cyclique

Les mesures de voltammétrie cyclique ont été effectuées en variant linéairement le potentiel d'électrode avec la vitesse de balayage, v , dans la gamme de vitesse $0,5 \text{ mV.s}^{-1}$ – 500 mV.s^{-1} entre 0,5 et -1,3 V. Le prétraitement anodique (à 0,1 V pendant 20 min si sous air et 0,15 V si sous argon) a été appliqué afin de stabiliser le même état d'oxydation d'électrodes correspondant à l'absence de lacunes d'oxygène dans LSCF ($\delta = 0$). Le potentiel sur les voltammogrammes n'a pas été corrigé de la chute ohmique et correspond au potentiel appliqué, E , selon la terminologie de la relation (Équation II-2). Le potentiel de pic, η_p , a été déterminé à partir de E par correction de la chute ohmique et ramené à une pression de 1 atm en oxygène selon l'équation de Nernst :

$$\eta_p(V/1 \text{ atm}) = \eta(V/x \text{ atm}) + RT/4F \ln x \quad (\text{Équation II-3})$$

où x est la pression d'oxygène ($p(\text{O}_2)$) de l'atmosphère correspondante. Cette correction permet de conserver la même échelle de potentiel et de pouvoir comparer les résultats obtenus sous différentes $p(\text{O}_2)$.

Enfin, le potentiel à circuit ouvert a été mesuré avant chaque manipulation et, comme attendu, sa valeur était pratiquement nul.

Références

- [1] N. Li, A. Boréave, J.-P. Deloume, F. Gaillard, Catalytic combustion of toluene over a Sr and Fe substituted LaCoO_3 perovskite, *Solid State Ionics*. 179 (2008) 1396–1400. doi:10.1016/j.ssi.2008.01.060.
- [2] V.C. Kournoutis, F. Tietz, S. Bebelis, Cyclic voltammetry characterization of a $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ electrode interfaced to CGO/YSZ, *Solid State Ionics*. 197 (2011) 13–17. doi:10.1016/j.ssi.2011.06.007.
- [3] O. Celikbilek, Thèse, LEPMI, 2016.
- [4] D. Marinha, L. Dessemond, J.S. Cronin, J.R. Wilson, S.A. Barnett, E. Djurado, Microstructural 3D reconstruction and performance evaluation of LSCF cathodes obtained by electrostatic spray deposition, *Chem. Mater.* 23 (2011) 5340–5348. doi:10.1021/cm2016998.
- [5] D. Marinha, Thèse, LEPMI, 2010.
- [6] G. Brus, K. Miyawaki, H. Iwai, M. Saito, H. Yoshida, Tortuosity of an SOFC anode estimated from saturation currents and a mass transport model in comparison with a real micro-structure, *Solid State Ionics* 265 (2014) 13-21. doi:10.1016/j.ssi.2014.07.002.
- [7] O. Sze, N. Sum, E. Djurado, T. Pagnier, C. Roux, E. Siebert, Raman investigation of the O_2 , Pt / YSZ electrode under polarization, 176 (2005) 2599–2607. doi:10.1016/j.ssi.2005.06.006.
- [8] J. Rutman, I. Riess, Reference electrodes for thin-film solid-state ionic devices, *Solid State Ionics*. 179 (2008) 108–112. doi:10.1016/j.ssi.2007.12.040.
- [9] S.B. Adler, Electrode Kinetics of Porous Mixed-Conducting Oxygen Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 3554. doi:10.1149/1.1837252.

Chapitre III :
Effet de la microstructure sur la
voltammétrie cyclique de
 $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ déposé sur CGO

Dans ce chapitre, $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) déposé sur $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\delta}$ (CGO) a été étudié par des mesures d'impédance sous courant continu et par voltammétrie cyclique dans une gamme de températures de 300 à 700 °C et sous des pressions partielles d'oxygène égales à 0,21 et $1,8 \cdot 10^{-4}$ atm.

Dans une première partie, une étude expérimentale a été réalisée dans le but de mieux comprendre le rôle de la microstructure et de la pression partielle d'oxygène sur l'allure des voltammogrammes. LSCF a été élaboré avec deux microstructures différentes : (i) un film mince dense de 1,8 μm d'épaisseur déposé par atomisation électrostatique (Electrostatic Spray Deposition, ESD) [1] et (ii) un film poreux de 10 μm d'épaisseur préparé par sérigraphie (Screen Printing, SP)

Afin de valider les résultats expérimentaux, un travail de simulation de la réponse en voltammétrie a été réalisé à l'aide d'un modèle développé au CEA [2]. Les voltammogrammes ont été simulés en fonction de paramètres microstructuraux (surface spécifique, épaisseur, fraction volumique de phase solide (LSCF) de l'électrode et de la pression partielle. Ce travail sera présenté dans un deuxième temps.

L'ensemble des résultats sera discuté dans une troisième partie en mettant l'accent sur le rôle de la vitesse de la réaction chimique d'échange de l'oxygène entre LSCF et la phase gaz.

3.1 Étude de l'échantillon dense

3.1.1 Microstructure

La Figure III - 1 présente les images MEB de la surface et de la coupe polie d'une couche dense de LSCF d'approximativement 1,8 μm d'épaisseur déposée par ESD sur CGO. L'électrode présente une bonne adhérence avec l'électrolyte et sa microstructure est homogène. Des nanoporosités ouvertes et fermées ont été mises en évidence comme cela a été montré précédemment par *Marinha et al.* [3]. Cependant, l'image de la surface montre que la porosité ouverte est faible. Par conséquent, cette couche peut être considérée comme nanoporeuse en comparaison avec les couches denses préparées par ablation laser pulsée (Pulsed Laser Deposition, PLD) [4], mais nous qualifierons cet échantillon de « dense » dans la suite de ce manuscrit.

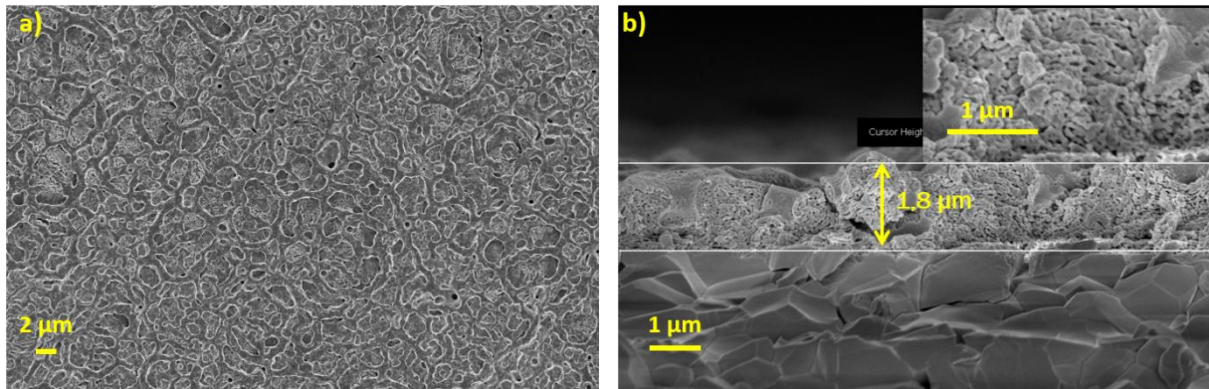


Figure III - 1. Images MEB de la surface (a) et d'une coupe polie (b) d'une électrode dense de LSCF déposée par ESD sur CGO.

3.1.2 Spectres d'impédance

3.1.2.1 Résultats à l'OCV

Tout d'abord, une étude de l'impédance électrochimique à l'OCV a été menée à 300 et 500 °C sous $p(\text{O}_2) = 0,21$ atm. La Figure III - 2 présente les allures des spectres d'impédance obtenus.

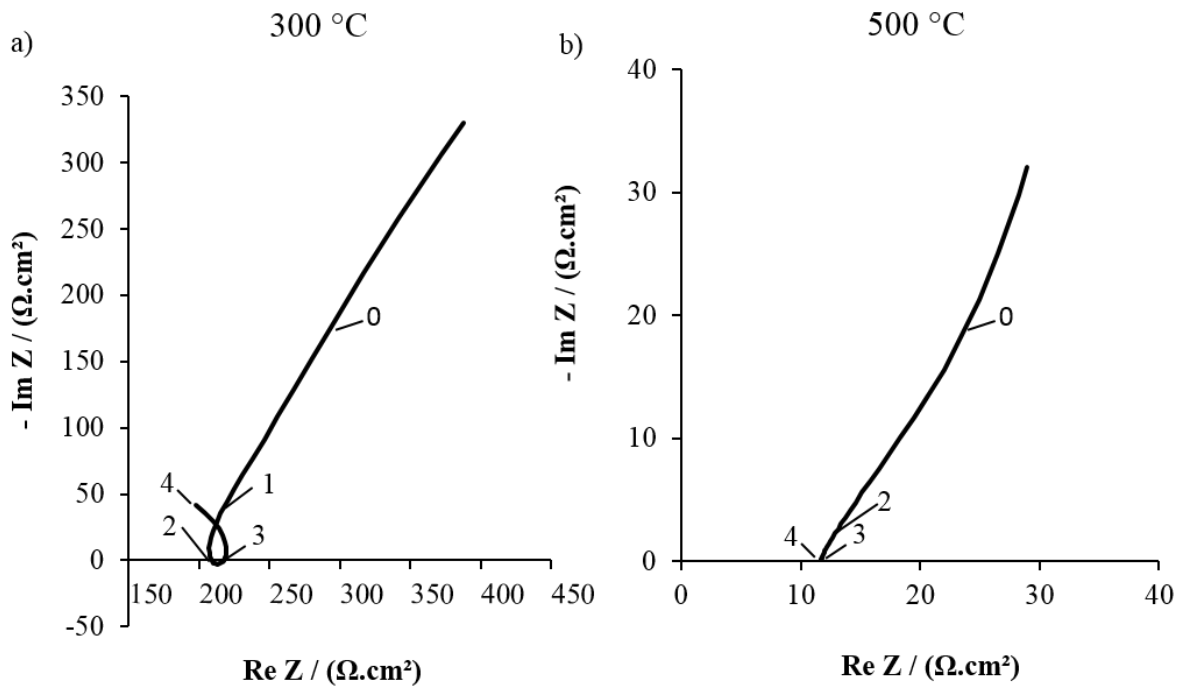


Figure III - 2. Spectres d'impédance à l'OCV sous air ($p(\text{O}_2) = 0,21$ atm) à 300 °C (a) et 500 °C (b).

Dans les gammes de fréquences et de températures étudiées, aucune fréquence au sommet n'a pu être déterminée, ce qui est caractéristique d'un très faible échange chimique d'oxygène entre LSCF et la phase gaz (Cf. Chapitre 1. Étude bibliographique, partie 1.3). Ce résultat peut être expliqué par la microstructure dense de l'électrode. Les lacunes d'oxygène créées à l'interface CGO/LSCF peuvent pénétrer dans LSCF sur une distance plus importante, qui peut devenir du même ordre de grandeur que l'épaisseur d'électrode (finite length Gerischer [5,6]). Dans le domaine de fréquence étudié, le diagramme d'impédance devient similaire à celui d'une composé d'insertion (stockage de l'oxygène dans LSCF avec faible échange avec le gaz). En effet, il faudrait descendre beaucoup plus bas en fréquence pour pouvoir observer le demi-cercle fermé ou quasi fermé (lié à la nature finie de la diffusion).

Le spectre d'impédance à l'OCV à 500 °C sous air a été comparé avec les résultats obtenus pour une même électrode dans le cadre de la thèse de Daniel Marinha [7] (Figure III - 3). Les résultats très différents pourraient s'expliquer par un montage différent des cellules de mesure. L'origine du demi-cercle fermé à 500 °C dans l'étude de D. Marinha pourrait être due à l'utilisation de grilles de Pt comme collecteurs de courant, celles-ci pouvant accélérer la réaction de l'oxygène étant donné les bonnes propriétés catalytiques du platine auxquelles s'ajoute la faible épaisseur de l'électrode.

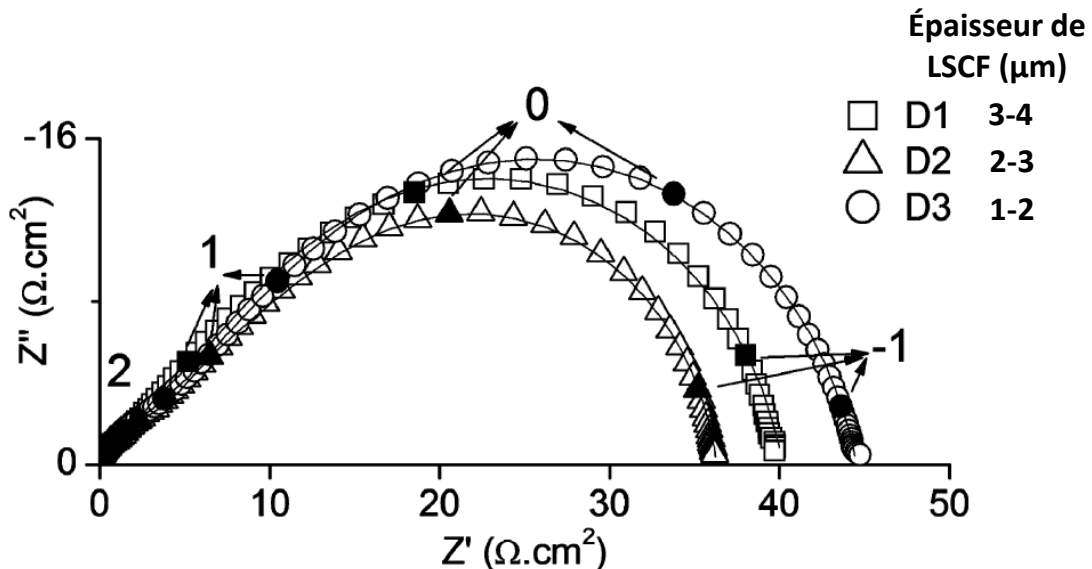


Figure III - 3. Spectres d'impédance à l'OCV à 500 °C (mesure avec les grilles de Pt) de D. Marinha [3,7].

Afin de vérifier cette hypothèse, un test a été réalisé sur notre électrode dense en remplaçant les grilles d'or par des grilles de platine (Figure III - 4). Les spectres d'impédance

obtenus sont très semblables. On note seulement un faible décalage sur la distribution en fréquence et une valeur de R_s plus faible. Par conséquent, l'incohérence entre le résultat obtenu au cours de ce travail et celui de Marinha pourrait être essentiellement expliquée par une différence de microstructure et/ou une composition de LSCF légèrement différente. Mais ce point reste à vérifier. En revanche, le diagramme observé sur les couches denses dans notre travail est cohérent avec celui obtenu par Baumann *et al.* [5] à haute température (800 °C) sur couche dense de LSCF riche en Co déposé par PLD.

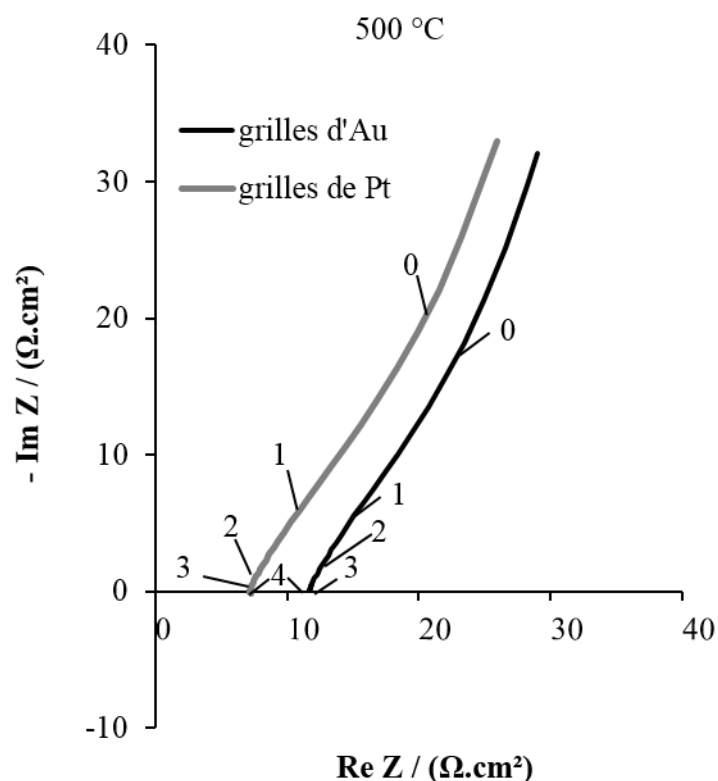


Figure III - 4. Spectres d'impédance à l'OCV sous ($p(\text{O}_2) = 0,21 \text{ atm}$) enregistrés avec des grilles de Pt (gris) et d'Au (noir) à 500 °C.

3.1.2.2 Impédance vs polarisation

Dans un second temps, les spectres d'impédance ont été enregistrés sous air en fonction du potentiel appliqué. Les spectres d'impédance obtenus à 500 °C sont présentés Figure III - 5 où l'on peut constater une variation de la résistance en série R_s et l'impédance faradique suivant le potentiel appliqué. Les diagrammes obtenus présentent beaucoup de bruit, surtout sous forte polarisation cathodique.

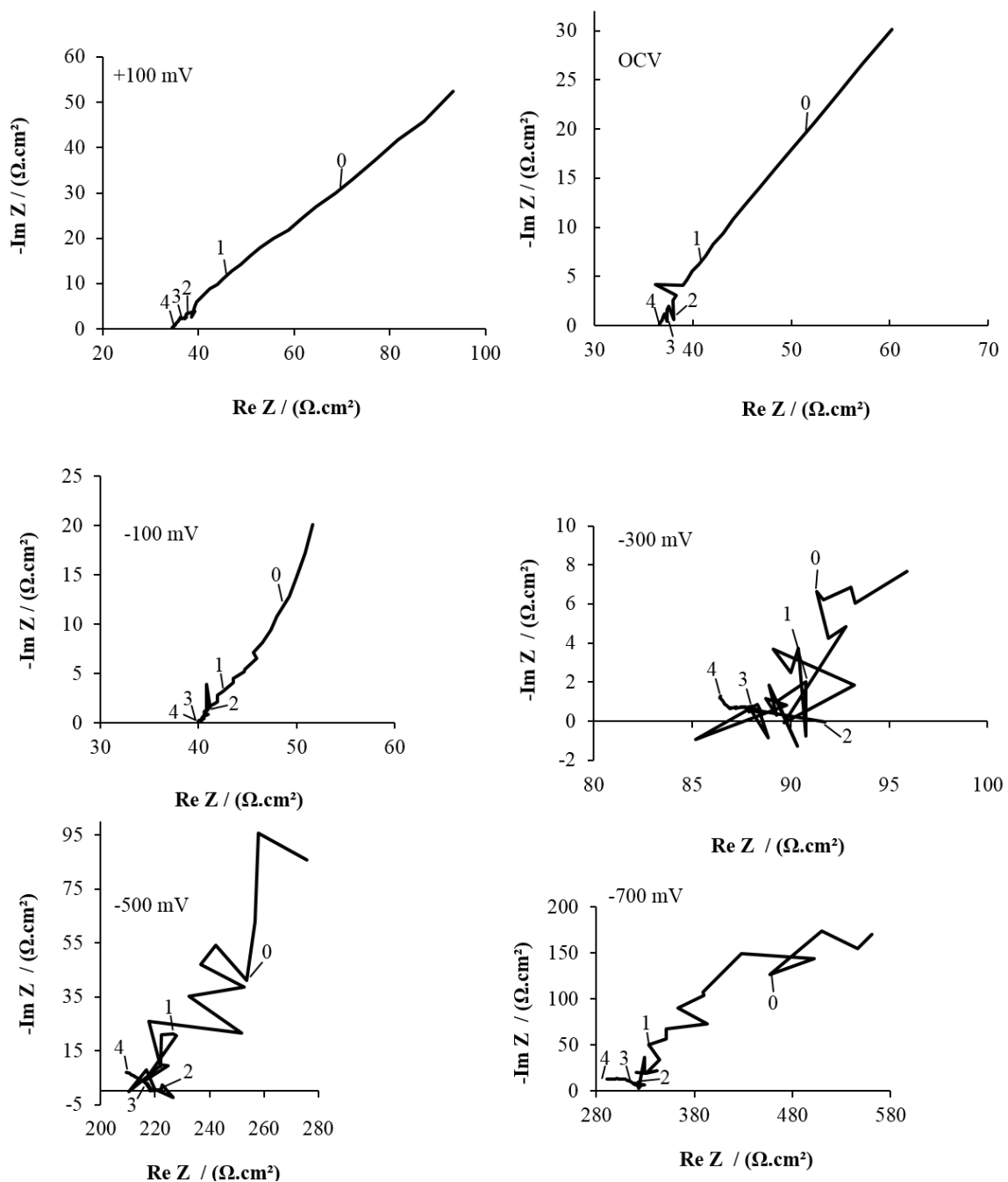


Figure III - 5. Spectres d'impédance d'une électrode dense sous $p(\text{O}_2) = 0,21 \text{ atm}$ à 500 °C en fonction du potentiel appliqué.

L'évolution de la valeur de la résistance en série R_s en fonction du potentiel E appliqué est représentée sur la Figure III - 6. La valeur de R_s augmente sous forte polarisation cathodique, et cet accroissement commence d'autant plus tôt que la température est basse. Un tel décalage de R_s pour des valeurs élevées de polarisation cathodique a déjà été observé par Baumann *et al.* [5] pour des microélectrodes de LSCF riche en cobalt. Ce phénomène a été expliqué par la diminution de la conductivité de LSCF et l'augmentation de la concentration en lacunes

d'oxygène dans des conditions réductrices [8]. La valeur de R_s proche de l'OCV a été comparée avec la valeur R_s^{CGO} calculée à partir de la conductivité de CGO rapportée par Steele [9]. R_s est beaucoup plus grande que R_s^{CGO} , ce qui peut être attribué à un phénomène de constriction car l'épaisseur de la couche n'est que de $1,8\ \mu\text{m}$ et donc pas assez épaisse pour un bon collectage de courant avec les grilles [10,11]. Par ailleurs, la conductivité électronique de LSCF diminue quand la concentration en lacunes d'oxygène $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ augmente. Le phénomène de constriction devient alors plus important dans les conditions réductrices menant ainsi à $R_s \gg R_s^{\text{CGO}}$ sous polarisation cathodique.

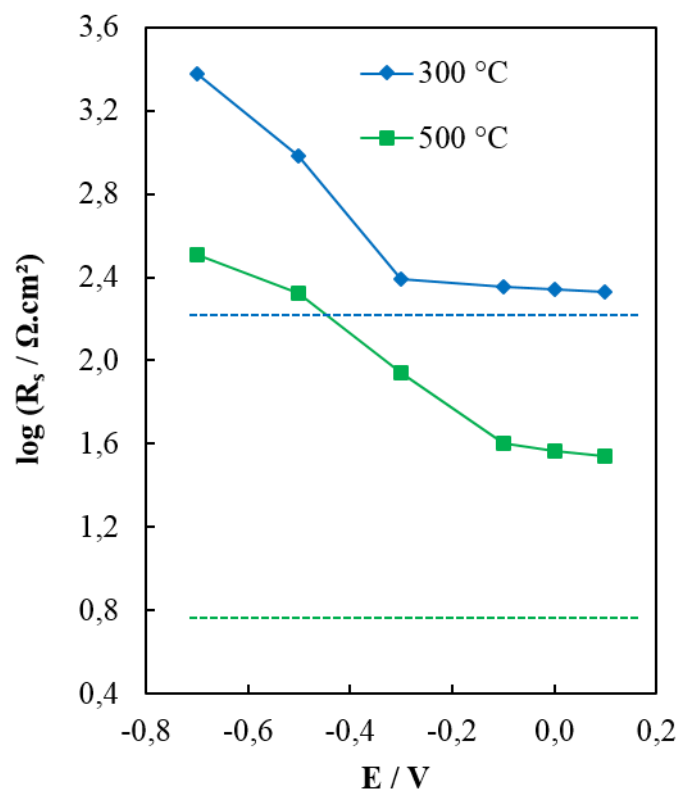


Figure III - 6. Variation de R_s en fonction du potentiel appliqué pour deux températures différentes. Les lignes pointillées représentent la comparaison avec R_s^{CGO} calculée à partir de la littérature [9] sous $p(\text{O}_2) = 0,21\ \text{atm}$ pour 300 et $500\ ^\circ\text{C}$.

3.1.3 Courbes de polarisation

La Figure III - 7 ne représente que quelques points des courbes de polarisation ($\log(j)$ vs η) d'une couche dense à 300 et $500\ ^\circ\text{C}$ sous $p(\text{O}_2) = 0,21\ \text{atm}$. Comme attendu, le courant stationnaire de la couche dense est faible sous polarisation cathodique et augmente avec la température. Un début de courant limite est observé à $300\ ^\circ\text{C}$. Il n'est en revanche pas observé à $500\ ^\circ\text{C}$, mais il pourrait être mis en évidence pour une polarisation cathodique plus élevée.

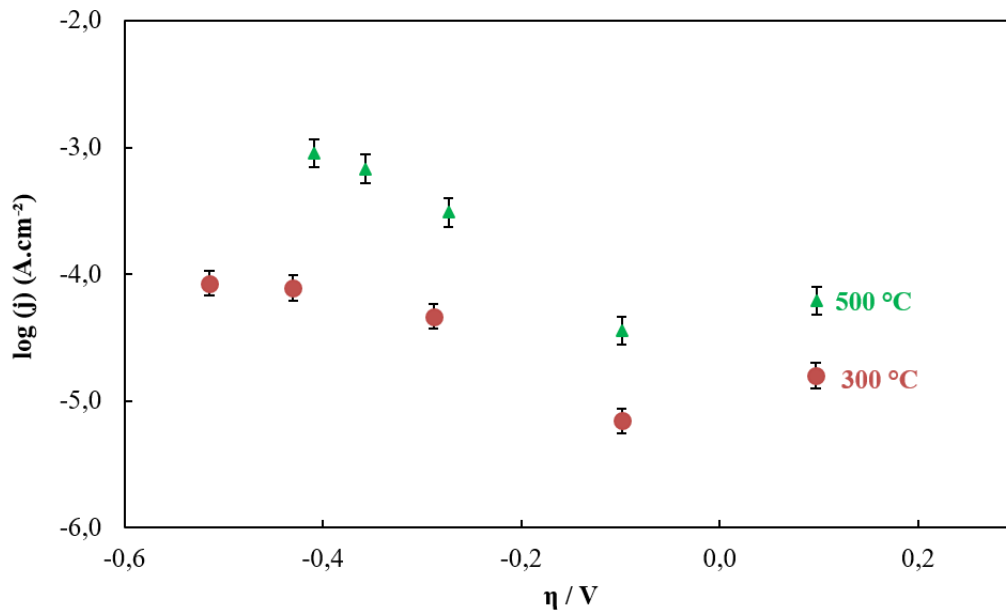


Figure III - 7. Quelques points correspondants aux courbes de $\log(j)$ vs η pour une couche dense enregistrés à 300 et 500 °C sous $p(\text{O}_2) = 0,21$ atm.

3.1.4 Courbes de voltammétrie cyclique

3.1.4.1 Allure typique

La Figure III - 8 montre la réponse typique de LSCF dense obtenue en voltammétrie à différentes vitesses de balayage à 300 et 500 °C. Par exemple, le voltammogramme cyclique à 300 °C présente un pic cathodique en balayage aller (de 0,15 V à -1,5 V) et un pic anodique en balayage retour (de -1,5 V à 0,15 V). Les pics ont quasiment les mêmes formes et approximativement les mêmes surfaces à 300 °C (Tableau III - 1). En revanche, à 500 °C, les surfaces des pics anodiques sont supérieures à celles des pics cathodiques et ce phénomène est d'autant plus important que la vitesse de balayage est faible. Ceci indique que toutes les espèces réduites liées au pic cathodique ont été ré-oxydées en balayage retour (pic anodique). Finalement, comme attendu, l'intensité des pics augmente avec la vitesse de balayage à 300 comme à 500 °C.

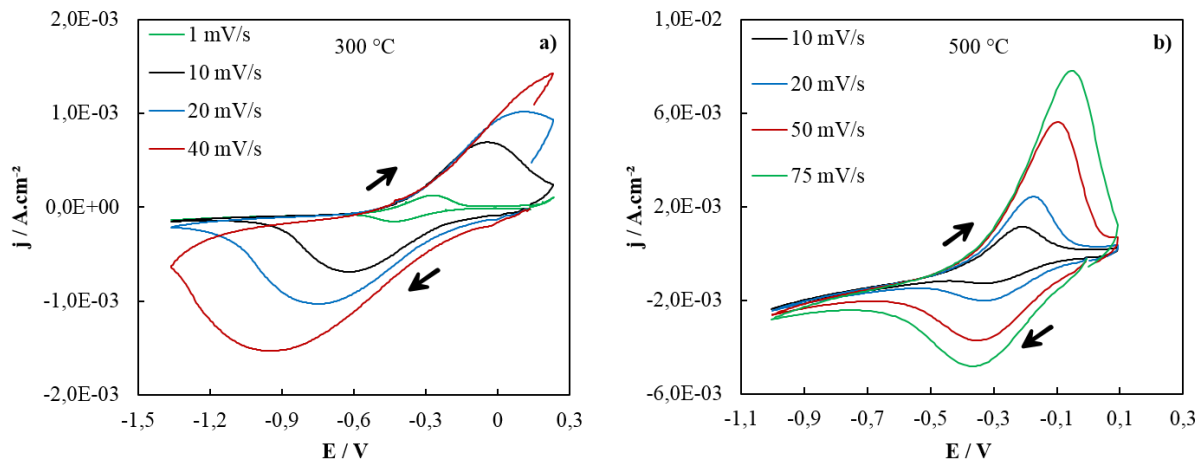


Figure III - 8. Voltammogrammes typiques (prétraitement à 0,1 V pendant 20 min, $p(\text{O}_2) = 0,21 \text{ atm}$) (a) à $T = 300 \text{ °C}$, $v = 1 ; 10 ; 20 ; 40 \text{ mV.s}^{-1}$ et (b) à $T = 500 \text{ °C}$, $v = 10 ; 20 ; 50 ; 75 \text{ mV.s}^{-1}$.

Tableau III - 1. Aire des pics des voltammogrammes cycliques à 300 et 500 °C.

300 °C			500 °C		
$v \text{ (mV.s}^{-1}\text{)}$	$S_{pc} \text{ (mC)}$	$S_{pa} \text{ (mC)}$	$v \text{ (mV.s}^{-1}\text{)}$	$S_{pc} \text{ (mC)}$	$S_{pa} \text{ (mC)}$
1	-12	12	10	-4,6	15,6
10	-10	9	20	-6,7	14,3
20	-9,5	-	50	-7,8	12,6
40	-8,5	-	75	-8,5	11,5

3.1.4.2 Effet de la vitesse de balayage sur les voltammogrammes (couche mince dense)

L'effet de la vitesse de balayage sur les voltammogrammes a été abordé par la détermination de la variation du potentiel de pic, η_p , et du courant de pic, I_p . Les potentiels des pics E_{pc} et E_{pa} ont été déterminés comme illustré en Figure III - 9 sur l'exemple de l'échantillon poreux sous $p(\text{O}_2) = 1,8.10^{-4} \text{ atm}$. Pour rappel, les potentiels des pics cathodique, E_{pc} , et anodique, E_{pa} , sont relevés aux extrémums des courbes, tandis que le courant de pic cathodique, I_{pc} , est le courant mesuré pendant le balayage aller. En revanche, la détermination du courant de pic anodique, I_{pa} , est plus complexe car sa valeur va forcément dépendre de la vitesse de balayage et du potentiel de balayage retour. Par conséquent, il nous paraît alors

pertinent d'estimer ce courant de pic anodique en mesurant la hauteur du pic retour par rapport à la ligne de base. Cette ligne de base est la prolongation du courant limite (sur la partie cathodique du voltammogramme) et de la courbe retour ou la courbe de polarisation en partie anodique (courbe rouge sur la Figure III - 9). En effet, nous avons montré (Cf. Annexe B) que la réaction d'électrode à oxygène a lieu par le chemin de surface en anodique et que celui-ci se produit en parallèle du mécanisme de bulk. Il faut remarquer qu'en procédant ainsi la ligne de base et la courbe de polarisation à 300 et 500 °C sont confondues. Le potentiel de pic, η_p , a été calculé à partir de E_p , en tenant compte de la correction de la chute ohmique avec le courant de pic non corrigé de la ligne de base. Lors de la correction, nous avons utilisé soit R_s mesurée à l'OCV, en accord avec la littérature [12], soit la valeur de R_s correspondant à $E = E_p$ d'après la Figure III - 6 (R_s vs. E_p).

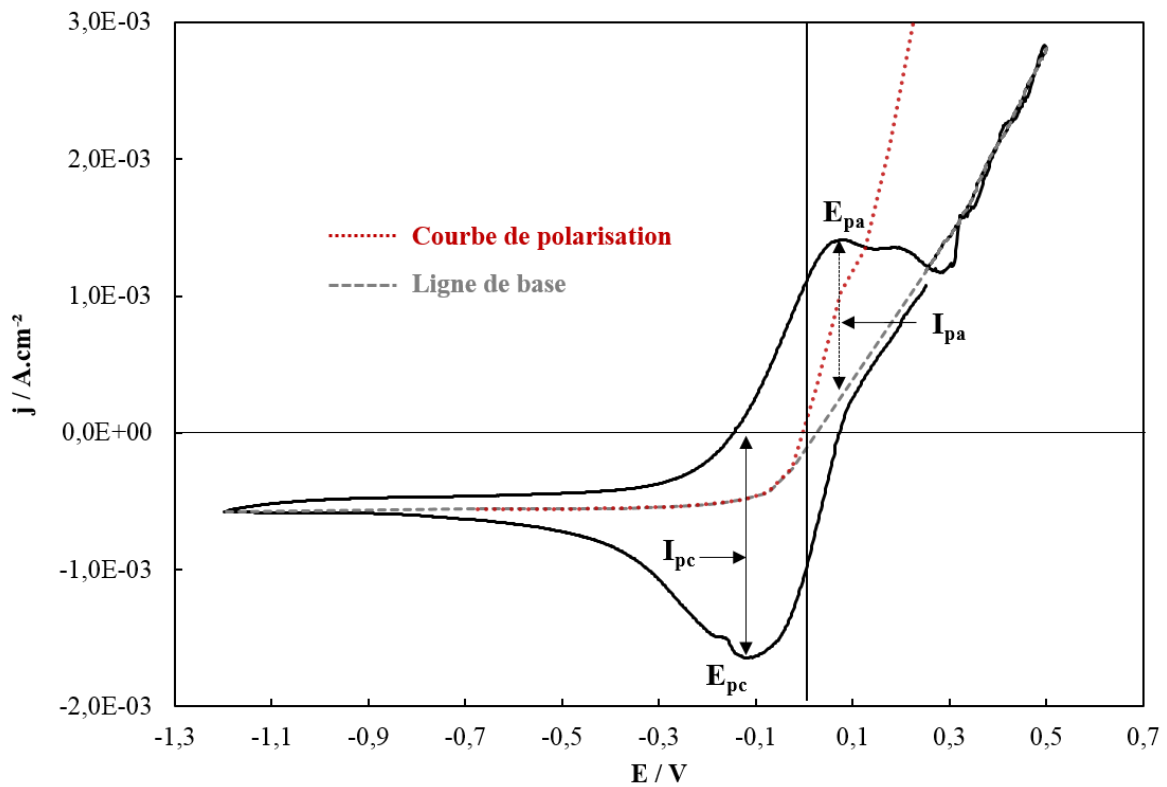


Figure III - 9. Mode de détermination du courant, I_p , et du potentiel de pic, E_p . La ligne de base (ligne pointillée grise) est en accord avec la réponse de $E(j)$ (ligne pointillée rouge).

La Figure III - 10 montre un exemple de résultat pour le potentiel de pic cathodique. La détermination de η_{pc} en utilisant la chute ohmique mesurée à l'OCV conduit à une évolution en fonction de la vitesse de balayage similaire à celle observée dans l'étude de Siebert *et al.* [12]. En effet, η_{pc} est constant à faible vitesse de balayage et diminue à grande

vitesse de balayage. En revanche, la correction avec R_s (E_p) induit une forte augmentation de η_p pour les grandes vitesses de balayage ce qui n'a pas de sens physique. Ce phénomène peut être relié à la correction de la chute ohmique trop importante. Ceci indique clairement que, lorsque η_p est situé dans la zone de potentiels où R_s varie, toute variation de η_p avec la vitesse de balayage est plutôt un artefact car la valeur de R_s nécessaire pour la correction de la chute ohmique est située entre R_s (OCV) et R_s (E_p). De plus, il convient de souligner que cette valeur de R_s peut varier pendant le balayage, particulièrement sous polarisation cathodique. Par conséquent, à moins que R_s soit constante, seules les valeurs de η_p obtenues à faibles vitesses de balayage peuvent être considérées comme pertinentes. En effet, dans ces conditions, la correction de la chute ohmique ne modifie pas la valeur de E_p en raison d'une faible valeur de I_p .

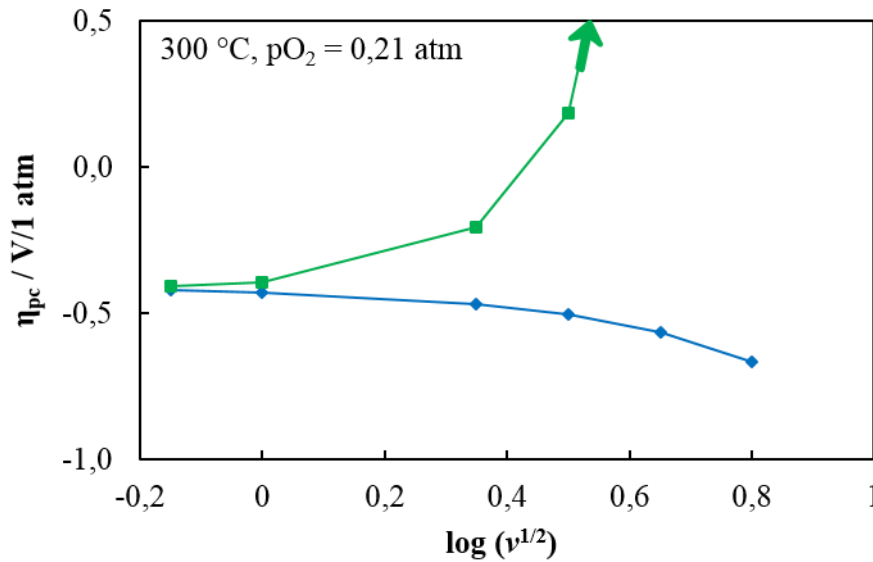


Figure III - 10. Évolution du potentiel de pic cathodique, η_{pc} , déterminé selon l'équation II-1 en fonction de la vitesse de balayage, avec $R_s = R_s$ (OCV) (en bleu) ou $R_s = R_s$ (E) (en vert). La flèche verte indique l'augmentation importante de η_{pc} .

La variation de I_p avec la vitesse de balayage est présentée en Figure III - 11. Le mode de représentation ($\log(I_p / v^{1/2}) = f(\log(v^{1/2}))$) est celui proposé par Diard *et al.* [13] et détaillé dans le chapitre I, partie 1.5, pour décrire la réponse en voltammétrie d'un composé d'insertion avec une géométrie plane 1D (diffusion linéaire).

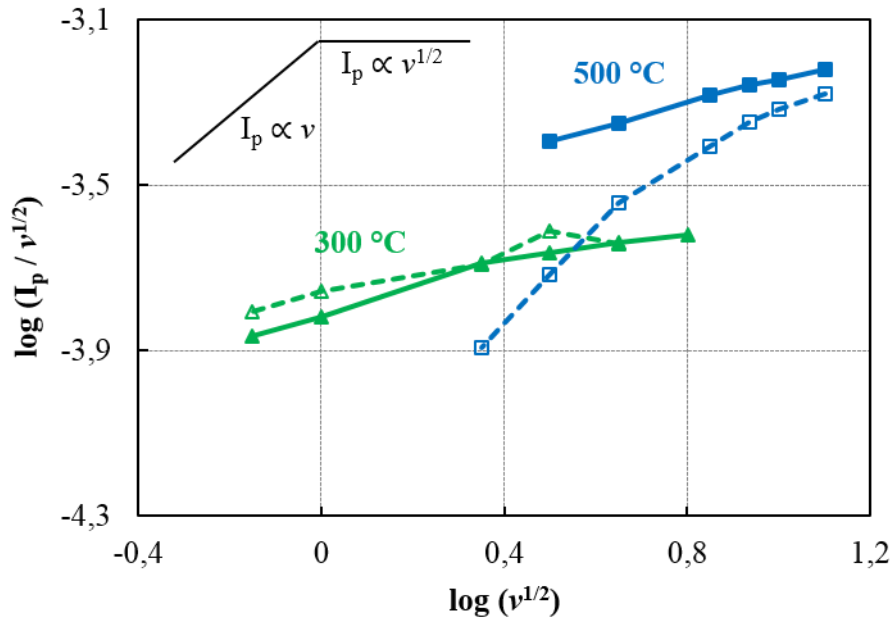


Figure III - 11. Variation de I_{pc} (symbole plein) et I_{pa} (symbole vide) en fonction de la vitesse de balayage pour une couche dense sous $p(\text{O}_2) = 0,21 \text{ atm}$ à 300 °C (en vert) et à 500 °C (en bleu). La ligne n'est qu'un guide pour les yeux.

Dans de tels composés, un passage d'une loi de type $I_p \propto v$ vers une loi $I_p \propto v^{1/2}$ est prédit quand la vitesse de balayage augmente. Ceci est dû à l'évolution d'une diffusion homogène (milieu fini) vers une diffusion semi-infinie. Les résultats en Figure III - 11 montrent que I_p augmente avec la température et que I_{pa} est quasiment égal à I_{pc} quelle que soit la température sauf pour les faibles vitesses de balayage à 500 °C. La forme des courbes est très similaire pour les deux températures. I_p augmente avec v de manière plus significative à faible vitesse de balayage. Par exemple, I_p obéit quasiment à la loi de type $I_p \propto v$ à 500 °C pour $v < 50 \text{ mV.s}^{-1}$. Quand la vitesse de balayage augmente, I_p s'écarte de cette loi de variation et évolue vers $I_p \propto v^{1/2}$. A 300 °C, I_p varie quasiment suivant la loi $I_p \propto v^{1/2}$ dès que $v > 10 \text{ mV.s}^{-1}$. Il est important de remarquer que ce résultat doit être analysé avec prudence car la chute ohmique significative à grandes vitesses de balayage peut aboutir à un changement de la réponse de la courbe voltammétrique. Le courant de pic est, en effet, inférieur lorsque la chute ohmique est non compensée [14].

La Figure III - 12 montre les potentiels de pic, η_{pc} et η_{pa} , mesurés à 300 et 500 °C en fonction de la vitesse de balayage. Comme discuté précédemment, nous avons représenté les points où la correction de la chute ohmique a du sens, ce qui explique le faible nombre de points expérimentaux.

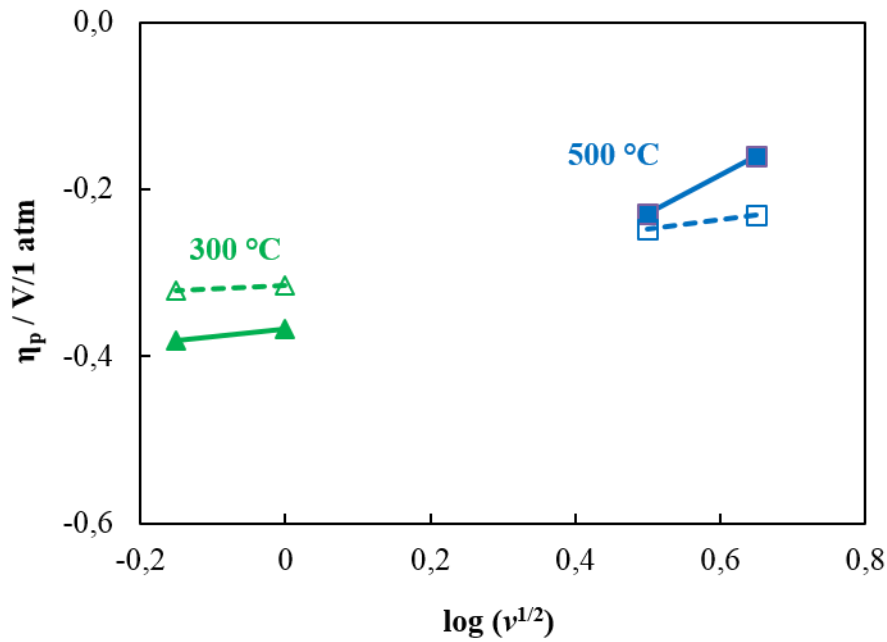


Figure III - 12. Variation de η_{pc} (symbole plein) et η_{pa} (symbole vide) en fonction de la vitesse de balayage pour une couche dense sous $p(\text{O}_2) = 0,21 \text{ atm}$ à 300 °C (en vert) et à 500 °C (en bleu). Le mode de représentation est celui proposé par Diard *et al.* [13].

A partir de ces quelques points et en prenant en compte les résultats des mesures d'impédance [2], nous pouvons suggérer que η_p ne varie pas avec la vitesse de balayage. En effet, ceci est cohérent avec les cinétiques de transfert rapides des ions oxygène à l'interface LSCF/CGO comme le confirme la spectroscopie d'impédance [2,6,15]. La valeur de η_{pa} est légèrement plus élevée que η_{pc} , mais située dans la même gamme de potentiels comme attendu pour une réaction d'intercalation contrôlée par le transport de masse [16]. Comme montré par Siebert *et al.* [12] sur LSCF riche en Co, le potentiel de pic augmente avec la température en accord avec le comportement thermodynamique de LSCF [17].

3.2 Echantillon poreux

3.2.1 Microstructure

L'échantillon a été déposé sur un substrat dense de CGO par sérigraphie (Cf. Chapitre II. Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisation, partie 2.1.3.1). Les microstructures ont été caractérisées par MEB. Les images de la surface et d'une coupe polie sont présentées Figure III - 13. Elles montrent l'homogénéité et l'uniformité de la couche poreuse dans toute la coupe.

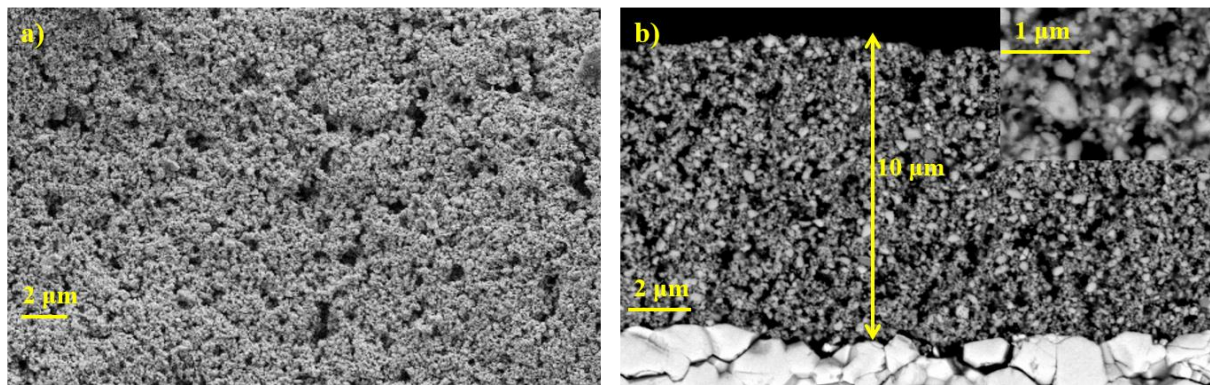


Figure III - 13. Images MEB de la surface (a) et d'une coupe polie (b) d'une électrode poreuse de LSCF déposée par sérigraphie sur CGO.

L'épaisseur des électrodes est approximativement de 10 μm. L'image MEB de la coupe polie (Figure III - 13b) montre une bonne adhérence entre l'électrode et l'électrolyte ainsi qu'une microstructure fine certainement due à la température de recuit relativement basse [6,18].

3.2.2 Spectres d'impédance

3.2.2.1 Etude à l'OCV

L'étude de l'évolution des spectres d'impédance à l'OCV a été réalisée entre 300 et 700 °C sous air (Figure III - 14).

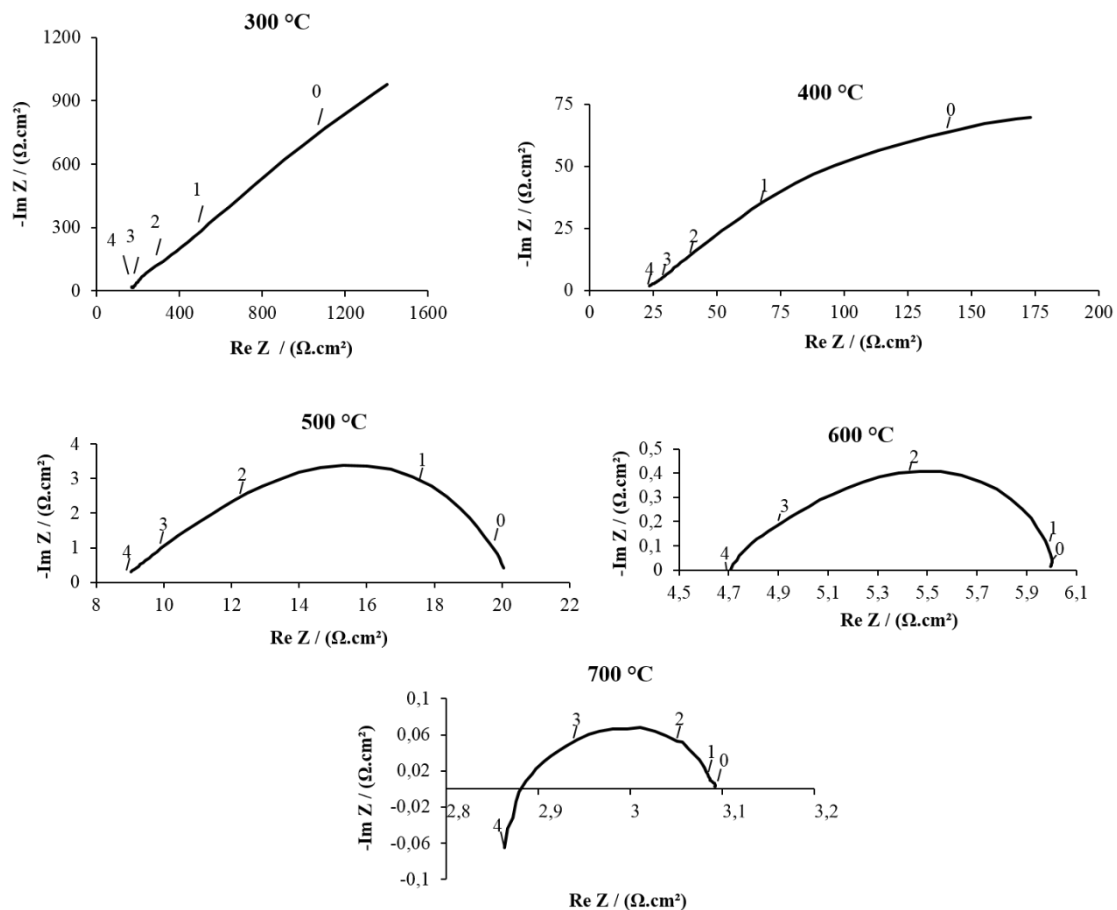


Figure III - 14. Spectres d'impédance à l'OCV d'un échantillon poreux sous air en fonction de la température.

A haute fréquence à 300 °C, nous observons encore une partie de demi-cercle de joints de grains d'électrolyte qui disparaît avec l'augmentation de température. Néanmoins, à 300 °C, la dispersion à faibles fréquences représente une partie de la réponse d'électrode. A plus haute température, seule la réponse d'électrode (diffusion d'oxygène dans LSCF) peut être observée. Notamment, à partir de 500 °C, une allure de type Gerischer classique apparaît et peut être modifiée par l'inductance des fils de connexion à plus hautes températures. En revanche, à 700 °C, selon la littérature, une faible contribution de diffusion en phase gaz peut être remarquée aux basses fréquences [19,20].

La Figure III - 15 représente les spectres d'impédance enregistrés à 500 °C sous air et sous $p(\text{O}_2) = 1,8 \cdot 10^{-4}$ atm.

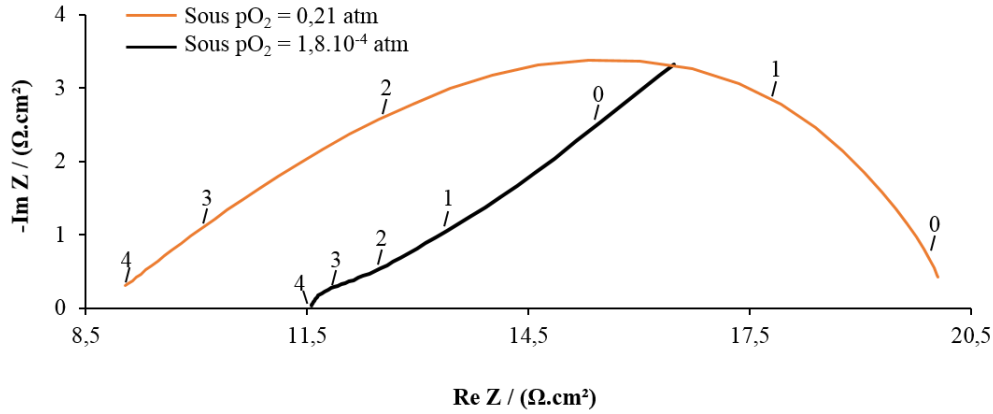


Figure III - 15. Comparaison des spectres d'impédance sous $p(\text{O}_2) = 0,21$ atm et $p(\text{O}_2) = 1,8 \cdot 10^{-4}$ atm à 500 °C.

Les allures sont très différentes car la constante d'échange d'oxygène est diminuée avec la baisse de la pression partielle d'oxygène. Sous $p(\text{O}_2) = 0,21$ atm, l'allure est de type Gerischer, tandis que sous faible $p(\text{O}_2)$, cela ressemble plutôt au spectre d'impédance obtenu pour une microstructure dense sous air ($p(\text{O}_2) = 0,21$ atm) avec une faible contribution du transfert de charge à l'interface LSCF/CGO visible à hautes fréquences. Ce résultat nous permet de conclure qu'en diminuant la pression partielle d'oxygène, l'évolution de l'oxygène dans l'électrode est ralentie et notamment l'étape d'échange de l'oxygène à l'interface LSCF/phase gaz.

3.2.2.2 Etude en fonction du potentiel

La Figure III - 16 représente l'évolution des spectres d'impédance à 500 °C sous $p(\text{O}_2) = 0,21$ atm en fonction du potentiel appliqué.

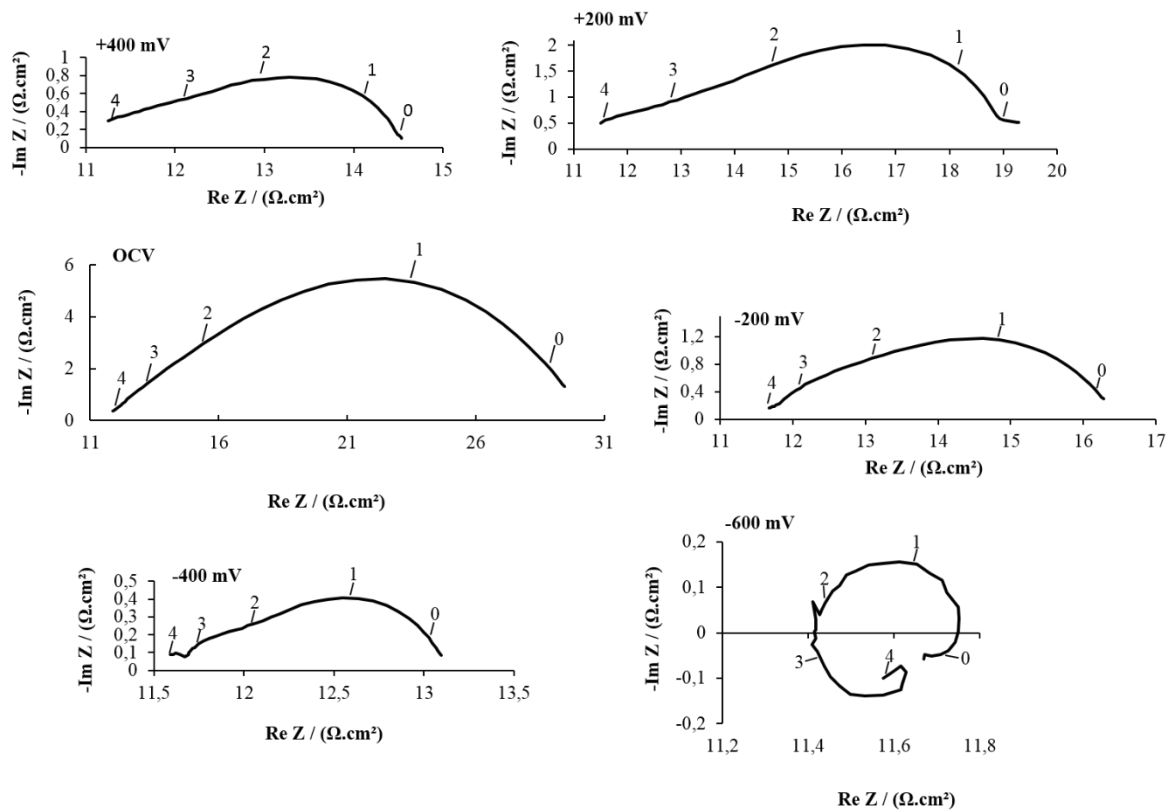


Figure III - 16. Spectres d'impédance d'une électrode poreuse sous $p(\text{O}_2) = 0,21$ atm à 500 °C en fonction de potentiel appliqué.

On constate que la résistance série, R_s , ne varie pas en fonction du potentiel appliqué. En revanche, la résistance de polarisation varie et sa variation est en accord avec les travaux de la littérature [2]. En effet, ainsi qu'il a été montré par Hubert *et al.* [15] et dans le travail commun avec le CEA décrit en annexe B, à l'OCV, la réaction d'électrode à oxygène sur LSCF/CGO est limitée par le chemin de bulk. Il en résulte un diagramme d'impédance de type Gerischer lié à la diffusion de l'oxygène dans LSCF couplée à la réaction chimique d'échange de l'oxygène avec la phase gaz. Sous polarisation cathodique, la création de lacunes d'oxygène dans LSCF entraîne une accélération du flux de diffusion de l'oxygène dans LSCF et donc une diminution de la résistance de polarisation comme observé expérimentalement. En anodique, la concentration en lacunes dans LSCF diminue entraînant un contrôle de la vitesse de dégagement de l'oxygène par le chemin de surface (via TPB). La

transition du mécanisme de bulk au mécanisme de surface a lieu à un potentiel anodique assez faible et se traduit par une allure des diagrammes d'impédance plutôt aplatie et complexe, assez similaire à celle observée en Figure III - 16, ainsi que par une résistance de polarisation qui diminue en accord avec ce nous observons.

La Figure III - 17 représente la courbe de R_s vs E enregistrée à différentes températures sous air. Pour une température donnée, les valeurs de R_s sont constantes quel que soit le potentiel appliqué. La résistance en série, R_s , est généralement associée à la migration des ions O^{2-} à travers l'électrolyte. La comparaison avec les données de la littérature, en particulier R_s^{CGO} calculée à partir de la conductivité annoncée par Steele [9], a montré que R_s est légèrement plus grande que R_s^{CGO} estimée par Steele. La différence entre les deux valeurs augmente avec la température. Ce phénomène a été déjà observé dans l'étude de Siebert *et al.* [12]. La différence entre les deux jeux de données peut être attribuée à la différence de composition d'échantillons et/ou au mauvais collectage du courant à cause de la résistance planaire de l'électrode poreuse de LSCF [21].

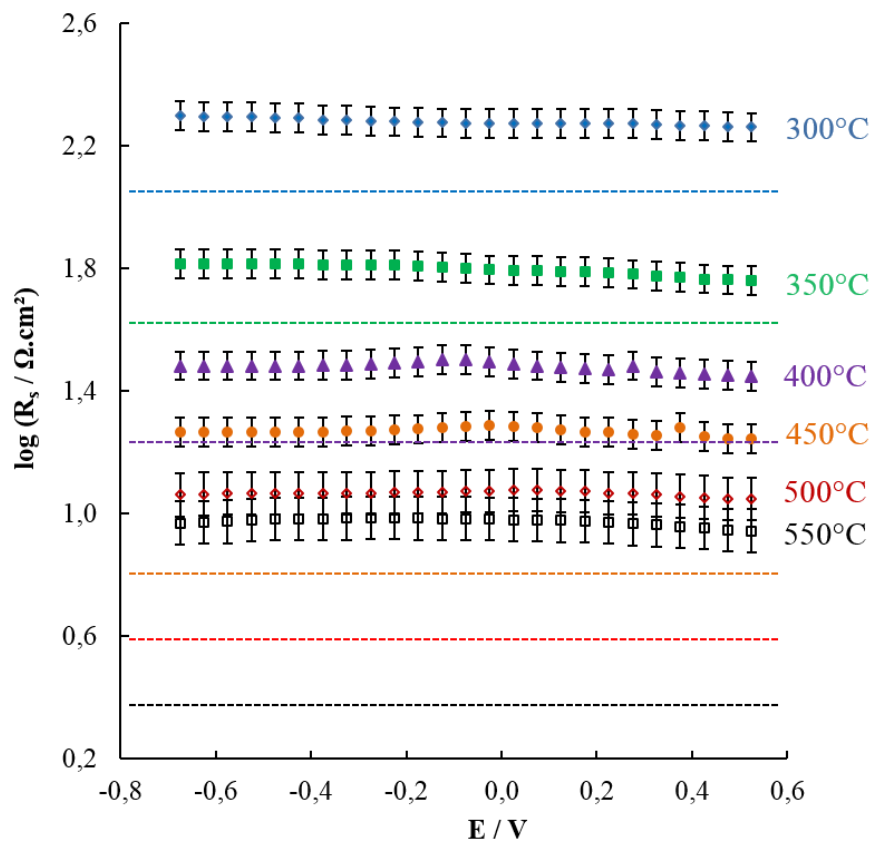


Figure III - 17. Variation de R_s en fonction du potentiel appliqué pour différentes températures. Les lignes pointillées représentent la comparaison avec R_s^{CGO} calculée à partir de la littérature [9] sous $p(\text{O}_2) = 0,21$ atm de 300 à 550 °C.

Une étude de l'évolution des spectres d'impédance a été réalisée à 500 °C sous $p(\text{O}_2) = 1,8 \cdot 10^{-4}$ atm en fonction du potentiel appliqué (Figure III - 18). Nous observons une évolution de la résistance en série en fonction du potentiel appliqué. La résistance de polarisation évolue également. Quand l'électrode est sous polarisation cathodique, nous observons d'abord un demi-cercle relativement bien défini à hautes fréquences et ensuite une pente à 45 ° que nous pouvons relier au courant limite observé sur la courbe de polarisation (voir Figure III - 21 dans la suite). Ce courant limite pourrait être relié au taux maximum de lacunes possible dans LSCF. Mais ce point reste à éclairer car on ne peut pas exclure l'existence d'un courant limite lié à l'adsorption. En revanche, sous polarisation anodique, la résistance de polarisation diminue d'autant plus que le potentiel anodique augmente car l'électrode fonctionne selon un mécanisme de surface comme nous l'avons décrit précédemment.

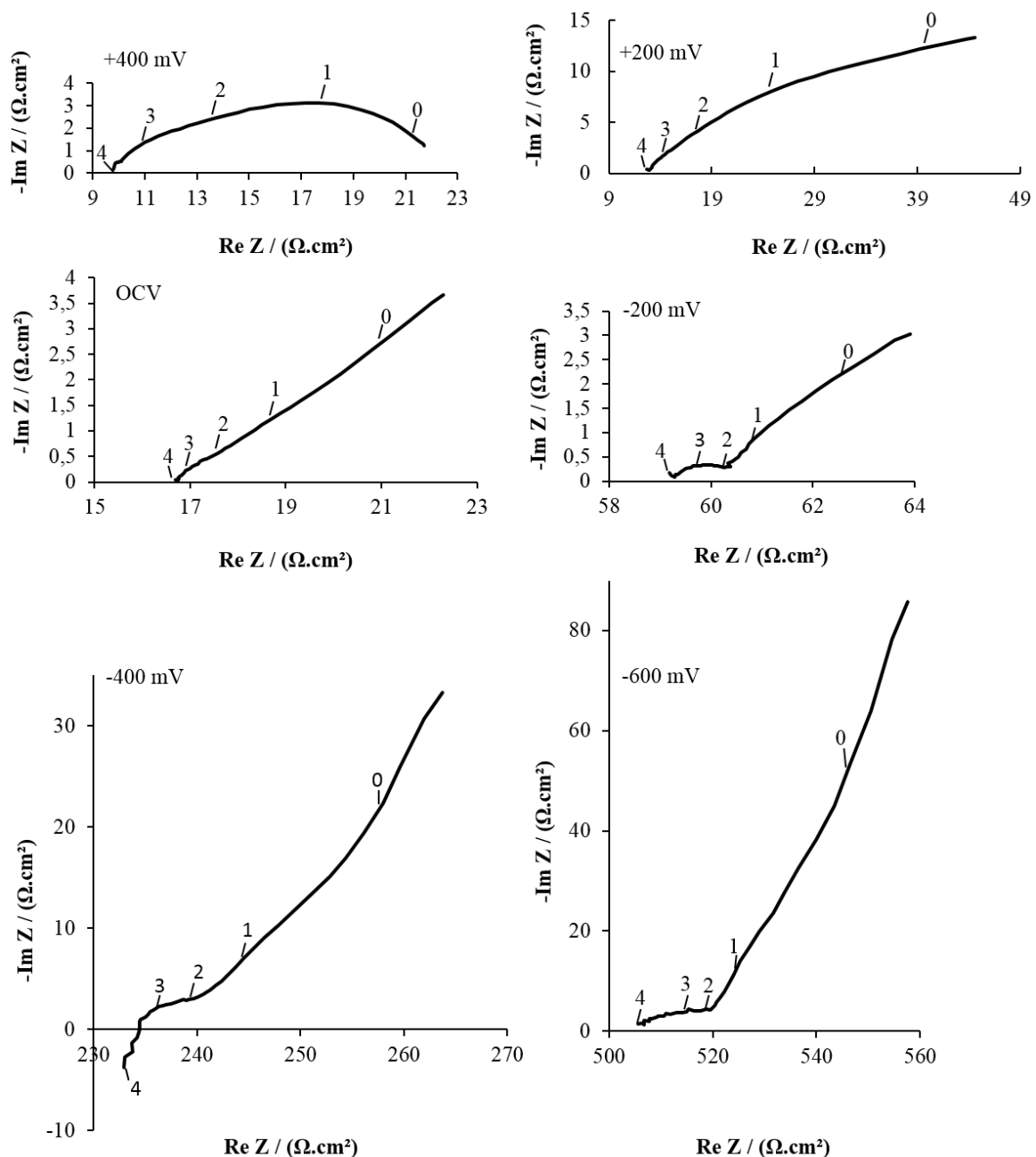


Figure III - 18. Spectres d'impédance d'une électrode poreuse sous $p(\text{O}_2) = 1,8 \cdot 10^{-4}$ atm à 500 °C en fonction du potentiel appliqué.

La courbe de variation de R_s en fonction du potentiel E à différentes températures sous argon ($p(\text{O}_2) = 1,8 \cdot 10^{-4}$ atm) a également été tracée (Figure III - 19). Contrairement à l'échantillon poreux sous air, R_s augmente sous polarisation cathodique. Comme pour l'échantillon dense, plus la température augmente, moins il est nécessaire d'appliquer un potentiel cathodique élevé pour que R_s augmente. En particulier, l'augmentation de R_s a été

observée même à faible polarisation cathodique ($-0,025 \text{ V}$) à $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ sous $p(\text{O}_2) = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$.

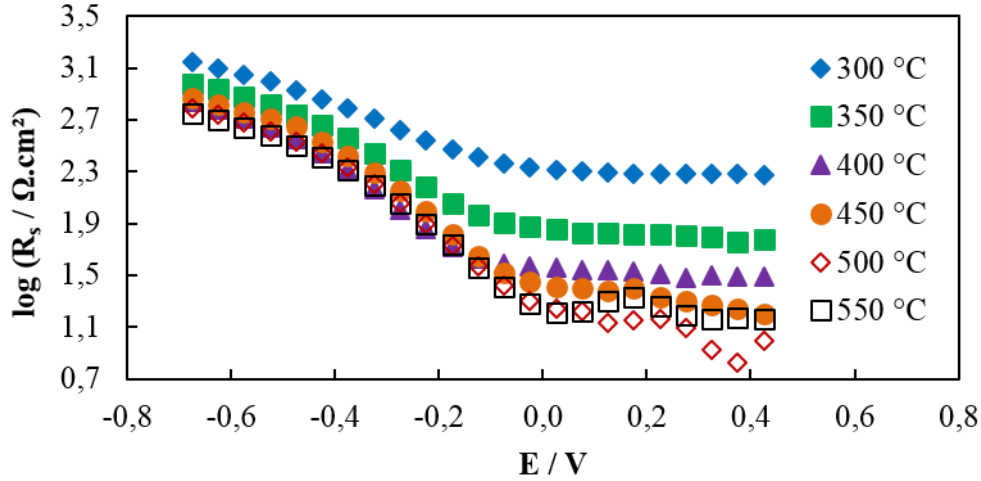


Figure III - 19. Variation de R_s en fonction du potentiel appliqué pour différentes températures sous $p(\text{O}_2) = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$.

3.2.3 Courbe de polarisation

3.2.3.1 Effet de la température

La Figure III - 20 illustre l'évolution des courbes de polarisation en fonction de la température sous $p(\text{O}_2) = 0,21 \text{ atm}$. Comme attendu, l'électrode devient plus performante quand la température augmente. L'allure des courbes de polarisation est asymétrique, en accord avec la littérature [2]. Par ailleurs, les courbes j vs η présentent une forte activation dépendante du potentiel d'électrode et de la température. Cette évolution peut être liée à la modification du mécanisme réactionnel en fonction du potentiel cathodique ou anodique appliqué ainsi que décrit dans l'annexe B et dans la partie 3.2.2.2.

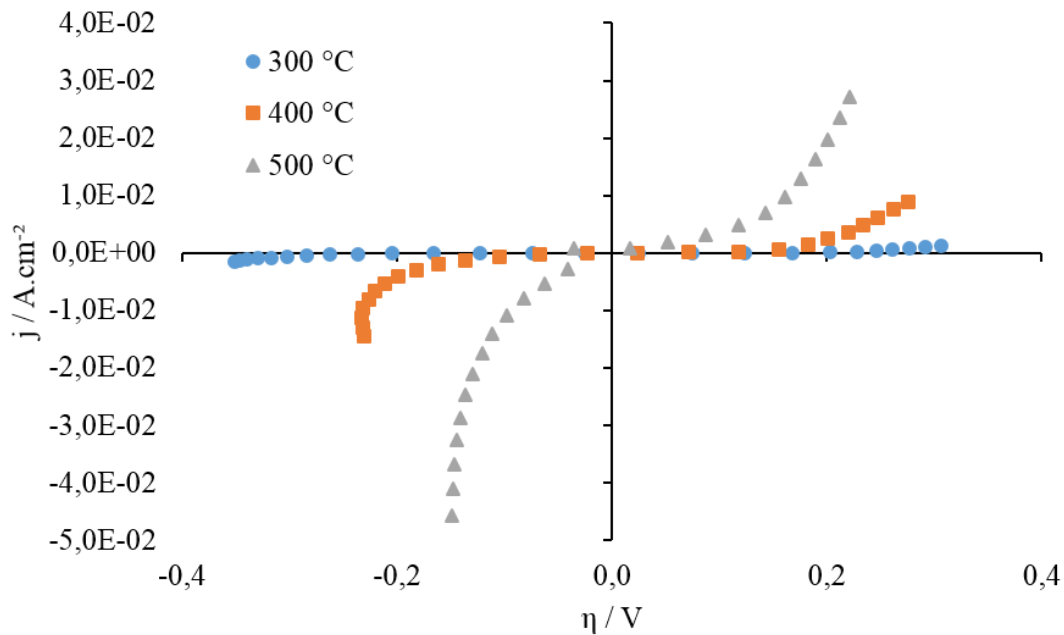


Figure III - 20. Courbes de polarisation d'une couche poreuse sous $p(\text{O}_2) = 0,21 \text{ atm}$ en fonction de température.

3.2.3.2 Effet de la pression partielle d'oxygène

La comparaison des courbes de polarisation d'une couche poreuse à 500 °C sous $p(\text{O}_2) = 0,21$ et $p(\text{O}_2) = 1,8.10^{-4} \text{ atm}$ est représentée en Figure III - 21. Comme attendu, le courant stationnaire obtenu sur la couche poreuse à faible $p(\text{O}_2)$ est moins élevé qu'à haute $p(\text{O}_2)$ sous polarisation cathodique. Un courant limite a été mis en évidence sous faible $p(\text{O}_2)$. Les courbes de polarisation dépendent légèrement de la pression partielle d'oxygène sous polarisation anodique. Selon Monaco *et al.* [2], ceci peut être attribué au dégagement de l'oxygène par le mécanisme de surface (Cf. Chapitre I. Etude bibliographique, partie 1.3).

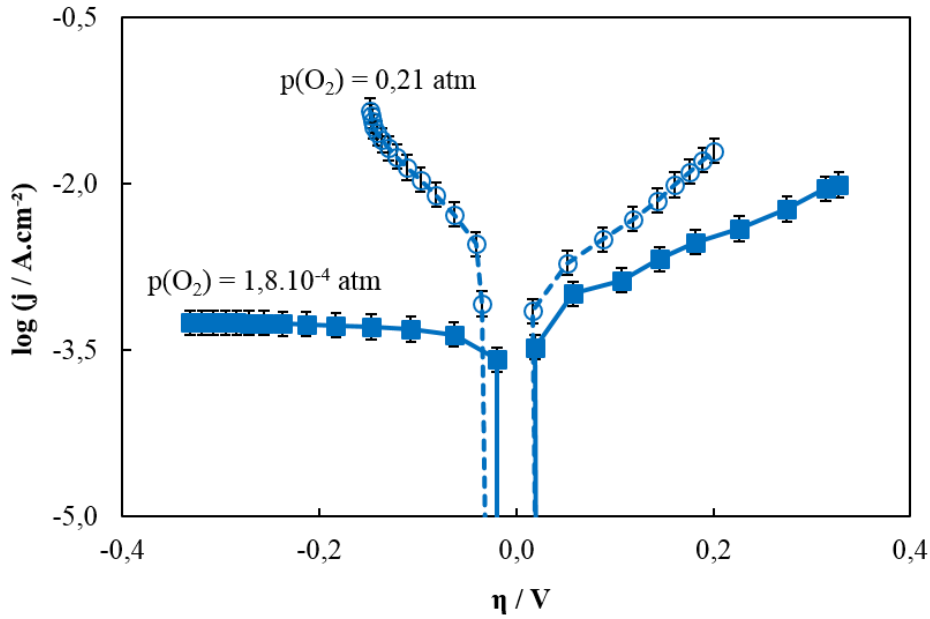


Figure III - 21. Comparaison des courbes de polarisation d'une couche poreuse sous $p(\text{O}_2) = 0,21 \text{ atm}$ (symbole vide) et $p\text{O}_2 = 1,8.10^{-4} \text{ atm}$ (symbole plein) à $500 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.2.4 Voltammétrie cyclique

3.2.4.1 Allure typique sous air

La Figure III - 22 montre la réponse de voltammétrie cyclique typique de LSCF poreux sous $p(\text{O}_2) = 0,21 \text{ atm}$. Contrairement à l'électrode dense sous la même pression partielle d'oxygène, aucun pic n'a été mis en évidence et le voltammogramme correspond à la courbe de polarisation. Cette allure a été obtenue quelle que soit la vitesse de balayage, v , entre $0,5$ et 500 mV.s^{-1} dans toute la gamme de températures (de 300 à $700 \text{ }^\circ\text{C}$). Ce résultat est en accord avec l'étude de Kournoutis *et al.* [22] qui ne montre aucun pic sous air. En revanche, l'hystérésis inverse (qui se traduit par un courant plus grand en valeur absolue au retour qu'à l'aller) n'a pas été observée dans notre étude en balayage retour, alors que ce phénomène a été montré par Kournoutis *et al.* [22] (Cf. Chapitre I. Étude bibliographique, partie 1.4.3).

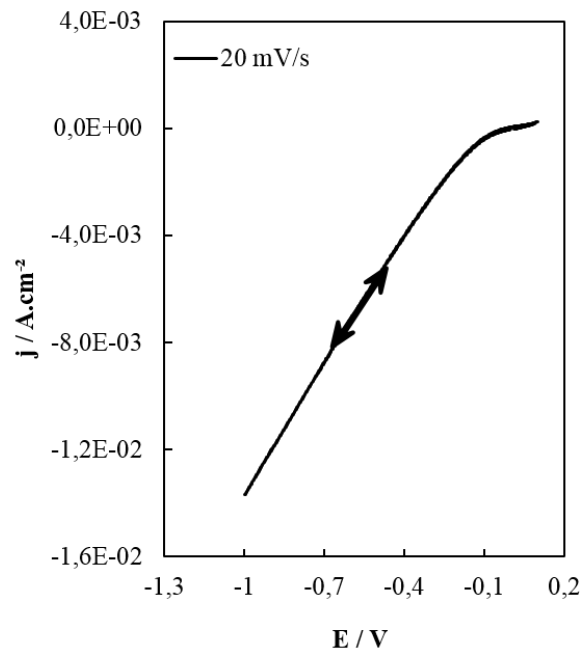


Figure III - 22. Voltammogramme typique (prétraitement à 0,1 V pendant 600 s, $T = 407\text{ °C}$, $p(\text{O}_2) = 0,21\text{ atm}$, $v = 20\text{ mV.s}^{-1}$).

3.2.4.2 Allure typique sous argon ($p(\text{O}_2) = 1,8.10^{-4}\text{ atm}$)

Le fait d'avoir observé le courant limite sur les courbes de polarisation nous a amené à enregistrer les voltammogrammes cycliques sous faible pression partielle d'oxygène. La Figure III - 23 montre les voltammogrammes cycliques obtenues à 500 °C pour cinq vitesses de balayage différentes sous $p(\text{O}_2) = 1,8.10^{-4}\text{ atm}$. Dans ces conditions, des pics cathodiques et anodiques ont pu être observés.

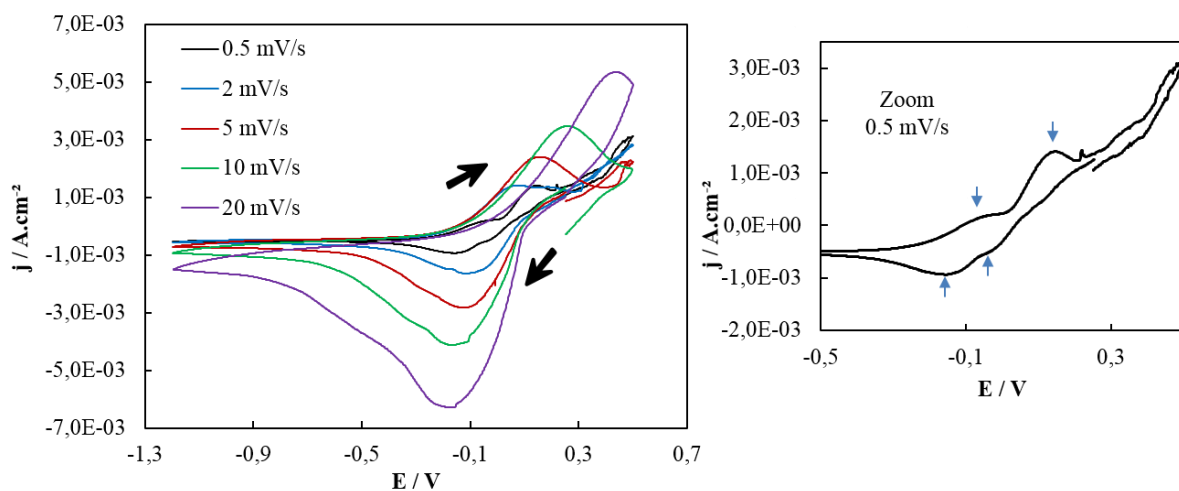


Figure III - 23. Voltammogrammes typiques (prétraitement à 0,25 V pendant 20 min, $T = 500\text{ °C}$, $p(\text{O}_2) = 1,8.10^{-4}\text{ atm}$, $v = 0,5 ; 2 ; 5 ; 10 ; 20\text{ mV.s}^{-1}$).

L'allure des voltammogrammes est plus complexe à faible vitesse de balayage à partir de 450 °C. Ainsi, 2 pics cathodiques et 2 pics anodiques peuvent être mis en évidence. Le dédoublement de pic a aussi été observé par Kournoutis *et al.* [23] sous faible $p(\text{O}_2)$ à haute température. En revanche, un seul pic cathodique et un seul pic anodique ont été observés pour de grandes vitesses de balayage. La surface du pic anodique est toujours moins grande que celle du pic cathodique.

3.2.4.3 Effet de la température

Les allures des voltammogrammes cycliques ont été également étudiées en fonction de la température, étant donné le rôle important de celle-ci sur les allures des voltammogrammes. Le Tableau III - 2 montre l'évolution du(des) pic(s) cathodique(s) en fonction de la vitesse de balayage entre 300 et 550 °C. A 300 °C, nous observons toujours un pic en balayant entre 0,5 et 5 mV.s^{-1} et la grande hystérésis à des vitesses plus élevées. A 400 °C, il n'existe qu'un seul pic quelle que soit v . Cependant, à 450 et 550 °C, nous observons toujours deux pics bien définis ou un pic large mal défini selon la vitesse de balayage. Des études plus poussées sont nécessaires pour expliquer la nature de ces deux pics.

Tableau III - 2. Evolution du pic cathodique en fonction de la température (entre 300 et 500 °C) et de la vitesse de balayage (entre 0,5 et 30 mV.s^{-1}) : GH = grande hystérésis ; N id + n = nombre de pics identifiables + nombre de pics visibles mais mal définis ; 1,2 – nombre de pics bien définies.

$v / \text{mV.s}^{-1}$	300 °C	400 °C	450 °C	500 °C	550 °C
0,5	1	1	1	1id+1	2
1	1	1	1id+1	2	2
2	1	1	2	1id+1	2
3	1	1	2	1id+1	2
5	1	1	1id+1	1id+1	1id+1
10	GH	1	1id+1	1id+1	1id+1
20	GH	1	1id+1	1id+1	1id+1
30	GH	1	1id+1	1id+1	1id+1

3.2.4.4 Effet de la vitesse de balayage sur les voltammogrammes

Les variations des courants des pics cathodiques et anodiques en fonction de la vitesse de balayage ont été étudiées à 300 et 500 °C (Figure III - 24). Comme attendu, les courants de pics, I_{pc} et I_{pa} , augmentent avec la vitesse de balayage. A 500 °C, la loi de variation suit à peu près la relation classique $I_p \propto v^{1/2}$ pour une diffusion linéaire semi-infinie quand la vitesse de balayage augmente. En revanche, à 300 °C, cette variation a été obtenue pour toutes les vitesses de balayage étudiées. A 300 °C, la valeur absolue de I_{pc} est supérieure à I_{pa} ce qui est en accord avec une surface de pic cathodique plus grande. A 500 °C, il n'a été possible de déterminer I_{pa} que pour une vitesse de balayage de 3 mV.s^{-1} pour laquelle $I_{pc} = -2,3 \cdot 10^{-3} \text{ A.cm}^{-2}$ et $I_{pa} = 9 \cdot 10^{-4} \text{ A.cm}^{-2}$, ce qui confirme que le pic retour est toujours plus faible que le pic aller. I_p augmente également avec la température.

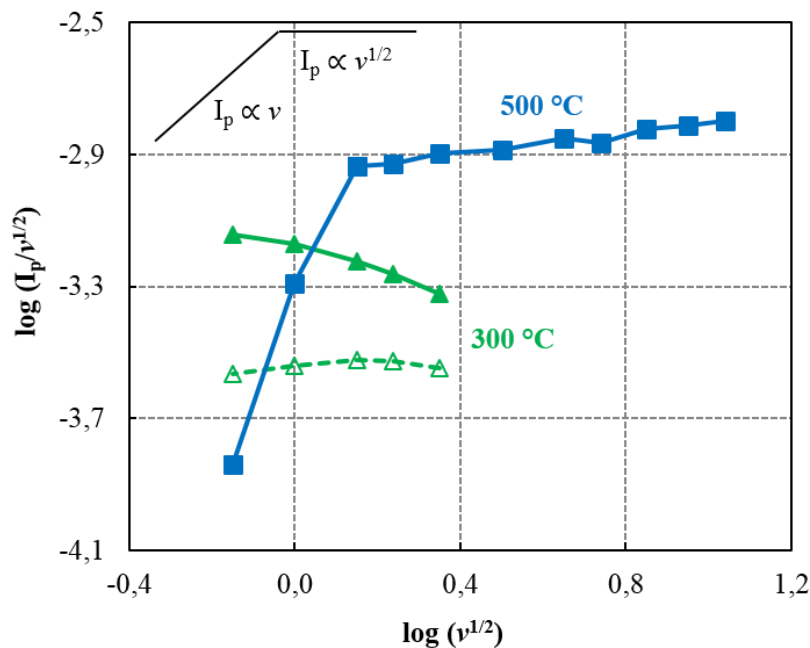


Figure III - 24. Variation de I_{pc} (symbole plein) et I_{pa} (symbole vide) à 300 °C (en vert) et à 500 °C (en bleu) en fonction de la vitesse de balayage pour une couche poreuse sous $p(\text{O}_2) = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$.

Le potentiel de pic ne varie quasiment pas avec la vitesse de balayage pour une même température (Figure III - 25), ce qui est en accord avec le transfert rapide des ions à l'interface CGO/LSCF, comme il a été discuté dans le cas de la couche dense. Le potentiel de pic anodique, η_{pa} , est plus grand que le potentiel de pic cathodique, η_{pc} , à 300 °C. Ainsi que nous

l'avons déjà mentionné, les potentiels des pics anodiques et cathodiques augmentent avec la température.

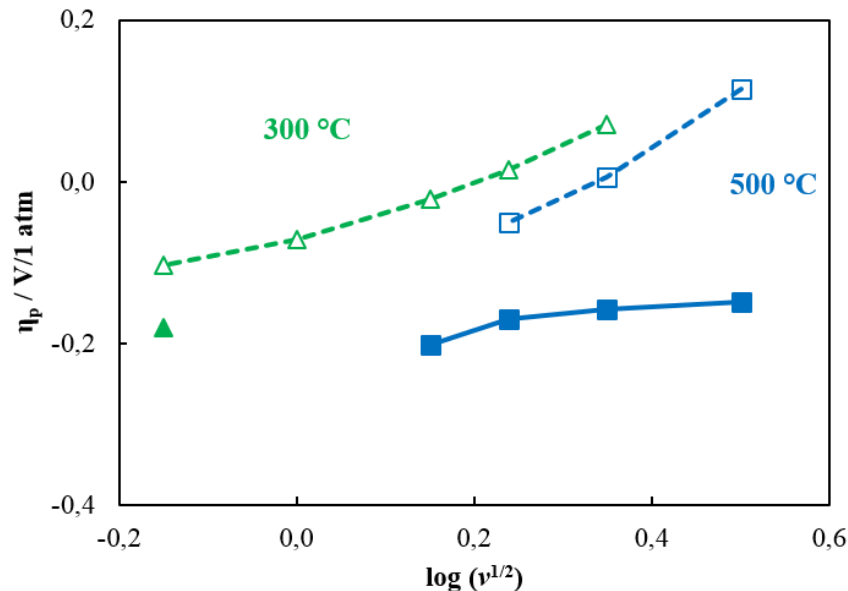


Figure III - 25. Variation η_{pc} (symbole plein) et η_{pa} (symbole vide) à 300 °C (en vert) et à 500 °C (en bleu) en fonction de la vitesse de balayage pour une couche poreuse sous $p(\text{O}_2) = 1,8 \cdot 10^{-4}$ atm.

3.2.5 Spectre d'impédance à l'OCV après les tests

Après les mesures sous polarisation, un spectre d'impédance du LSCF poreux a été enregistré à 700 °C sous $p(\text{O}_2) = 0,21$ atm (Figure III - 26). Nous pouvons clairement constater un vieillissement de la cellule étudiée. En effet, une augmentation de R_s et de R_{pol} est observée ainsi que le changement de f_0 . Après les différents tests sous polarisation, la résistance en série est multipliée par 1,5 ce qui peut signifier une perte de surface LSCF/CGO due à la création d'une phase isolante ou à la ségrégation de strontium à l'interface [24]. De plus, la résistance d'électrode est aussi augmentée par un facteur 5,8 et la fréquence au sommet divisée par 1,7, ce qui indique un changement de la microstructure. Contrairement au vieillissement de LSCF déposé sur YSZ, bien connu dans la littérature avec création d'une phase isolante à l'interface électrode/électrolyte) [25], une étude du vieillissement de LSCF déposé sur CGO sous polarisation serait utile afin de comprendre les dégradations et donc les changements dans le matériau et aux interfaces. Ceci permettrait de confirmer si le vieillissement est lié à la ségrégation de strontium à l'interface et/ou à un autre phénomène.

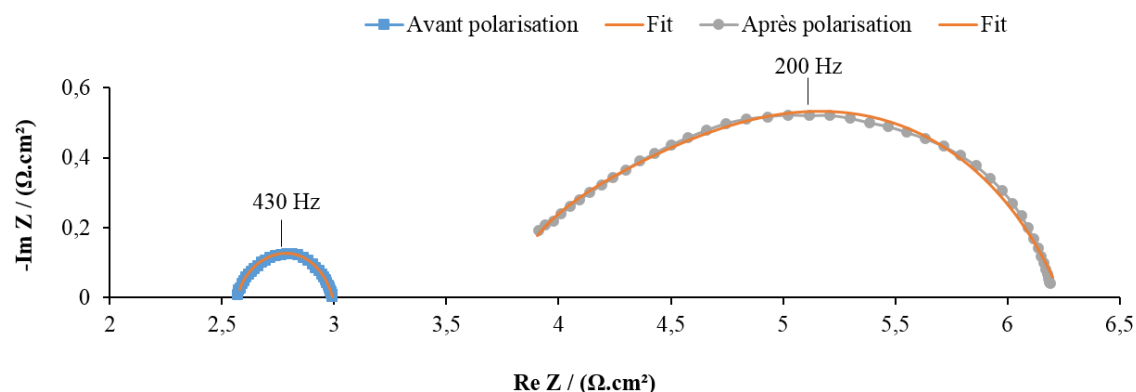


Figure III - 26. Spectres d'impédance enregistrés à 700 °C sous air reconstitué avant (carrés bleus) et après les mesures sous polarisation (points gris).

3.2.6 Analyse DRX après tests de polarisation

Le diffractogramme de l'échantillon a été enregistré après tous les tests de polarisation (Figure III - 27). Aucune nouvelle phase n'est apparue. La phase initiale de LSCF est toujours observée ainsi que les pics de l'électrolyte CGO. Nous pouvons alors supposer que la réduction de LSCF pendant les mesures électrochimiques est réversible. Ainsi, des mesures complémentaires par des techniques plus poussées, que nous évoquerons par la suite, sont nécessaires afin de comprendre l'origine de l'apparition des pics en voltammétrie cyclique et également du vieillissement observé.

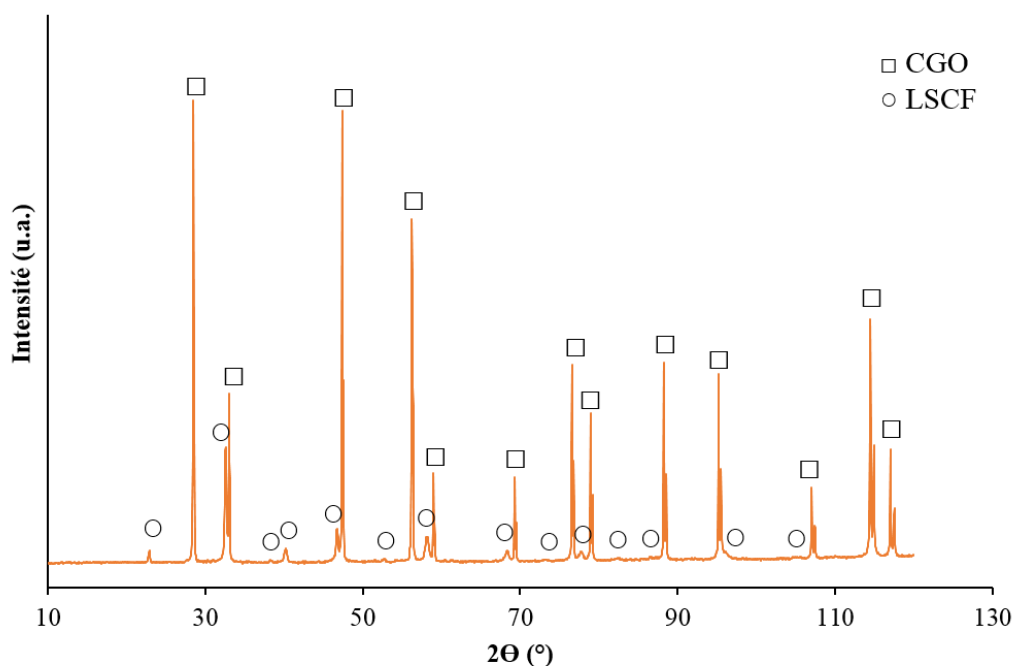


Figure III - 27. Diffractogrammes RX après tests de polarisation.

3.3 Résultats de simulations

Les résultats qui seront présentés dans cette partie ont été obtenus *via* le modèle physique de la réaction d'électrode à oxygène sur un MIEC poreux développé et validé entre 700 et 800 °C au CEA par J. Laurencin et *al.* [2]. Ce modèle est décrit dans l'annexe B. Les simulations ont été réalisées à l'aide des logiciels COMSOL Multiphysics® et MATLAB®. Le modèle est résolu en appliquant un signal temporel triangulaire en tension tel que représenté sur la Figure III - 28. L'amplitude du signal est constante et la période, t , est variable d'une simulation à l'autre. Ainsi, la vitesse de balayage est donnée par Équation - 1.

$$v = \frac{|E_a + E_c|}{t} \quad (\text{Équation III - 1})$$

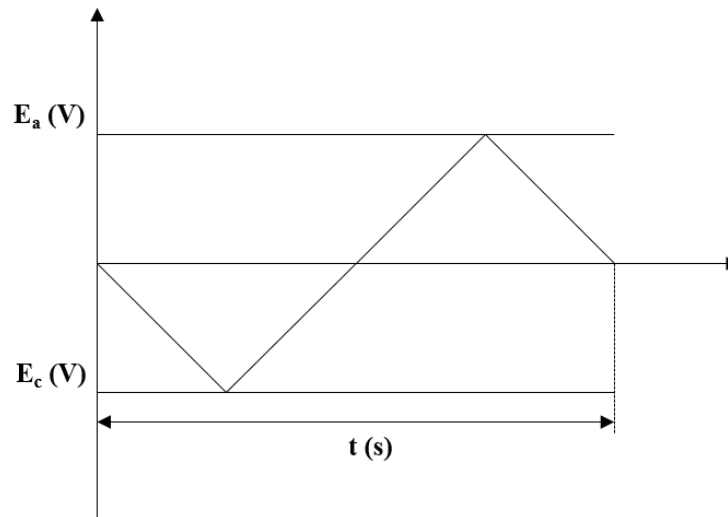


Figure III - 28. Signal imposé pour la modélisation des voltammétries.

3.3.1 Ajustement des paramètres

La simulation du comportement de l'électrode nécessite la connaissance de paramètres microstructuraux et de grandeurs cinétiques relatifs à LSCF.

Grâce à la reconstruction 3D de l'électrode, toutes les propriétés microstructurales requises pour les simulations de la cellule sont déterminées. La Figure III - 29 représente l'image de reconstruction 3D MEB-FIB avec un volume de $705 \mu\text{m}^3$. Le lecteur pourra trouver le détail du processus de reconstruction dans les travaux de Nishida et de Delette [26,27]. Les grandeurs microstructurales extraites de l'analyse de la figure sont regroupées dans le Tableau III - 3 qui donne la signification et les valeurs des grandeurs déterminées. Il doit être mentionné que les valeurs obtenues sont en bon accord avec celles d'électrodes poreuses

classiques de LSCF de la littérature [2,28,29]. En particulier, la surface spécifique LSCF/gaz est plus importante que celle des électrodes de LSCF préparées par sérigraphie et recuites à plus hautes températures (CEA $6,7 \mu\text{m}^2 / \mu\text{m}^3$ [2] vs LEPMI $9,9 \mu\text{m}^2 / \mu\text{m}^3$) qui confirme l'analyse des images MEB proposée dans la partie 3.2.1 d'une microstructure plutôt fine.

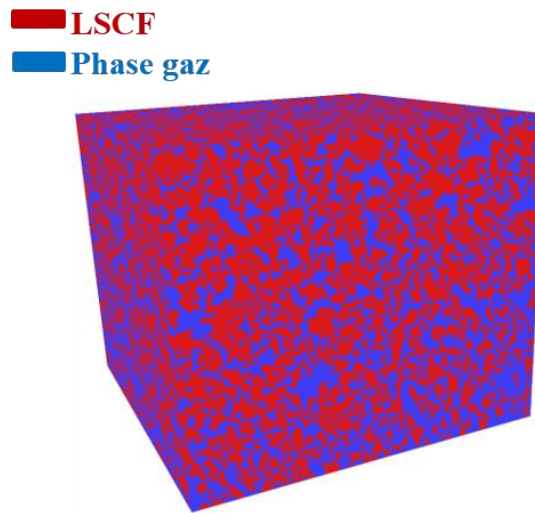


Figure III - 29. Image de reconstruction 3D d'une électrode poreuse par MEB-FIB.

Tableau III - 3. Paramètres microstructuraux obtenus à partir de l'analyse de la reconstruction 3D.

Paramètres	Valeur	Unité
Epaisseur d'électrode (e)	10	μm
Densité de TPBs à l'interface LSCF/CGO (ζ_{TPB})	7,25	$\mu\text{m} / \mu\text{m}^2$
Surface spécifique LSCF/CGO à l'interface ($a_{\text{CGO/LSCF}}$)	0,47	($\mu\text{m}^2 / \mu\text{m}^2$)
Surface spécifique LSCF/gaz ($a_{\text{LSCF/gaz}}$)	9,93	$\mu\text{m}^2 / \mu\text{m}^3$
Rayon moyen de pore	0,046	μm
Porosité d'électrode (ε_{gaz})	53	(%)
Fraction volumique de LSCF ($\varepsilon_{\text{LSCF}}$)	47	(%)
Facteur de tortuosité de LSCF (τ_{LSCF})	2,38	(-)
Facteur de tortuosité de phase gaz (τ_{gaz})	2,1	(-)

A partir des propriétés microstructurales extraites de la reconstruction 3D, des données thermodynamiques et des propriétés de transport issues de la littérature en fonction de la température et de la pression partielle d'oxygène [15,30], il est possible de réduire les paramètres inconnus du modèle. En faisant l'hypothèse que le transfert ionique est rapide à l'interface LSCF/CGO [31], seuls les paramètres suivants demeurent inconnus et seront ajustés à partir des données expérimentales :

- constante cinétique d'excorporation, $k_{ox}^{LSCF/gas}$,
- constante cinétique d'oxydation aux TPBs, k_{ox}^{TPB} ,
- constante cinétique d'adsorption, k_{ads} ,

Dans la première étape de la procédure de modélisation, les trois constantes cinétiques ont été déterminées par ajustement de la courbe de polarisation enregistrée à 700 °C (après tests sous polarisation) sous $p(\text{O}_2) = 0,21$ atm avec le modèle. Les valeurs des paramètres ainsi déterminés sont données en italique dans le Tableau III - 4 qui regroupe aussi tous les paramètres physico-chimiques utilisés dans le modèle. On note, sur la Figure III - 30, un accord satisfaisant entre la courbe de polarisation simulée et la courbe expérimentale. Ainsi, les paramètres utilisés pour la modélisation devraient être pertinents pour représenter le comportement d'une électrode poreuse de surface spécifique, $a_{LSCF/gaz}$, élevée. Ce jeu de paramètres ainsi que celui du Tableau III - 3 seront considérés comme ceux décrivant le comportement de l'électrode poreuse de « référence ».

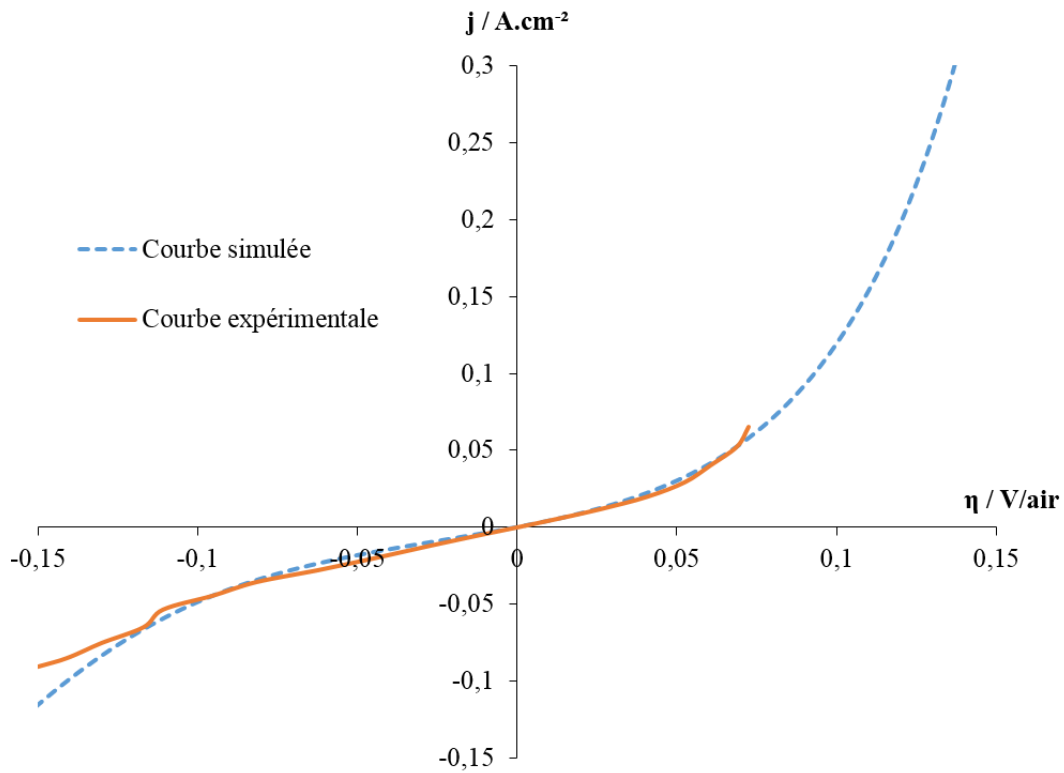


Figure III - 30. Courbe de polarisation simulée (en bleu) et courbe de polarisation expérimentale (en orange) à 700 °C sous $p(\text{O}_2) = 0,21 \text{ atm}$.

Tableau III - 4. Paramètres utilisés pour les simulations de l'électrode poreuse de « référence » à 700 °C (Cf. Annexe B). Les valeurs ajustées sont en italique.

Paramètre	Valeur	Unité
Epaisseur d'électrode (ℓ_{LSCF})	10	(μm)
Concentration maximale de l'oxygène dans LSCF ($C_{\text{O}_o}^{\text{max}}$)	83 108	(mol.m^{-3})
Conductivité électronique de LSCF ($\sigma_{h,\text{LSCF}}$)	33 739	(S.m^{-1})
Taux de recouvrement de l'oxygène adsorbé à l'équilibre ($\theta_{\text{O-sLSCF}}^{\text{eq}}$)	<i>$4,6.10^{-5}$</i>	(-)
Densité maximale des sites d'adsorption (Γ)	10^{-5}	(mol.m^{-2})
Constante cinétique de transfert ionique (k_+)	10	($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
Pression partielle d'oxygène (P_{O_2})	0,21	(atm)
Capacité double couche (pour modélisation de Z_{ocv}) (C_{dl})	0,1	(F.m^{-2})

Paramètre	Valeur	Unité
Coefficient de diffusion de Knudsen (D_{k,O_2})	$5,83.10^{-5}$	$(\text{m}^2.\text{s}^{-1})$
Conductivité ionique de CGO ($\sigma_{io,CGO}$)	2,87	$(\text{S}.\text{m}^{-1})$
Coefficient de diffusion d' O_2 dans N_2 (D_{O_2,N_2})	$1,51.10^{-4}$	$(\text{m}^2.\text{s}^{-1})$
Concentration d'oxygène dans LSCF à l'équilibre ($C_{O_o}^{\text{eq}}$)	82 886	$(\text{mol}.\text{m}^{-3})$
Coefficient de diffusion chimique d'oxygène dans LSCF ($\tilde{D}_{\text{chem}}$)	$1,51.10^{-6}$	$(\text{m}^2.\text{s}^{-1})$
Coefficient de diffusion des adsorbats de l'oxygène ($D_{O\text{-}s_{LSCF}}$)	$2,52.10^{-7}$	$(\text{m}^2.\text{s}^{-1})$
<i>Constante cinétique d'adsorption (k_{ads})</i>	$3,55.10^6$	$(\text{m}^2.\text{mol}^{-1}.\text{atm}^{-1}.\text{s}^{-1})$
<i>Constante cinétique d'excorporation ($k_{ox}^{LSCF/gas}$)</i>	1.10^{-6}	$(\text{m}^8.\text{mol}^{-3}.\text{s}^{-1})$
<i>Constante cinétique d'oxydation aux TPBs (k_{ox}^{TPB})</i>	0,430	$(\text{m}^3.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1})$

3.3.2 Spectre d'impédance à l'OCV de l'électrode poreuse de « référence »

Le spectre d'impédance à l'OCV et à 700 °C a été simulé à l'aide des données des Tableaux III - 3 et III - 4 dans la gamme de fréquences entre 10^{-2} et 10^5 Hz (40 points) (Figure III - 31). Deux boucles bien définies peuvent être observées. La première, à haute fréquence, est liée au transfert de charge à l'interface LSCF/CGO. Elle a l'allure d'un demi-cercle. Le deuxième demi-cercle correspond à la diffusion d'oxygène dans LSCF et présente l'allure typique de Gerischer pour un MIEC poreux [32] que nous avons pu observer expérimentalement à partir de 500 °C (Figure III - 14).

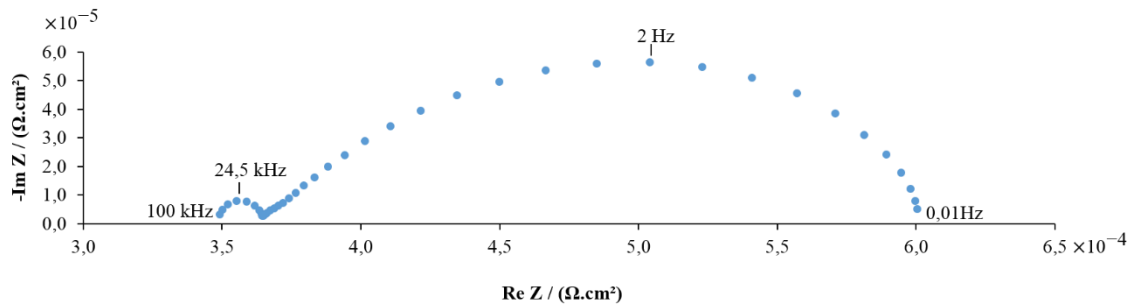


Figure III - 31. Spectre d'impédance simulé à 700 °C sous $p(\text{O}_2) = 0,21$ atm pour l'électrode poreuse de « référence ».

3.3.3 Voltammogrammes cycliques d'électrode poreuse de « référence ».

Les voltammogrammes cycliques simulés pour deux vitesses de balayage sont représentés sur la Figure III - 32. Une vitesse très lente ($v = 1 \text{ mV.s}^{-1}$) et l'autre très rapide ($v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$) ont été choisies. Comme nous l'avons observé expérimentalement, les voltammogrammes ne présentent pas de pic redox et la vitesse de balayage a peu d'influence puisque la voltammétrie tend vers la courbe de polarisation stationnaire. En effet, en balayant très rapidement (courbe bleue), on voit simplement apparaître une faible hystérésis. En passant à la vitesse de balayage lente, l'hystérésis disparaît et l'allure de la courbe s'approche de celle de la courbe de polarisation simulée. Le résultat simulé est très proche de celui obtenu expérimentalement en terme de comportement d'électrode.

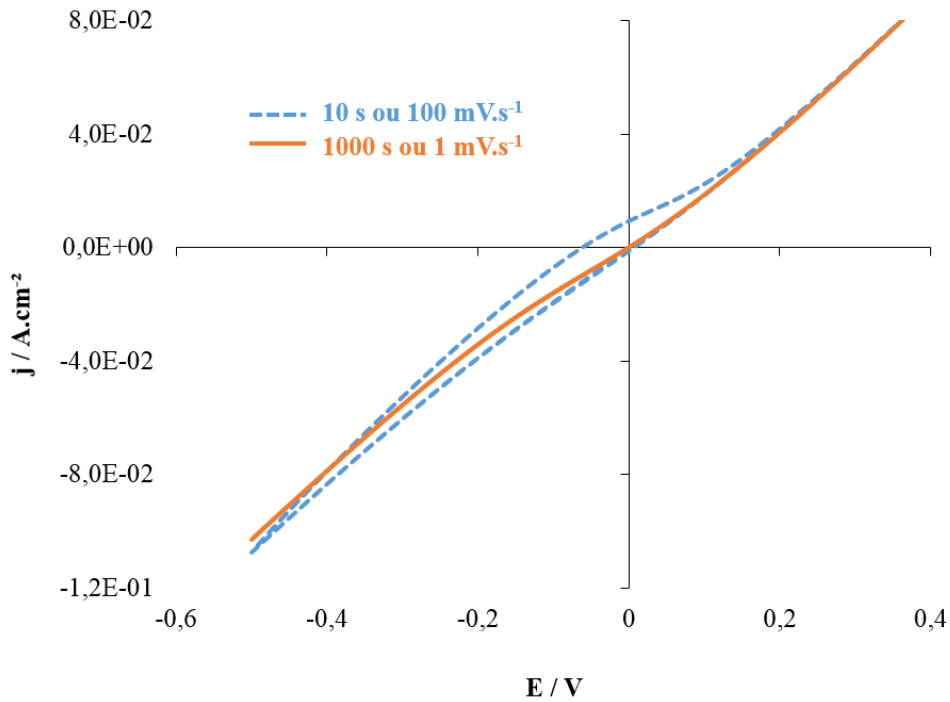


Figure III - 32. Voltammogrammes cycliques simulés à 700 °C et $p(\text{O}_2) = 0,21 \text{ atm}$ pour une électrode poreuse de « référence ».

3.3.4 Influence des paramètres microstructuraux

Dans cette partie, nous avons joué sur les paramètres de microstructure de l'électrode poreuse de « référence » pour tendre vers une électrode dense. La Figure III - 33 présente les voltammogrammes cycliques simulés.

En premier lieu, la surface spécifique, $a_{\text{LSCF/gaz}}$, a été divisée par 10. Il apparaît alors une forte hystérésis et un pic anodique lors du balayage retour. Il convient de souligner que la borne cathodique du balayage linéaire en tension aller (E_c) est moins cathodique que celle utilisée dans la partie expérimentale. Ceci peut expliquer l'absence de pic cathodique à forte vitesse de balayage. Ce point sera confirmé pour des balayages dans une zone plus étendue de potentiels par la suite (Cf. Figure III - 34).

Puis, tout en conservant la même valeur de $a_{\text{LSCF/gaz}}$, la fraction volumique de LSCF (ϵ_{LSCF}) a été augmentée de 47 à 90 %, ce qui correspond à un matériau dense. Dans ces conditions, l'hystérésis présente une largeur similaire, mais elle est décalée un peu plus vers les potentiels anodiques.

L'épaisseur, e , de l'électrode a ensuite été diminuée de 10 à 2 μm pour être proche de l'électrode dense testée dans la partie expérimentale 3.1. Un pic anodique apparaît clairement sur le voltammogramme à $v = 100 \text{ mV.s}^{-1}$ (Cf. Figure III - 33 en rouge). On note toujours l'absence de pic cathodique lié à la valeur trop élevée de E_c .

Par la suite, les paramètres microstructuraux précédemment considérés, à savoir $a_{\text{LSCF/gaz}} = a/10$, $\epsilon_{\text{LSCF}} = 90 \%$ et $e = 2 \mu\text{m}$, seront ceux utilisés pour décrire le comportement d'une électrode dite « dense ».

Enfin, on remarque qu'en diminuant la vitesse de balayage de 100 à 1 mV.s^{-1} pour une électrode dense, on observe bien un pic cathodique et un pic anodique dans le domaine de tensions de balayage utilisé pour la simulation. Ce résultat est en parfait accord avec celui observé expérimentalement pour l'échantillon dense (Cf. Figure III - 8).

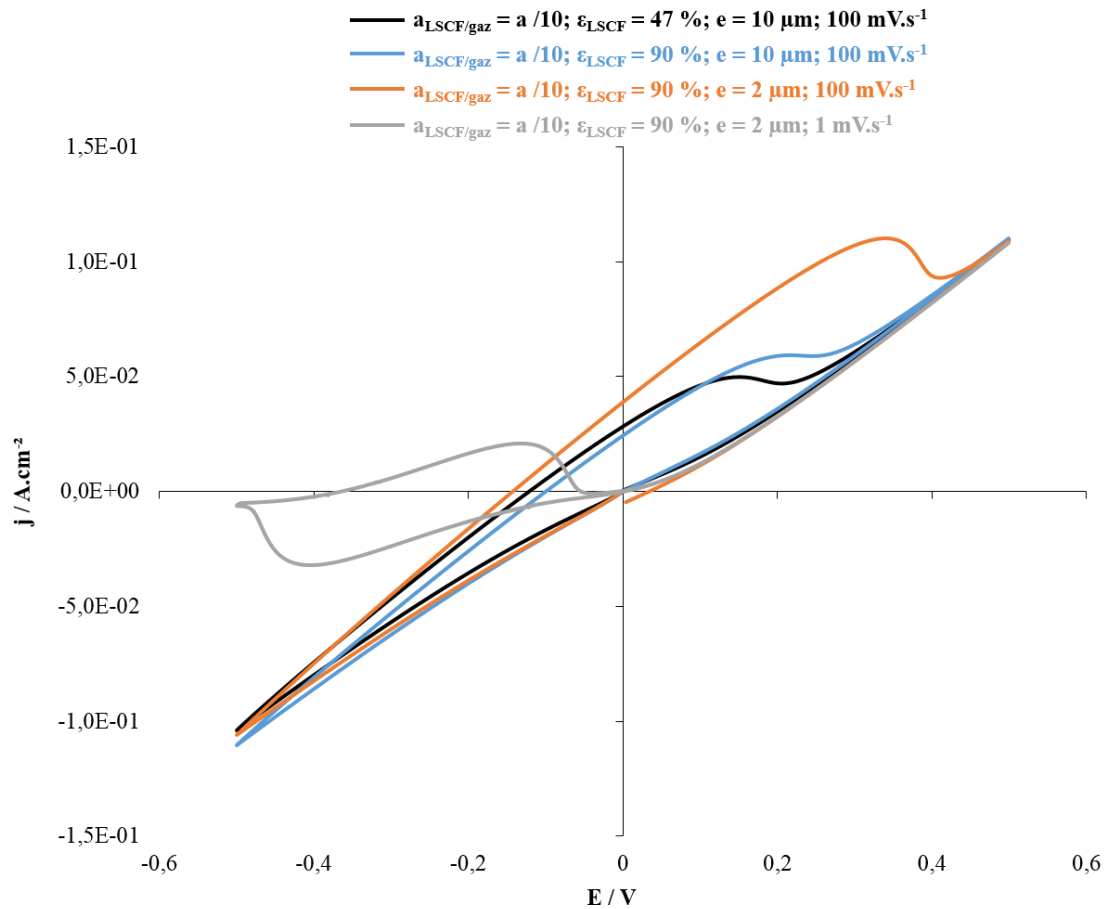


Figure III - 33. Effet de la microstructure sur l'allure des voltammogrammes simulés à 700 °C sous $p(\text{O}_2) = 0,21$ atm.

La Figure III - 34 représente l'effet de la vitesse de balayage sur les voltammogrammes simulés pour une microstructure dense et fine sous $p(\text{O}_2) = 0,21$ atm. Les simulations sont réalisées pour une période variant de 15000 à 600 s (soit de 0,09 à 2,3 mV.s^{-1}). Comme dans la partie expérimentale, le décalage des pics cathodiques vers les potentiels plus négatifs et des pics anodiques vers les potentiels plus positifs a été observé avec l'augmentation de la vitesse de balayage. Comme nous l'avons observé expérimentalement, les courants de pic augmentent avec la vitesse de balayage. Par ailleurs, pour des vitesses de balayage très faibles ($v = 0,09$ mV.s^{-1}), la courbe de voltammétrie tend vers la courbe de réponse stationnaire de l'électrode, en accord avec nos observations.

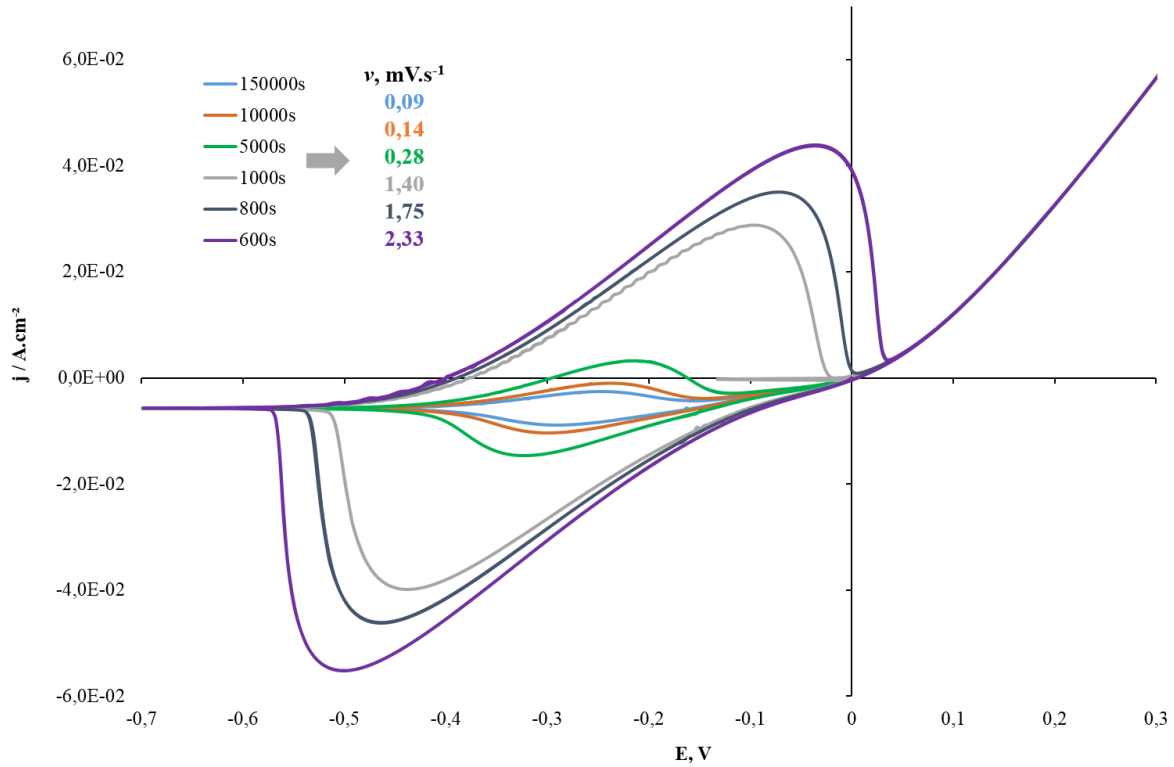


Figure III - 34. Effet de la vitesse de balayage sur les voltammogrammes de l'électrode dense à 700 °C sous $p\text{O}_2 = 0,21 \text{ atm}$.

Comme dans la partie expérimentale, les lois de variation de I_p et η_p en fonction de la vitesse de balayage ont été tracées. La Figure III - 35 représente les résultats obtenus. La valeur absolue du courant I_{pc} est toujours supérieure à celle de I_{pa} . La différence est d'autant plus grande que la vitesse de balayage est faible. Ceci indique que les pics ne sont pas de même nature que dans un système réversible redox simple, c'est-à-dire sans réaction chimique [13,33,34]. En revanche, lorsque la vitesse de balayage augmente, on tend vers un tel comportement. Nous avons indiqué sur la figure les lois de variation typiques de type $I_p \propto v$ et $I_p \propto v^{1/2}$ classiquement établie en cinétique électrochimique et décrite dans le chapitre bibliographique (Cf. Chapitre I. Étude bibliographique, partie 1.5). Nous avons aussi représenté la droite de pente -1 correspondant à une valeur constante de I_p pour les très faibles valeurs de v . Dans le domaine de vitesse de balayage étudié numériquement, il semblerait que I_{pc} passe d'une valeur constante pour les faibles v à une loi de type $I_p \propto v^{1/2}$ lorsque v augmente. Pour I_{pa} , une transition de $I_p \propto v$ à $I_p \propto v^{1/2}$, lorsque la vitesse augmente, pourrait être suggérée. Cependant, il faut souligner que la chute ohmique peut considérablement modifier les valeurs de I_p [14] si bien que la compensation avec des lois classiques établies sans chute ohmique peut s'avérer délicate.

Les données de simulation nous permettent quand même de suggérer que la tendance d'évolution vers des lois de variation $I_p \propto v^{1/2}$ à forte vitesse de balayage est confirmée. A ce stade du travail, le rôle de la chute ohmique sur l'allure des courbes $I_p \propto v$ n'a pas été étudié. On peut aussi souligner que les résultats de simulation sont obtenus avec une valeur constante de R_s .

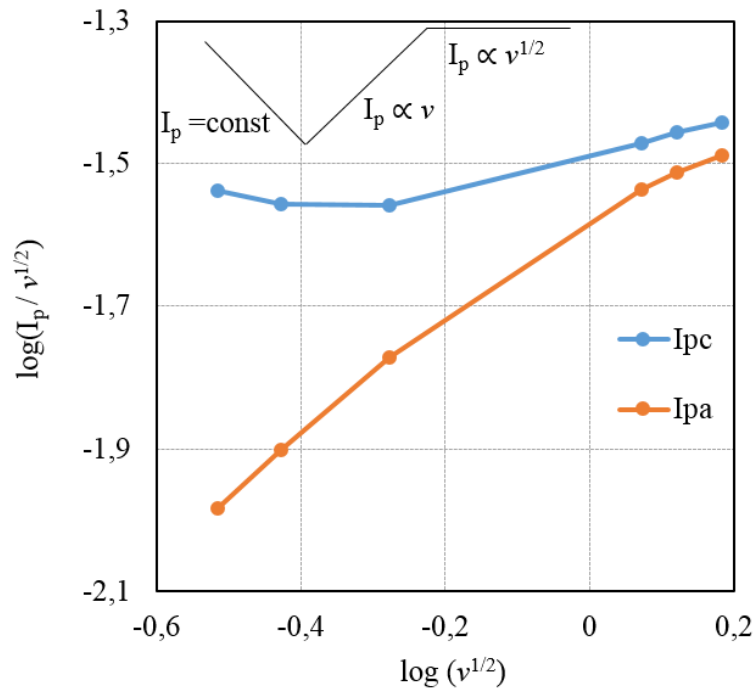


Figure III - 35. Variation de I_{pc} (en bleu) et I_{pa} (en orange) à 700 °C en fonction de la vitesse de balayage pour une couche dense sous $p(\text{O}_2) = 0,21$ atm.

La Figure III - 36 représente la variation du potentiel des pics en fonction de la vitesse de balayage. A partir de ce résultat, nous pouvons constater que η_p varie peu avec la vitesse de balayage ce qui a été observé expérimentalement. Les différences entre le dernier et le premier point de la courbe de variation simulées sont égales à $\Delta\eta_{pc} = -0,047$ V et $\Delta\eta_{pa} = 0,047$ V. Ceci est cohérent avec les cinétiques de transfert rapides des ions oxygène à l'interface LSFC/CGO. Par ailleurs, l'allure de la courbe de η_{pa} avec deux plateaux et un décalage vers des potentiels plus anodiques à forte vitesse de balayage est en accord avec la transition d'une diffusion finie à une diffusion semi-infinie observée par ailleurs à l'aide de l'évolution de I_{pa} . Pour le pic cathodique, on obtient la même tendance, mais les deux plateaux sont moins bien mis en évidence. On peut, sous toute réserve, rapprocher ce résultat de l'allure plus complexe de l'évolution du courant obtenue pour I_{pc} . La valeur de η_{pa} est

légèrement plus élevée que η_{pc} , mais située dans la même gamme de potentiels comme attendu pour une réaction d'intercalation contrôlée par le transport de masse [16].

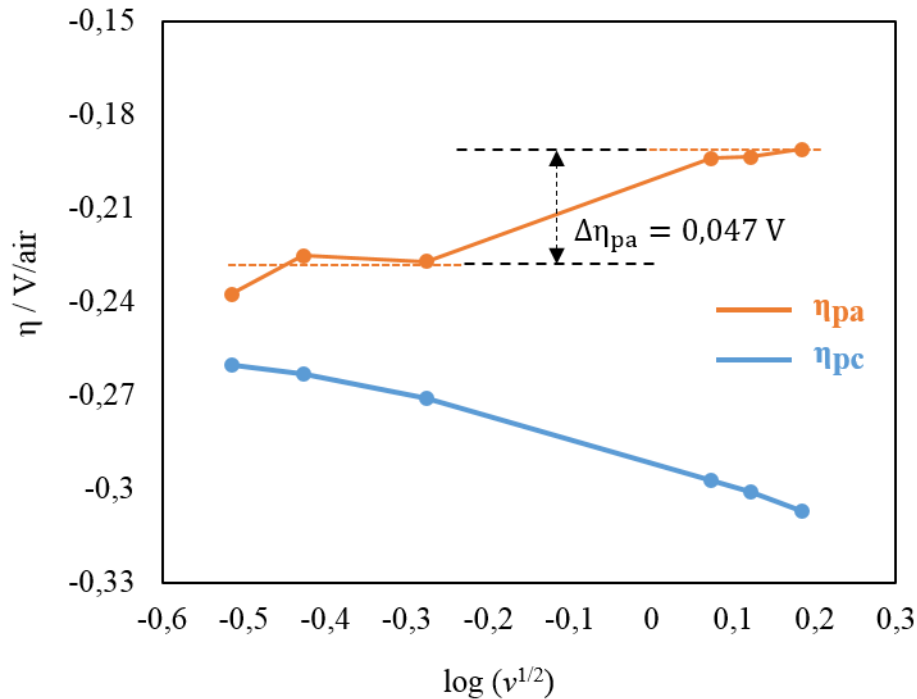


Figure III - 36. Variation η_{pc} (en bleu) et η_{pa} (en orange) à 700 °C en fonction de la vitesse de balayage pour une couche dense sous $p(\text{O}_2) = 0,21$ atm.

3.3.5 Effet de la pression partielle d'oxygène sur l'allure du voltammogramme du film poreux de « référence »

Cette simulation a été réalisée afin de montrer l'effet de la pression partielle d'oxygène sur l'allure des voltammogrammes, mais aussi pour comprendre la nature des pics redox observés dans une électrode poreuse sous faible $p(\text{O}_2)$. La Figure III - 37 représente le résultat de simulation de la réponse de l'électrode poreuse de « référence » en réduisant la pression partielle d'oxygène de 0,21 (voir Figure III - 32) à 0,021 atm, toujours à 700 °C. La courbe bleue montre la réponse de la couche de LSCF si l'on suppose que la réponse transitoire n'est pas liée au stockage de l'oxygène dans LSCF ou à la création de lacunes selon le sens de balayage. Pour cela, nous supposons que la concentration en lacunes, C_V , reste constante ce qui conduit à imposer dans le modèle :

$$\frac{\partial C_V}{\partial t} = 0$$

Dans ces conditions, seules les espèces adsorbées peuvent être à l'origine de pics. On constate que la voltammétrie ne présente pas de pic mais seulement un palier limite lié à l'adsorption de l'oxygène.

De la même manière, nous avons supposé que la concentration en oxygène en surface, Θ_{O} , reste constante en imposant dans le modèle :

$$\frac{\partial \Theta_{\text{O}}}{\partial t} = 0$$

Dans ce cas, la réponse transitoire ou l'existence de pics ne peut être liée qu'à la variation de la concentration en oxygène dans LSCF. On constate sur la courbe verte de la Figure III - 37 que l'on obtient un pic cathodique aller et un pic anodique retour. Les deux pics sont parfaitement symétriques et de même aire.

Ceci nous a permis de conclure que le pic de réduction observé expérimentalement en cathodique est bien relié à la création de lacunes dans LSCF (ou à la diminution de la concentration en oxygène). Le pic anodique retour correspond à la disparition des lacunes créées en cathodique.

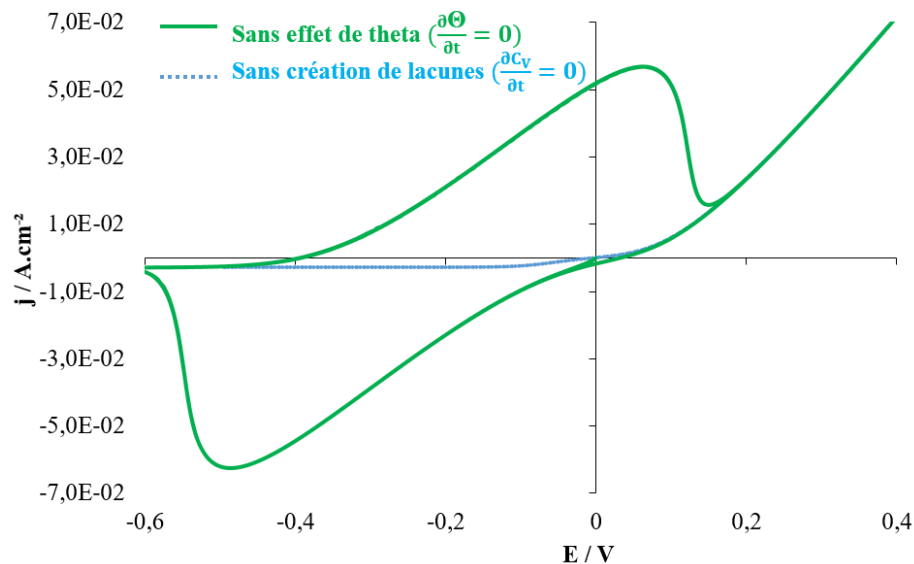


Figure III - 37. Voltammogrammes cycliques simulés obtenus de l'électrode poreuse de « référence » sous $p(\text{O}_2) = 0,021 \text{ atm}$ et 700°C (vert $\frac{\partial \Theta_{\text{O}}}{\partial t} = 0$ et bleu $\frac{\partial C_V}{\partial t} = 0$).

3.4 Discussion

Du fait de la complexité du mécanisme réactionnel, les lois théoriques permettant d'interpréter la réponse des voltammétries pour une réaction d'électrode à oxygène en fonction de la microstructure d'un MIEC n'ont pas encore été établies. Les résultats de simulation constituent une première démarche dans ce sens. Par conséquent, la discussion des résultats va se limiter à une analyse qualitative par comparaison des lois observées expérimentalement et numériquement avec les lois théoriques établies dans l'électrochimie des solutions. En effet, d'un point de vue formel, il peut être suggéré que l'électrode LSCF/CGO se comporte comme un composé d'intercalation d'ions oxygène dans lequel l'oxygène peut ensuite s'échanger avec la phase gaz par une réaction chimique, contrairement à un composé d'insertion où les espèces sont stockées uniquement dans le matériau. Pour cette raison, nous allons utiliser les traitements théoriques établis pour la réaction d'insertion [13] et pour la réaction électrochimique suivie par la réaction chimique (réaction EC) [33].

3.4.1 Attribution des pics

Ainsi que nous l'avons démontré par les résultats de simulation, les pics sur les voltammogrammes peuvent être attribués à la désinsertion (pic cathodique) et à l'insertion (pic anodique) de l'oxygène dans LSCF, c'est-à-dire au transfert des lacunes d'oxygène à l'interface CGO/LSCF et au transport par diffusion à travers LSCF selon la réaction :



Dans LSCF, il est supposé qu'il n'y a pas de barrière pour un transfert d'électron [30,35–37]. Par conséquent, l'allure des voltammogrammes dépend de la cinétique de transfert ionique et de la vitesse de transport ionique uniquement. A partir des variations de η_p en fonction de la vitesse de balayage et des mesures électrochimiques reportées par Monaco *et al.* [2], la cinétique de transfert ionique à l'interface LSCF/CGO peut être considérée comme rapide si bien que le potentiel d'électrode peut être relié à la concentration en lacunes d'oxygène à travers LSCF ou à la non-stœchiométrie, δ , pour l'isotherme d'insertion [13,16], autrement dit la courbe η vs δ . Selon l'équation de Nernst, le potentiel réversible d'électrode, η , peut être transformé (formellement) en pression partielle d'oxygène [36,38]. L'isotherme d'insertion est ainsi équivalente à la courbe de non-stœchiométrie, δ vs $\ln p(\text{O}_2)$, qui est fixée par la chimie des défauts dans le matériau [16, 17]. Par conséquent, le courant responsable de

pics sur les voltammogrammes, I_{cv} , peut être relié au changement de la stoechiométrie de l'oxygène (ou la capacité de stockage d'oxygène) selon l'équation III - 3 [13,16,38] :

$$I_{cv} \propto \frac{d\delta}{d\eta} = \frac{d\delta}{d \ln p(\text{O}_2)} \quad (\text{Équation III - 3})$$

D'un point de vue électrique, ce courant transitoire est équivalent à un courant « capacitif » qui peut être relié à la capacité « chimique », C_{chem} . Cette grandeur, déterminée par spectroscopie d'impédance, décrit la capacité d'un échantillon à stocker l'énergie chimique [36,37,39]. On peut remarquer que sous contrôle thermodynamique (cinétique de diffusion rapide) [16,38], le courant de pic I_p , correspond au point d'inflexion sur la courbe δ vs $\ln p(\text{O}_2)$ (i.e. le maximum de $d\delta/d \ln p(\text{O}_2)$). D'un point de vue général, la réponse théorique de voltammétrie d'une réaction électrochimique d'insertion est déterminée à partir des équations de transfert de matière, qui dépendent des conditions aux limites du transfert de matière, en utilisant les fonctions de transfert comme il est décrit par Berthier *et al.* [40].

Dans LSCF, la réaction d'insertion (Équation III - 2) est couplée avec la réaction d'échange chimique d'oxygène à l'interface gaz/LSCF selon la réaction :



Cette réaction chimique peut alors modifier l'allure des voltammogrammes de la même façon que pour un mécanisme EC [13,34]. Selon cette interprétation, le paramètre déterminant l'allure des voltammogrammes est probablement la vitesse de réaction chimique qui est directement liée à la constante d'échange globale en surface, k [41]. Celle-ci dépend de la chimie du matériau, de la pression partielle d'oxygène, $p(\text{O}_2)$ [42], et de la surface spécifique $a_{\text{LSCF/gaz}}$ [15] qui est fixée par la microstructure d'électrode.

3.4.2 Dépendance de la microstructure

Nous avons démontré que l'allure des voltammogrammes dépendait beaucoup de la microstructure de LSCF. A partir de nos résultats expérimentaux et des simulations, il peut être suggéré que le paramètre microstructural qui joue un rôle essentiel est la surface spécifique de LSCF, $a_{\text{LSCF/gaz}}$.

3.4.2.1 $a_{\text{LSCF/gaz}}$ élevée

Pour une grande surface spécifique, l'échange d'oxygène à l'interface LSCF/gaz (Équation III - 4) est très rapide. Dans ces conditions, la profondeur de pénétration des lacunes d'oxygène à l'interface LSCF/CGO est limitée. Ces phénomènes entraînent l'obtention d'un courant transitoire lié à l'accumulation/appauvrissement de l'oxygène de faible amplitude dans le matériau. Dès lors, « l'hystérésis » ou l'intensité des pics anodique et cathodique sur les voltammogrammes est faible, comme observé expérimentalement pour une électrode sérigraphiée et sur les simulations de l'électrode poreuse de « référence ». Par conséquent, la courbe de voltammétrie tend vers la courbe de polarisation stationnaire et la résistance en série, R_s , ne varie pas avec le potentiel appliqué comme nous l'avons observé expérimentalement pour une couche poreuse de LSCF avec une microstructure fine sous $p(\text{O}_2) = 0,21 \text{ atm}$.

3.4.2.2 $a_{\text{LSCF/gaz}}$ faible

Au contraire, la vitesse d'échange d'oxygène à l'interface LSCF/gaz est beaucoup plus faible lorsque la surface spécifique $a_{\text{LSCF/gaz}}$ diminue. Pour une densité de courant donnée, la pénétration des lacunes dans LSCF peut s'étendre dans la profondeur d'électrode. Dans ces conditions, le matériau est capable de stocker ou libérer de l'oxygène sous conditions transitoires. Il en résulte que « l'hystérésis » ou l'intensité de pics est mise en évidence pour de faibles surfaces spécifiques. Par conséquent, les pics redox attribués au transport de masse à travers LSCF peuvent être observés. Simultanément, R_s augmente sous polarisation cathodique en raison de l'expansion du profil de concentration des lacunes $V_{\text{O}}^{\bullet}$ à travers LSCF. En effet, les études par DRX au synchrotron d'une électrode modèle de LSCF ont montré une expansion chimique, due à la création des lacunes $V_{\text{O}}^{\bullet}$ dans LSCF, plus grande pour une électrode de LSCF avec une faible surface spécifique [43].

Il peut être remarqué qu'un cas limite correspondant à l'absence de la réaction chimique est celui d'un composé d'intercalation décrit théoriquement [13,16]. Dans ces conditions, l'allure des voltammogrammes est fortement dépendante de l'épaisseur de la couche [13] et de la vitesse de balayage. Pour une couche fine ou une faible vitesse de balayage, les pics cathodique et anodique sont plutôt symétriques et I_p varie selon la loi de type $I_p \propto v$ en raison de la diffusion homogène et thermodynamique, le contrôle de la vitesse de réaction étant similaire à une réaction d'adsorption [13]. Pour une couche épaisse ou une grande vitesse de balayage, la situation est équivalente à la réponse classique d'un système redox rapide avec

des cinétiques gouvernées par la diffusion semi-infinie comme dans l'électrochimie des solutions [13,33]. Ceci est caractérisé par la variation de I_p selon $I_p \propto v^{1/2}$. Dans les deux cas, E_{pc} et E_{pa} sont indépendants de la vitesse de balayage. Ce comportement pourrait correspondre à celui observé expérimentalement et par simulation pour la couche dense de 2 μm sous air. En conclusion, bien que LSCF ne puisse être considéré comme un composé d'insertion simple du fait de l'échange d'oxygène avec la phase gaz, on peut suggérer la mise en évidence d'une transition de la diffusion homogène des ions oxygène vers une diffusion semi-infinie pour une couche fine et dense de LSCF sous air. Cette transition se décale vers les plus grandes vitesses de balayage quand la température augmente en raison de l'augmentation

du coefficient de diffusion d'oxygène avec la température. Les résultats de simulation confirment la diffusion semi-infinie à forte vitesse de balayage, mais soulignent le rôle complexe que doit jouer la chute ohmique.

3.4.2.3 $a_{\text{LSCF/gaz}}$ intermédiaire

Pour des surfaces spécifique $a_{\text{LSCF/gaz}}$ intermédiaires, l'allure attendue des voltammogrammes est une combinaison des deux cas limites décrits précédemment : le courant stationnaire et le pic redox sont superposés comme cela est montré dans un mécanisme EC [33]. Par exemple, la réponse voltammétrique pourrait ne pas correspondre à la courbe de polarisation, sans pour autant fournir une mise en évidence claire des pics redox. Cette situation pourrait être celle rencontrée dans l'étude de Kournoutis *et al.* [23] pour la réponse de LSCF poreux sous air. En effet, dans notre étude, la surface spécifique est plus importante du fait d'une température de recuit moins élevée. Par ailleurs, la composition plus riche en strontium favorise la vitesse d'échange due à la réaction d'échange chimique d'oxygène à l'interface gaz/LSCF (Équation III - 4). Cette vitesse d'échange intermédiaire et plus faible que celle que nous avons sur nos films poreux pourrait amener à une faible variation de R_s avec la polarisation cathodique et à des courants de pics négligeables. La faible variation de R_s pourrait être à l'origine de l'hystérésis inverse observée par Kournoutis *et al.* [23] et dans une étude moins récente sur LSM [43].

Les résultats obtenus sur un échantillon poreux et épais avec une microstructure colonnaire confirment cette interprétation. Cet échantillon a été déposé par ESD. La couche présente une épaisseur d'environ 35 μm et est composée de colonnes nanoporeuses écartées de 1 μm les unes des autres (Figure III - 38).

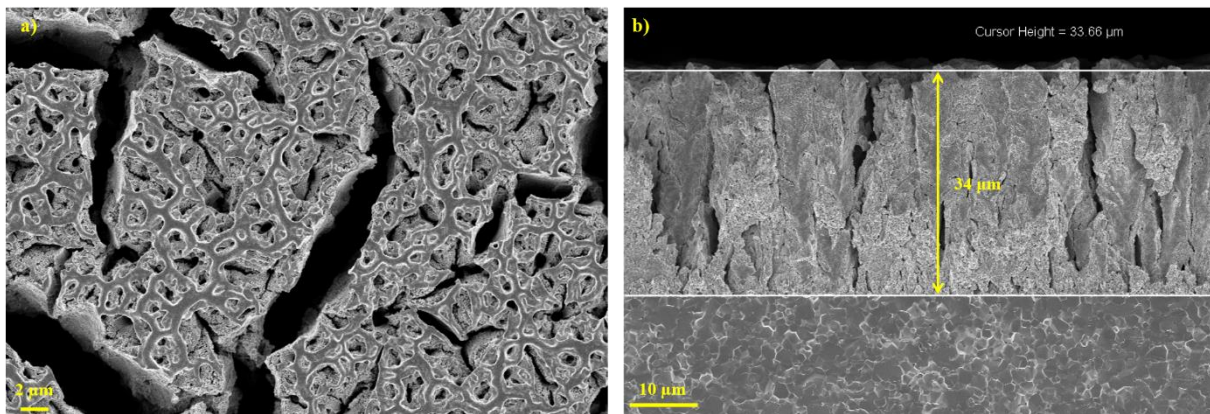


Figure III - 38. Images MEB de la surface (a) et d'une coupe polie (b) d'une électrode colonnaire de LSCF déposée par sérigraphie sur CGO.

Dans cet échantillon, la surface spécifique de LSCF correspondant à la surface des colonnes et à la nanoporosité dans les colonnes, devrait être plus faible par rapport à l'échantillon poreux sérigraphié, mais plus grande que l'échantillon dense. La variation de la surface spécifique a été estimée à partir de la fréquence au sommet f_0 sur le spectre d'impédance à l'OCV (Figure III - 39) qui est proportionnelle à $a_{\text{LSCF/gaz}}$ [6,44]. La surface spécifique de la couche colonnaire étudiée dans le présent travail est environ 13 fois plus faible que celle de la couche poreuse de LSCF.

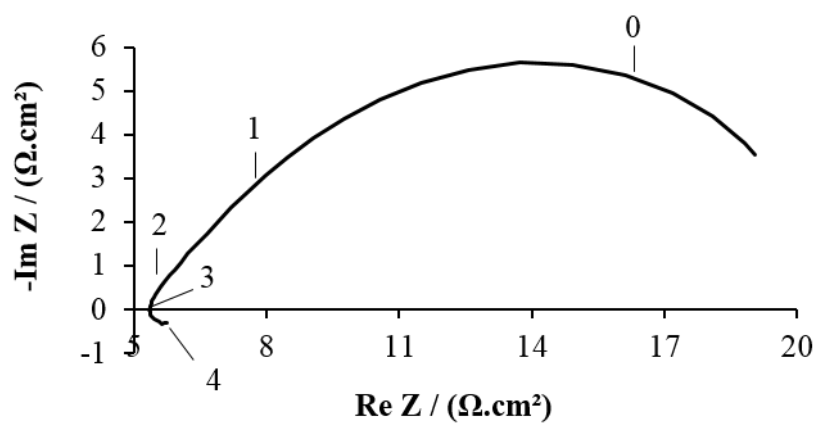


Figure III - 39. Spectres d'impédance d'une électrode colonnaire sous $p(\text{O}_2) = 0,21 \text{ atm}$ à 500 °C à l'OCV.

La Figure III - 40 représente la variation de R_s vs E enregistrée à 300 °C sous air pour l'échantillon colonnaire. R_s augmente légèrement avec la polarisation cathodique probablement à cause de la faible pénétration des lacunes dans le matériau. Comme observé précédemment, R_s est supérieure à la valeur obtenue à partir de la conductivité théorique

de l'électrolyte CGO calculée à partir des données de Steele [9]. Ceci peut être attribué à la forte résistance planaire de LSCF, liée à la microstructure colonnaire amenant à une constriction des lignes de courant dans LSCF en raison de la présence de pores.

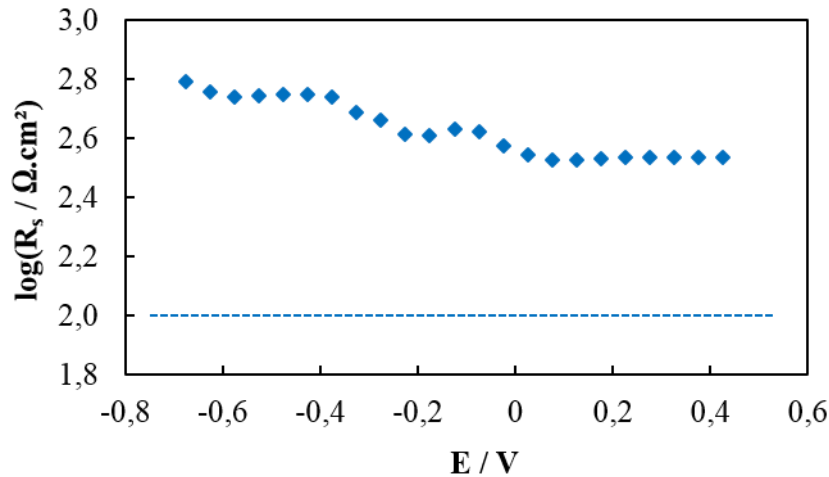


Figure III - 40. Variation de R_s en fonction du potentiel appliqué pour différentes températures. La ligne pointillée représente la comparaison avec R_s^{CGO} calculée à partir de la littérature sous $p(\text{O}_2) = 0,21$ atm pour 300°C .

Ainsi que le montre la Figure III - 41, l'hystérésis inverse a été mise en évidence sur les voltammogrammes enregistrés sous air à 300°C . Ce phénomène pourrait être lié à la faible variation de R_s . En effet, R_s augmente avec la polarisation cathodique pendant le balayage aller. Dans ces conditions, la courbe $E(j)$ se décale vers la gauche, alors que durant le balayage retour, le contraire se produit avec un décalage de la courbe $E(j)$ vers la droite. Par exemple, la fluctuation de R_s , ΔR_s , estimée à partir du déplacement sur la droite à $j = -2,0 \cdot 10^{-3} \text{ A.cm}^{-2}$ est égale à $10,7 \text{ } \Omega.\text{cm}^2$, ce qui est compatible avec la variation de R_s observée sur la Figure III - 40. Ce phénomène pourrait être proposé comme étant à l'origine de l'hystérésis inverse observé dans les cellules à électrolyte oxyde solide qui présentent toujours une chute ohmique non négligeable contrairement aux cellules à électrolyte liquide.

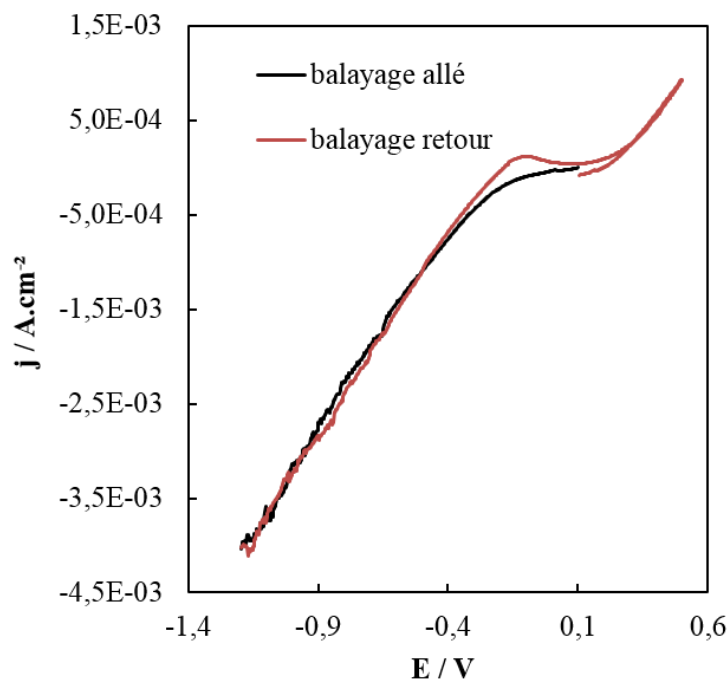


Figure III - 41. Voltammogramme typique pour l'électrode colonnaire (prétraitement à 0,1 V pendant 600 s, $T = 300\text{ °C}$, $p(\text{O}_2) = 0,21\text{ atm}$, $\nu = 20\text{ mV.s}^{-1}$).

3.4.3 Effet de la pression partielle d'oxygène

Les résultats expérimentaux obtenus pour une couche poreuse de LSCF ont démontré que la diminution de $p(\text{O}_2)$ de 0,21 à $1,8 \cdot 10^{-4}\text{ atm}$ change l'allure des voltammogrammes : on passe d'une courbe de polarisation à une réponse transitoire de $E(j)$ correspondant à un système redox rapide avec une cinétique limitée par la diffusion linéaire semi-infinie ($E_p = \text{constant}$ et $I_p \propto \nu^{1/2}$) couplée à une réaction chimique menant au courant stationnaire [33,34]. Là encore, cela peut être expliqué en raison de la cinétique lente de la réaction d'échange chimique d'oxygène à l'interface gaz/LSCF (Équation III - 4). En effet, la diminution de $p(\text{O}_2)$ induit un ralentissement de l'adsorption d'oxygène et son incorporation dans LSCF. Ceci permet une meilleure pénétration des lacunes d'oxygène, $V_o^{\bullet\bullet}$, dans LSCF. Par conséquent, les pics redox liés à la diffusion de ces lacunes peuvent être observés et, simultanément, la résistance R_s augmente quand le potentiel appliqué devient plus négatif. Ce résultat est en accord avec les résultats expérimentaux de mesures *in situ* de DRX à haute température obtenus par Kivi *et al.* [45] qui montrent l'influence importante de $p(\text{O}_2)$ sur la variation du volume de la maille cristallographique sous polarisation. Le pic retour est fortement dépendant de la valeur k puisque plus la valeur de k est grande, plus la surface du

pic retour est faible. Ceci est en accord avec nos résultats expérimentaux (voir Figure III - 23) qui montrent que I_{pa} est toujours plus faible que I_{pc} .

3.4.4 Limitations de la voltammétrie cyclique

L'un des intérêts de la voltammétrie est qu'elle permet d'étudier le matériau dans une grande gamme de potentiel et de temps. Cependant, le problème majeur de cette technique est la chute ohmique. En effet, la chute ohmique non compensée introduit un terme supplémentaire dans l'expression du potentiel appliqué qui crée une distorsion des voltammogrammes [14] (Cf. Équation II – 2 Chapitre II. Méthodes d'élaboration et techniques de caractérisation, partie 2.2.3.1). La plupart des appareils électrochimiques permettent la compensation de cette chute ohmique. Cependant, cette correction n'est possible que si R_s est constante.

Dans cette étude, nous avons mis en évidence de façon expérimentale la variation possible de R_s avec le potentiel cathodique appliqué pour une électrode LSCF/CGO. Ceci montre que la compensation de la chute ohmique est presque impossible à réaliser correctement. Ainsi, les conditions d'hypothèse des analyses théoriques sont difficilement réalisables en pratique ce qui complique l'analyse quantitative. Avec une faible amplitude de signal, le comportement d'électrode est quasiment linéaire, ainsi les mesures d'impédance de l'électrode devraient donner la valeur correcte de R_s pour chaque potentiel d'électrode.

3.5 Conclusion

La microstructure d'électrode joue un rôle clé sur l'allure des voltammogrammes de l'électrode LSCF/CGO sous air à haute température et aussi sur la variation de la résistance en série R_s avec le potentiel appliqué.

Pour LSCF avec une faible surface spécifique (LSCF dense), les voltammogrammes expérimentaux et simulés à l'aide du modèle complet de la réaction de l'électrode à oxygène sont presque similaires à ceux obtenus pour un composé d'intercalation avec les pics cathodiques et anodiques symétriques. Parallèlement, R_s augmente avec la polarisation cathodique. Ces résultats ont été attribués au changement de la stœchiométrie en oxygène dans LSCF, dû au transfert des lacunes d'oxygène à l'interface LSCF/CGO et au transport par diffusion dans LSCF suivie d'une faible vitesse d'échange de l'oxygène à l'interface LSCF/gaz.

Pour une couche poreuse, les voltammogrammes sont identiques à la courbe de polarisation (ou réponse stationnaire) et R_s ne varie pas avec le potentiel appliqué. Ces résultats ont été interprétés en termes de haute surface spécifique de LSCF qui entraîne une cinétique d'échange rapide de l'oxygène par réaction chimique à l'interface LSCF/gaz.

La pression partielle d'oxygène influe fortement sur la réponse voltamétrique du matériau. Là encore, les résultats ont été interprétés en termes de vitesse d'échange d'oxygène à l'interface LSCF/CGO qui diminue avec la diminution de $p(\text{O}_2)$. La nature des pics et leur attribution au changement de concentration en lacunes dans LSCF ont été confirmés par les résultats de modélisation.

La limitation de la voltammétrie, due à des variations possibles de R_s en cours d'expérience, a été soulignée pour l'étude de l'électrode LSCF/CGO. Ce phénomène pourrait être proposé comme l'origine de l'hystérésis inverse observée dans certains cas sur les voltammogrammes.

Références:

- [1] Ö. Çelikbilek, E. Siebert, D. Jauffrès, C.L. Martin, E. Djurado, Influence of sintering temperature on morphology and electrochemical performance of LSCF/GDC composite films as efficient cathode for SOFC, *Electrochim. Acta.* 246 (2017) 1248–1258. doi:10.1016/j.electacta.2017.06.070.
- [2] F. Monaco, V. Tezyk, E. Siebert, S. Pylypko, B. Morel, J. Vulliet, T. Le Bigan, F. Lefebvre-Joud, J. Laurencin, Experimental validation of a $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ electrode model operated in electrolysis mode: Understanding the reaction pathway under anodic polarization., *Solid State Ionics.* 319 (2018) 234-246. doi.org/10.1016/j.ssi.2018.02.012.
- [3] D. Marinha, L. Dessemond, J.S. Cronin, J.R. Wilson, S.A. Barnett, E. Djurado, Microstructural 3D reconstruction and performance evaluation of LSCF cathodes obtained by electrostatic spray deposition, *Chem. Mater.* 23 (2011) 5340–5348. doi:10.1021/cm2016998.
- [4] N. Hildenbrand, B. A. Boukamp, P. Nammensma, D.H. A. Blank, Improved cathode/electrolyte interface of SOFC, *Solid State Ionics.* 192 (2011) 12–15. doi:10.1016/j.ssi.2010.01.028.
- [5] F.S. Baumann, J. Fleig, H.U. Habermeier, J. Maier, Impedance spectroscopic study on well-defined $(\text{La,Sr})(\text{Co,Fe})\text{O}_{3-\delta}$ model electrodes, *Solid State Ionics.* 177 (2006) 1071–1081. doi:10.1016/j.ssi.2006.02.045.
- [6] J. Nielsen, T. Jacobsen, M. Wandel, Impedance of porous IT-SOFC LSCF:CGO composite cathodes, in: *Electrochim. Acta.* (2011) 7963–7974. doi:10.1016/j.electacta.2011.05.042.
- [7] D. Marinha, Thèse, LEPMI, 2010.
- [8] C. Niedrig, S.F. Wagner, W. Menesklou, E. Ivers-Tiffée, Characterization of oxygen-dependent stability of selected mixed-conducting perovskite oxides, *Solid State Ionics.* 273 (2015) 41–45. doi:10.1016/j.ssi.2014.12.008.
- [9] B.C.H. Steele, Appraisal of $\text{Ce}_{1-y}\text{Gd}_y\text{O}_{2-y/2}$ electrolytes for IT-SOFC operation at 500C, *Solid State Ionics.* 129 (2000) 95–110.
- [10] J. Fleig, The Influence of Current Constriction on the Impedance of Polarizable Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) L302. doi:10.1149/1.1838076.
- [11] T. Kenjo, Y. Kanehira, Influence of the local variation of the polarization resistance on SOFC cathodes, *Solid State Ionics.* 148 (2002) 1–14.

- doi:10.1016/S0167-2738(02)00119-4.
- [12] E. Siebert, C. Roux, A. Boréave, F. Gaillard, P. Vernoux, Oxido-reduction properties of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite oxide catalyst, *Solid State Ionics*. 183 (2011) 40–47. doi:10.1016/j.ssi.2010.11.012.
 - [13] C. Montella, J.-P. Diard, B. Le Gorrec, *Cinétique électrochimique*, Paris, 1996.
 - [14] <http://www.bio-logic.info>, Application note 27, Ohmic drop correction. I Effect on measurements.
 - [15] M. Hubert, J. Laurencin, P. Cloetens, J.C. da Silva, F. Lefebvre-Joud, P. Bleuet, A. Nakajo, E. Siebert, Role of microstructure on electrode operating mechanisms for mixed ionic electronic conductors: From synchrotron-based 3D reconstruction to electrochemical modeling, *Solid State Ionics*. 294 (2016) 90–107. doi:10.1016/j.ssi.2016.07.001.
 - [16] S.Y. Vassiliev, E.E. Levin, V.A. Nikitina, Kinetic analysis of lithium intercalating systems: Cyclic voltammetry, *Electrochim. Acta*. 190 (2016) 1087–1099. doi:10.1016/j.electacta.2015.12.172.
 - [17] S.I. Hashimoto, Y. Fukuda, M. Kuhn, K. Sato, K. Yashiro, J. Mizusaki, Oxygen nonstoichiometry and thermo-chemical stability of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$), *Solid State Ionics*. 181 (2010) 1713–1719. doi:10.1016/j.ssi.2010.09.024.
 - [18] J. Nielsen, P. Hjalmarsson, M.H. Hansen, P. Blennow, Effect of low temperature in-situ sintering on the impedance and the performance of intermediate temperature solid oxide fuel cell cathodes, *J. Power Sources*. 245 (2014) 418–428. doi: 10.1016/j.jpowsour.2013.06.067.
 - [19] N. Hildenbrand, B.A. Boukamp, P. Nammensma, D.H.A. Blank, Improved cathode/electrolyte interface of SOFC, in: *Solid State Ionics*, 2011. doi:10.1016/j.ssi.2010.01.028.
 - [20] O. Celikbilek, Thèse, LEPMI, 2016.
 - [21] M. Kleitz, F. Petitbon, Optimized SOFC electrode microstructure, *Solid State Ionics*. 92 (1996) 65–74. doi:10.1016/S0167-2738(96)00464-X.
 - [22] V.C. Kournoutis, F. Tietz, S. Bebelis, Cyclic voltammetry characterization of a $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ electrode interfaced to CGO/YSZ, *Solid State Ionics*. 197 (2011) 13–17. doi:10.1016/j.ssi.2011.06.007.
 - [23] V.C. Kournoutis, F. Tietz, S. Bebelis, Cyclic voltammetry characterization of a $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ electrode interfaced to CGO/YSZ, *Solid State Ionics*. 197

- (2011) 13–17. doi:10.1016/j.ssi.2011.06.007.
- [24] Z. Pan, Q. Liu, L. Zhang, X. Zhang, S. Hwa, Electrode on Its Electrochemical Performance in SOC, 162 (2015) 1316–1323. doi:10.1149/2.0371512jes.
- [25] S.P.S. Badwal, Stability of solid oxide fuel cell components, Solid State Ionics. 143 (2001) 39–46. doi:10.1016/S0167-2738(01)00831-1.
- [26] Y. Nishida, S. Itoh, A modeling study of porous composite microstructures for solid oxide fuel cell anodes, Electrochim. Acta. (2011). doi:10.1016/j.electacta.2010.12.055.
- [27] G. Delette, J. Laurencin, F. Usseglio-Viretta, J. Villanova, P. Bleuet, E. Lay-Grindler, T. Le Bihan, Thermo-elastic properties of SOFC/SOEC electrode materials determined from three-dimensional microstructural reconstructions, Int. J. Hydrogen Energy. 38 (2013) 12379–12391. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.07.027.
- [28] A. V. Virkar, J. Chen, C.W. Tanner, J.W. Kim, Role of electrode microstructure on activation and concentration polarizations in solid oxide fuel cells, Solid State Ionics. (2000). doi:10.1016/S0167-2738(00)00633-0.
- [29] A. Bertei, B. Nucci, C. Nicolella, Microstructural modeling for prediction of transport properties and electrochemical performance in SOFC composite electrodes, Chem. Eng. Sci. (2013). doi:10.1016/j.ces.2013.06.032.
- [30] J. Laurencin, M. Hubert, K. Couturier, T. Le Bihan, P. Cloetens, F. Lefebvre-Joud, E. Siebert, Reactive Mechanisms of LSCF Single-Phase and LSCF-CGO Composite Electrodes Operated in Anodic and Cathodic Polarisation, Electrochim. Acta. 174 (2015) 1299–1316. doi:10.1016/j.electacta.2015.06.080.
- [31] J. Deseure, Y. Bultel, L. Dessemond, E. Siebert, Modelling of dc and ac responses of a planar mixed conducting oxygen electrode, Solid State Ionics. 176 (2005) 235–244. doi:10.1016/j.ssi.2004.07.018.
- [32] S.B. Adler, Factors governing oxygen reduction in solid oxide fuel cell cathodes, Chem. Rev. 104 (2004) 4791–4843. doi:10.1021/cr020724o.
- [33] A. Bard, L. Faulkner, Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, 2001. doi:10.1016/B978-0-12-381373-2.00056-9.
- [34] H. Girault, Electrochimie physique et Analytique, Presses Po, Lausanne, 2001.
- [35] S.B. Adler, Electrode Kinetics of Porous Mixed-Conducting Oxygen Electrodes, J. Electrochem. Soc. 143 (1996) 3554. doi:10.1149/1.1837252.
- [36] F.S. Baumann, J. Fleig, H.U. Habermeier, J. Maier, Impedance spectroscopic study on well-defined (La,Sr)(Co,Fe)O_{3-δ} model electrodes, Solid State Ionics. 177 (2006) 1071–

1081. doi:10.1016/j.ssi.2006.02.045.
- [37] T. Kawada, J. Suzuki, M. Sase, A. Kaimai, K. Yashiro, Y. Nigara, J. Mizusaki, K. Kawamura, H. Yugami, Determination of Oxygen Vacancy Concentration in a Thin Film of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ by an Electrochemical Method, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) E252. doi:10.1149/1.1479728.
- [38] J. Van Herle, S. Diethelm, Electrochemical characterisation of oxygen nonstoichiometry and transport in mixed conducting oxides Application to $\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, *Solid State Ionics*. 174 (2004) 127–134. doi:10.1016/j.ssi.2004.07.028.
- [39] J. Jamnik, J. Maier, S. Pejovnik, A powerful electrical network model for the impedance of mixed conductors, *Electrochim. Acta*. 44 (1999) 4139–4145. doi:10.1016/S0013-4686(99)00128-0.
- [40] F. Berthier, J.-P. Diard, C. Montella, Numerical solution of coupled systems of ordinary and partial differential equations. Application to the study of electrochemical insertion reactions by linear sweep voltammetry, *J. Electroanal. Chem.* 502 (2001). doi:10.1016/S0022-0728(00)00544-1.
- [41] J. Maier, On the correlation of macroscopic and microscopic rate constants in solid state chemistry, *Solid State Ionics*. 112 (1998) 197–228. doi:10.1016/S0167-2738(98)00152-0.
- [42] Y. Li, K. Gerdes, T. Horita, X. Liu, Surface Exchange and Bulk Diffusivity of LSCF as SOFC Cathode: Electrical Conductivity Relaxation and Isotope Exchange Characterizations, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) F343–F350. doi:10.1149/2.044304jes.
- [43] A. Hammouche, E. Siebert, A. Hammou, M. Kleitz, A. Caneiro, Electrocatalytic Properties and Nonstoichiometry of the High-Temperature Air Electrode $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 1212–1216.
- [44] D. Marinha, L. Dessemond, E. Djurado, Microstructure-Electrical Properties of Original LSCF Films Deposited by ESD for IT-SOFCs, *ECS Trans.* 28 (2010) 93–103. doi:10.1149/1.3495835.
- [45] I. Kivi, J. Aruvali, K. Kirsimäe, A. Heinsaar, G. Nurk, E. Lust, Oxygen Stoichiometry in $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ and $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ Cathodes under Applied Potential as a Function of Temperature and Oxygen Partial Pressure, Measured by Electrochemical in Situ High-Temperature XRD Method, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) F1022–F1026.

doi:10.1149/2.072309jes.

Chapitre IV :
Effet de la composition de LSCF déposé
sur CGO sur la voltammétrie cyclique

Nous avons démontré dans le chapitre III que les pics redox obtenus sur les voltammogrammes pouvaient être attribués au changement de stœchiométrie dans LSCF. Par ailleurs, les résultats d'analyses thermogravimétriques présentés dans la partie bibliographique (Chapitre I) montrent que la non-stœchiométrie dépend fortement de la composition et en particulier du rapport Co/Fe dans les composés $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$. L'allure des courbes de voltammétrie est donc susceptible de changer de façon importante en fonction de la composition. Le but de ce chapitre est de vérifier cette hypothèse et d'étudier comment l'allure des voltammogrammes est modifiée avec la composition de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ déposé sur CGO.

Dans un premier temps, nous avons synthétisé des poudres de LSCF de cinq compositions différentes ($y = 0 ; 0,2 ; 0,5 ; 0,8 ; 1$) que nous avons caractérisées par analyse élémentaire, mesure de la surface spécifique, diffraction des rayons X (DRX) et microscopie électronique à balayage (MEB). Les résultats obtenus sont décrits au début de ce chapitre.

Ensuite, les différentes poudres ont été déposées sur CGO par sérigraphie et une étude similaire à celle conduite dans le chapitre III a été réalisée. Cette étude systématique sera présentée dans un deuxième temps.

Enfin, une analyse *post-mortem* des échantillons permettra de proposer des éléments de réflexion sur la nature des pics observés sur les voltammogrammes en fonction de la composition.

4.1 Caractérisations structurale et morphologique des poudres

4.1.1 Analyse élémentaire par ICP-AES

L'analyse chimique des échantillons a été réalisée par Nadim Shahin-Ziyadeh, stagiaire d'IUT chimie, par Spectroscopie d'Emission Atomique à Plasma à Couplage Inductif (ICP-AES). Les résultats sont rassemblés dans le Tableau IV - 1. Les compositions sont très proches des valeurs attendues. Quel que soit l'échantillon, les sites B présentent des proportions en fer et cobalt en accord avec celles souhaitées. Pour les sites A, les proportions en lanthane et strontium sont cohérentes pour les échantillons LSCF28, LSCF82 et LSC ainsi que pour la poudre commerciale de Marion Technologies (LSCF28 commerciale). En revanche, elles sont différentes des valeurs théoriques $\text{La}_{0,53}\text{Sr}_{0,47}$ et $\text{La}_{0,54}\text{S}_{0,46}$ au lieu de $\text{La}_{0,60}\text{S}_{0,40}$ pour les composés LSF et LSCF55 respectivement. Nous pouvons également

remarquer que les sites B sont sous-stœchiométriques par rapport aux sites A, excepté pour le LSCF82 pour lequel le site B est légèrement sur-stœchiométrique.

Même si certaines compositions sont en réalité différentes de celles attendues, la nomenclature adoptée dans ce chapitre pour distinguer les échantillons n'inclura pas les proportions en lanthane et strontium comme indiqué dans le Tableau IV - 1.

Tableau IV - 1. Formules finales des différentes compositions des poudres LSCF

Echantillons	Formule
LSF	$(\text{La}_{0,53}\text{Sr}_{0,47}) (\text{Fe}_1)_{0,81} \text{O}_3$
LSCF28	$(\text{La}_{0,62}\text{Sr}_{0,38}) (\text{Co}_{0,19}\text{Fe}_{0,81})_{0,83} \text{O}_3$
LSCF28 commercial	$(\text{La}_{0,60}\text{Sr}_{0,40}) (\text{Co}_{0,20}\text{Fe}_{0,80})_{0,93} \text{O}_3$
LSCF55	$(\text{La}_{0,54}\text{Sr}_{0,46}) (\text{Co}_{0,51}\text{Fe}_{0,49})_{0,75} \text{O}_3$
LSCF82	$(\text{La}_{0,59}\text{Sr}_{0,41}) (\text{Co}_{0,77}\text{Fe}_{0,23})_{1,04} \text{O}_3$
LSC	$(\text{La}_{0,61}\text{Sr}_{0,39}) (\text{Co}_1)_{0,92} \text{O}_3$

4.1.2 Diffraction de Rayons X

La Figure IV - 1 représente les diffractogrammes de différentes compositions de LSCF. Toutes les poudres synthétisées sont pures et présentent une structure de type pérovskite avec le même groupe d'espace rhomboédrique R-3c (N° 167). Un décalage des pics vers la droite est observé avec l'augmentation du taux de cobalt dans LSCF. Ceci est dû au changement de la maille cristalline qui a été confirmé par affinement par « ajustement Le Bail » (Tableau IV - 2). Une bonne cohérence est observée entre les paramètres cristallins obtenus dans notre étude et ceux de la littérature [1–5]. En effet, les paramètres de maille augmentent avec la concentration en fer dans LSCF car la taille d'un atome de fer est légèrement supérieure à celle d'un atome de cobalt.

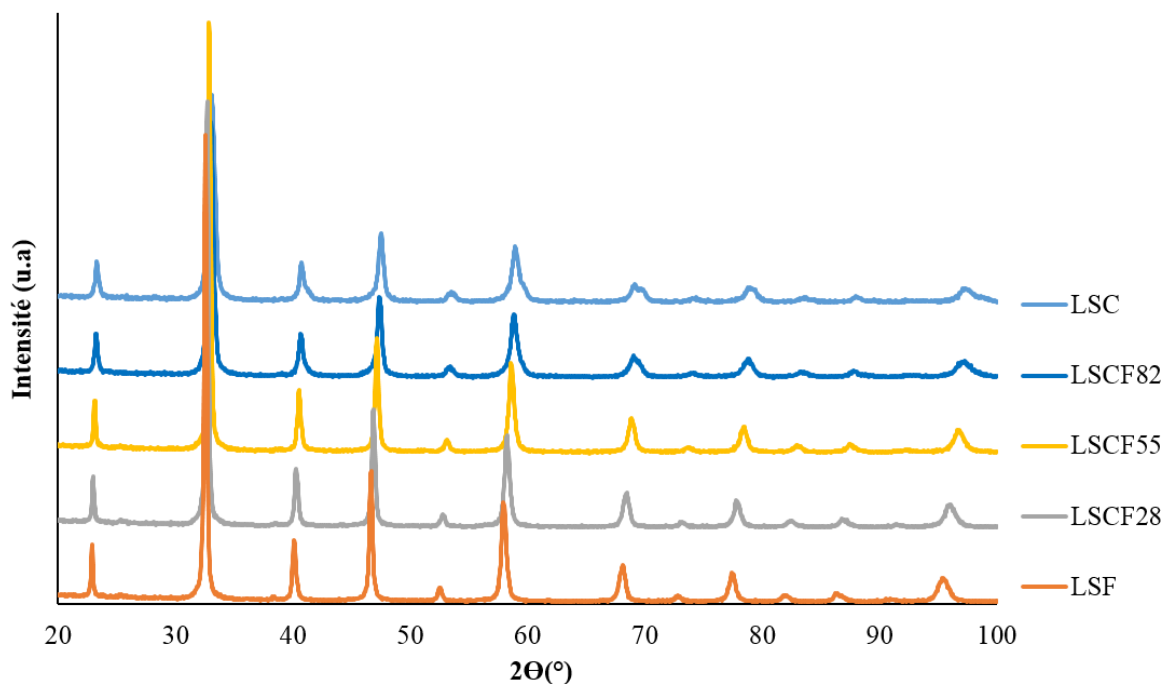


Figure IV - 1. Diffractogrammes de poudres des différentes compositions de LSCF.

Tableau IV - 2. Paramètres de maille obtenus par « ajustement Le Bail » (groupe d'espace R-3c, avec $a = b \neq c$ et $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$) pour les 5 compositions synthétisées.

Composé	a (Å)	c (Å)	Facteur d'accord de Bragg
LSF	5,51427 (0,00037)	13,51274 (0,00075)	0,433
LSCF28	5,49045 (0,00021)	13,44609 (0,00145)	0,412
LSCF55	5,45733 (0,00043)	13,35763 (0,00449)	0,389
LSCF82	5,45287 (0,00036)	13,24798 (0,00155)	0,481
LSC	5,44456 (0,00040)	13,17131 (0,00158)	0,457

La taille des cristallites de chaque poudre a été calculée en utilisant la formule de Scherrer afin de comparer qualitativement les composés synthétisés (Tableau IV - 3).

Tableau IV - 3. Taille des cristallites calculées avec la formule de Scherrer.

Composé	Taille de cristallite (nm)
LSF	355
LSCF28	336
LSCF55	335
LSCF82	164
LSC	140

Les tailles des cristallites pour les échantillons LSF, LSCF28 et LSCF55 sont proches (335 à 355 nm) et plus grandes que celles des composés riches en cobalt LSCF82 et LSC (140 à 164 nm).

4.1.3 Morphologie de poudres (Surface spécifique et MEB)

La surface spécifique des cinq poudres synthétisées a été estimée selon la méthode BET (Brunauer-Emmett-Teller). Les valeurs obtenues sont regroupées dans le Tableau IV - 4. Les surfaces varient de 3 à 11 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ et sont du même ordre de grandeur que des poudres de LSCF commerciales (de 4 à 15 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$). Aucune tendance ou influence liée à la composition ne peut être déduite de ces résultats qui sont donc fournis à titre informatif.

Tableau IV - 4. Résultats d'analyse BET des 5 compositions synthétisées.

Composition	Surface spécifique BET ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)
LSF	5,4
LSCF28	8,8
LSCF55	6,6
LSCF82	2,8
LSC	11,4

La Figure IV - 2 présente les images MEB des poudres des 5 compositions synthétisées. Toutes présentent des agrégats d'aspect poreux de quelques microns. Les morphologies des grains des composés riches en cobalt LSCF82 et LSC sont différentes des autres composés

plus riches en fer. Ceci pourrait être expliqué par la taille des cristallites environ deux fois plus petite pour LSCF82 et LSC par rapport aux trois autres compositions.

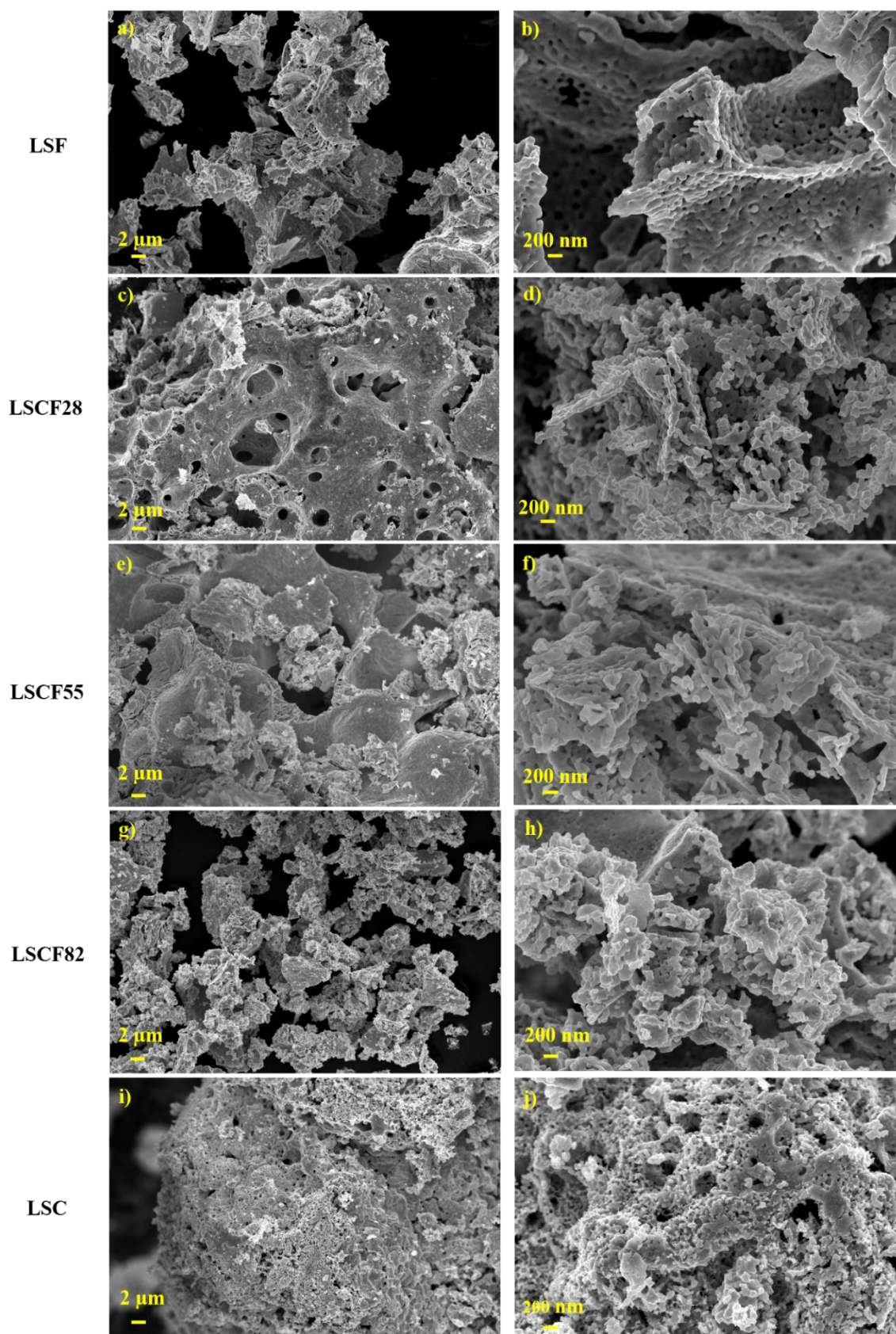


Figure IV - 2. Images MEB des poudres des 5 compositions synthétisées : LSF (a-b) ; LSCF28 (c-d) ; LSCF55 (e-f) ; LSCF82 (g-h) ; LSC (i-j).

4.2 Effet de la composition sur la réponse électrochimique

Les propriétés électrochimiques de chaque composition ont été étudiées par spectroscopie d'impédance électrochimique et par voltammétrie cyclique en fonction de la température et de l'atmosphère après le recuit à 900 °C des électrodes sérigraphiées symétriquement sur CGO. Les images MEB des surfaces et des sections transversales des échantillons sont présentées en Figure IV - 3.

Les électrodes LSF, LSCF28 et LSCF55, présentent des états de surface similaires (Figure IV - 3a-f). La forme et la taille des grains sont très proches. Les couches sont poreuses et toutes de même épaisseur (11 μm).

La couche de LSC est composée de larges et profondes (jusqu'à l'électrolyte CGO) fissures périodiques correspondant à la forme des mailles de l'écran de sérigraphie (Figure IV - 3i). Quelques fissures moins larges et profondes sont aussi réparties au hasard sur la surface de l'électrode. La même procédure de préparation a été utilisée pour tous les échantillons, mais l'encre préparée à partir de LSC présentait une viscosité plus importante par rapport aux composés contenant au moins 50 % at. de fer. Ainsi, le fait d'utiliser une encre plus ou moins épaisse joue un rôle important sur l'état de la couche et donc sur le collectage de courant (effets de résistance planaire et de constriction). La forme des grains est similaire à celle de la poudre initiale. L'électrode est très poreuse que ce soit en surface ou dans l'épaisseur de 18 μm (Figure IV - 3j).

Dans le cas de LSCF82 (Figure IV - 3g), la surface comporte moins de fissures et moins profondes que LSC car l'encre était un peu moins épaisse. Les grains sont de même forme que LSC. L'épaisseur de la couche est de 20 μm .

Il est important de remarquer que, quelle que soit la composition, les électrodes restent très poreuses (porosités ouvertes de tailles différentes) avec une surface plane. En revanche, bien que LSC présente une microstructure similaire aux autres échantillons en termes de porosité et d'état de l'interface LSC/CGO dans les zones sans fractures, cette électrode possède une microstructure globale d'électrode différente à cause des fractures profondes. Cette microstructure globale pourrait s'apparenter à une microstructure colonnaire et avoir une influence non négligeable sur les propriétés de collectage du courant.

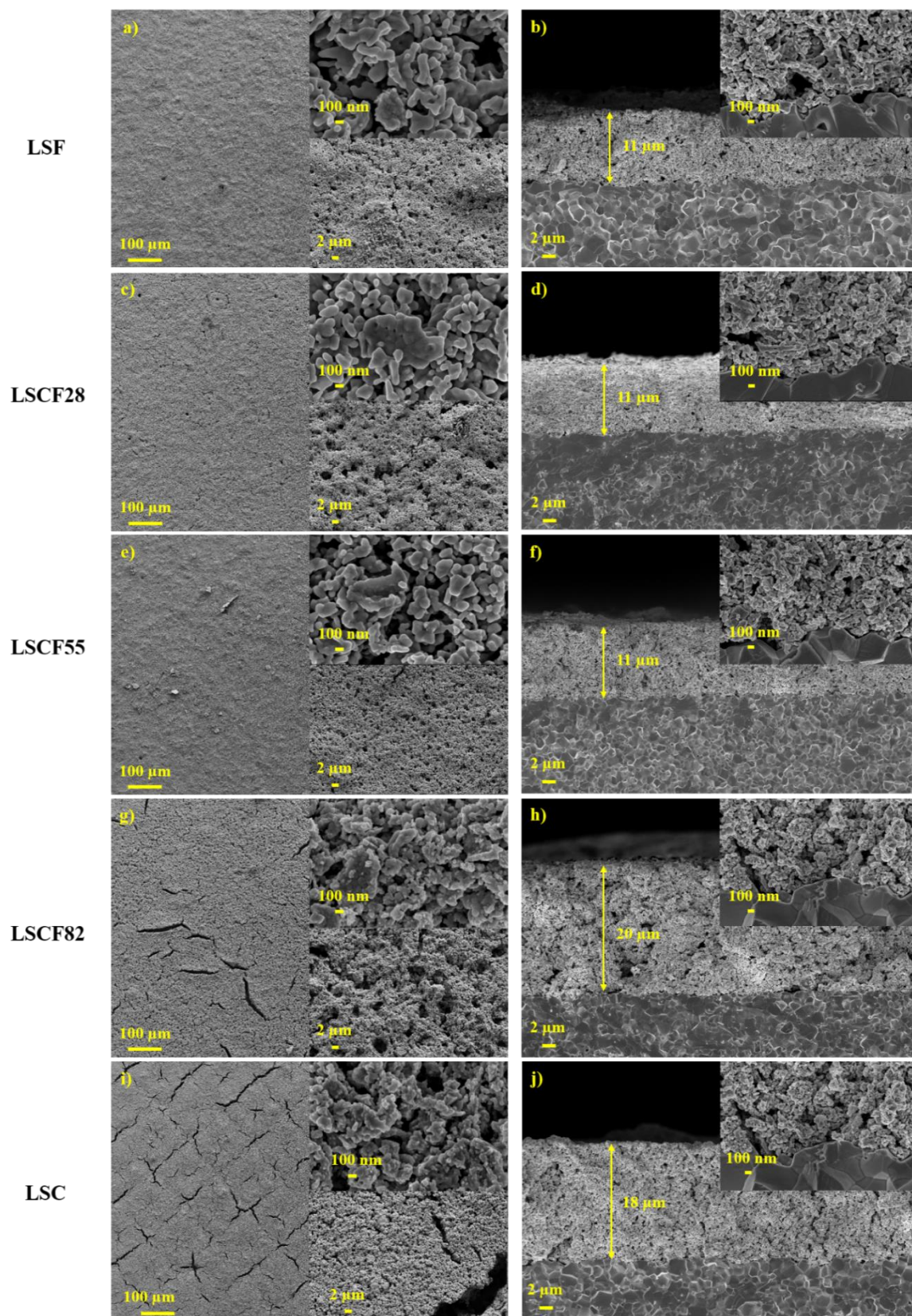


Figure IV - 3. Images MEB en surface et section transversale des couches de LSCF déposées sur CGO LSF (a-b) ; LSCF28 (c-d) ; LSCF55 (e-f) ; LSCF82 (g-h) ; LSC (i-j).

4.2.1 Etude électrochimique sous $p(\text{O}_2) = 0,21 \text{ atm}$

4.2.1.1 Spectres d'impédance

Les spectres d'impédance ainsi que les représentations de Bode enregistrés à l'OCV à 500°C sous $p(\text{O}_2) = 0,21 \text{ atm}$ sont présentés sur la Figure IV - 4. L'allure des spectres est de type Gerischer pour toutes les compositions. Le comportement électrochimique est donc similaire quel que soit le composé. Cependant, pour LSCF82, l'allure est moins évidente car l'effet de l'inductance est apparu à hautes fréquences et a déformé le spectre. La représentation de Bode illustre le positionnement des fréquences caractéristiques au sommet, f_0 . Ainsi, on peut constater que la valeur de f_0 pour LSF est la plus basse par rapport à toutes les autres compositions. Celles de LSCF28 et LSCF55 sont très proches et intermédiaires entre LSF et les LSCF riche en cobalt.

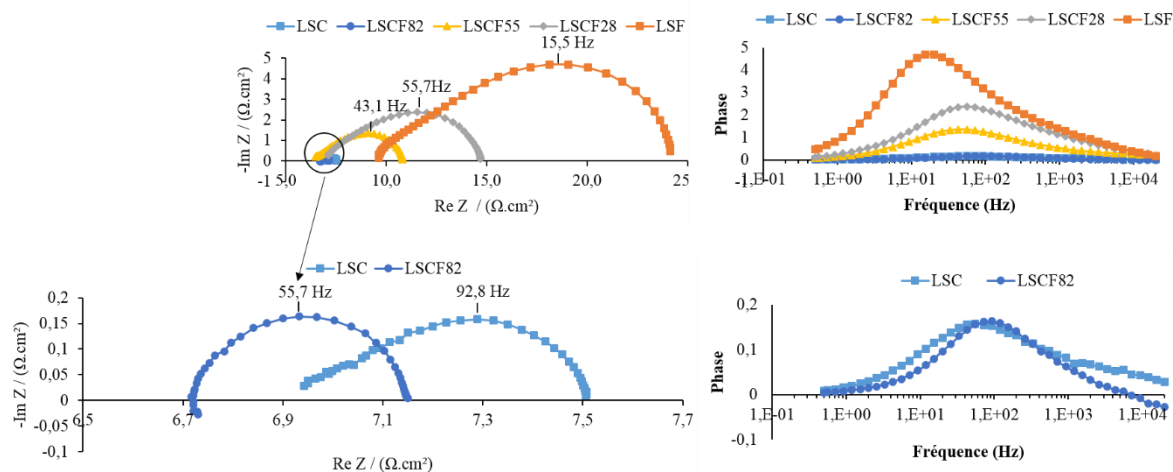


Figure IV - 4. Spectres d'impédance et représentations de Bode des composés LSCF à 500°C sous $p(\text{O}_2) = 0,21 \text{ atm}$.

Une étude de l'effet de la température sur les spectres d'impédances à l'OCV a été réalisée entre 300 et 700°C sous $p(\text{O}_2) = 0,21 \text{ atm}$. Les diagrammes d'Arrhenius en R_s , R_{pol} et f_0 sont présentés respectivement en Figure IV - 5, Figure IV - 6 et Figure IV - 7.

Comme démontre l'évolution de la résistance en série en fonction de la température (Figure IV - 5), les valeurs de R_s mesurées à faibles températures ($T < 400^\circ\text{C}$) restent à peu près constantes quelle que soit la composition de LSCF. L'écart de mesure est égal $\pm 0,05$ en échelle logarithmique. Ensuite, en augmentant la température, l'écart entre les R_s s'accroît de plus en plus et l'écart de mesure vaut $\pm 0,07$ car la mesure devient plus sensible à hautes températures. Il est difficile de classer les composés LSCF selon le résultat obtenu en raison

des différences de microstructure globale entre les composés riches en fer et les riches en cobalt. En effet, un mauvais collectage du courant des électrodes contenant plus de cobalt que de fer peut exister à cause des nombreuses fractures dans la couche.

Globalement, nous remarquons qu'à faibles températures ($<400\text{ }^{\circ}\text{C}$), les résistances en série ont des valeurs très proches quelle que soit la composition. A partir de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, nous observons une claire différence en R_s entre LSF et les autres LSCF ce qui est en accord avec la littérature [6–10].

Par ailleurs, la valeur de R_s de l'échantillon LSCF28 commercial se place très bien sur le diagramme d'Arrhenius à faibles températures mais pas à hautes températures où l'on s'attendait à un comportement similaire à LSCF28 synthétisé. Ce phénomène pourrait être expliqué par une différence de microstructure et une légère différence en stoechiométrie ou encore par la différence de qualité d'interface LSCF/CGO.

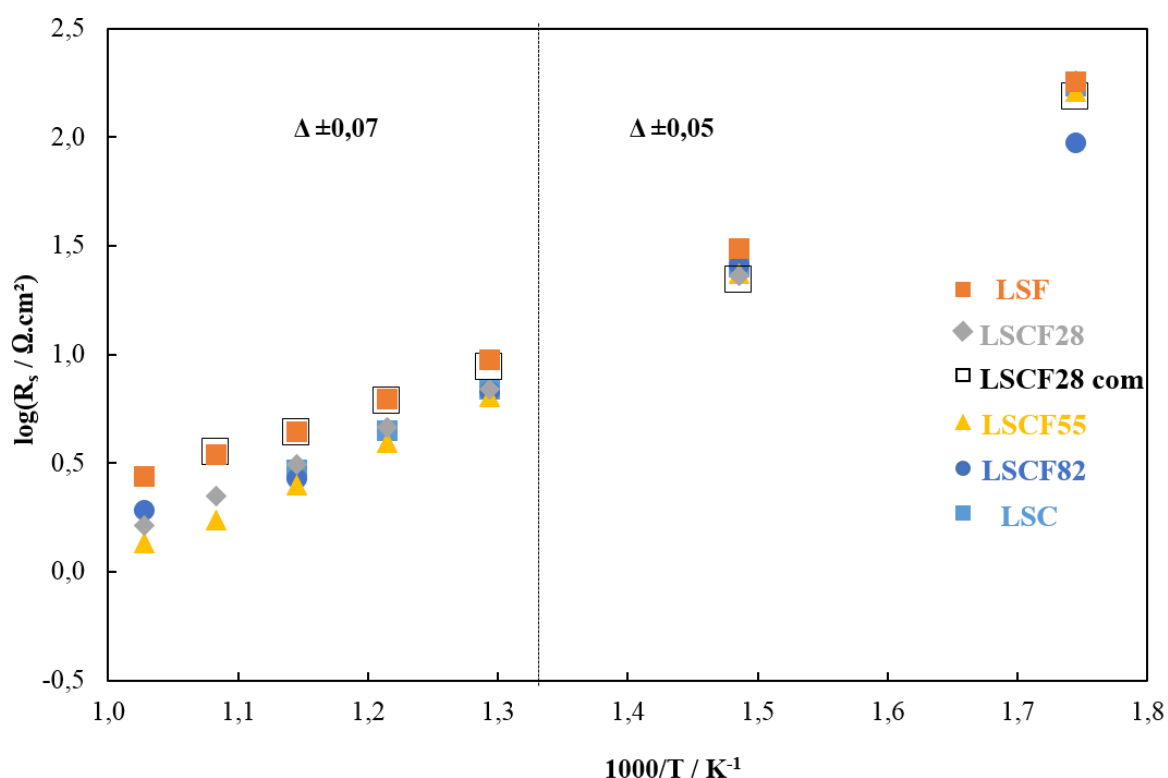


Figure IV - 5. Effet de température sur R_s en fonction de la composition de LSCF sous $p(\text{O}_2) = 0,21\text{ atm}$. Le LSCF28 commercial étudié dans le chapitre précédent a été ajouté pour comparaison.

La Figure IV - 6 illustre l'effet de la composition sur la résistance de polarisation en fonction de la température. En faisant l'hypothèse que la microstructure est similaire pour

toutes les compositions (Figure IV - 3), la valeur de R_{pol} ne dépend que de la constante d'échange d'oxygène en surface, k_0 , et du coefficient de diffusion d'oxygène, D_0 , $R_{pol} \propto \frac{1}{\sqrt{k_0 D_0}}$. Par conséquent, la résistance de polarisation doit augmenter quand la concentration en fer diminue. C'est clairement ce qui est observé et parfaitement en accord avec les courbes de polarisation qui seront présentées par la suite (Figure IV - 9). Il est important de remarquer que les fractures observées dans les couches de LSC et LSCF82 n'ont pas d'effet visible sur les résistances de polarisation des électrodes. En effet, les deux composés contenant 80 et 100 % at. de cobalt montrent une meilleure performance par rapport aux trois autres. Les valeurs de R_{pol} de LSCF28 et de LSCF55 sont placées entre les deux extrêmes de concentrations (LSF et LSC). Comme pour les résistances en série, les résistances de polarisation de LSCF28 commercial sont très proches de celles de LSF et donc légèrement différentes de celles de LSCF28 synthétisé. Ceci confirme ainsi notre suggestion quant à la différence de microstructure, d'autant que ce phénomène est également visible pour les fréquences caractéristiques (Figure IV - 7).

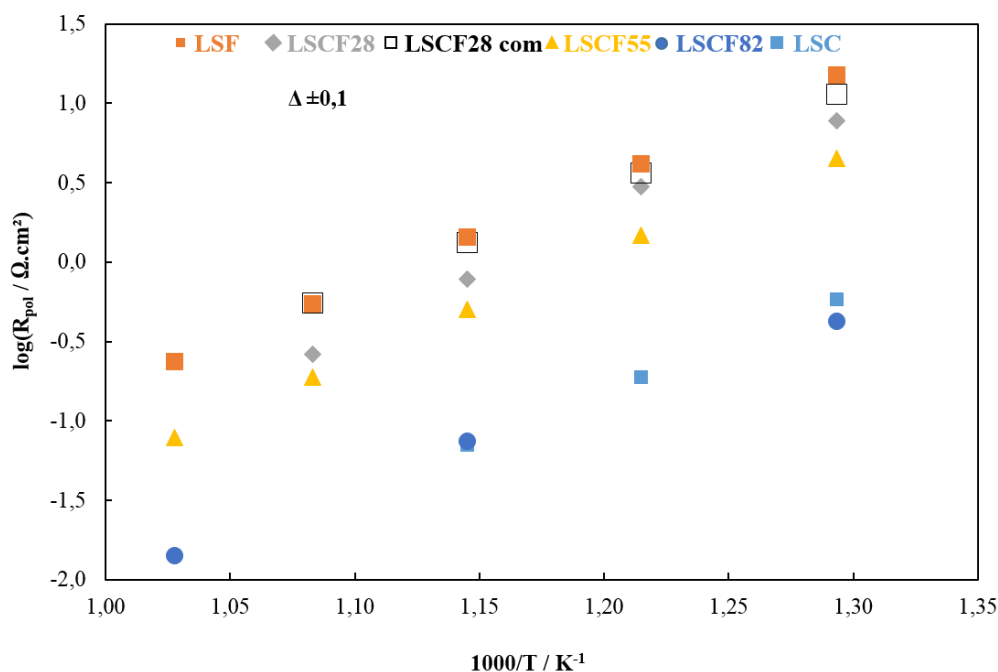


Figure IV - 6. Effet de la température sur R_{pol} en fonction de la composition de LSCF sous $p(O_2) = 0,21$ atm en comparaison avec LSCF28 commercial étudié dans le chapitre précédent. L'erreur de mesure est de $\pm 0,1$ en échelle logarithmique quelle que soit la température.

La fréquence au sommet, f_0 , dépend de la constante de temps, t_{chem} , qui est inversement proportionnelle à la constante d'échange d'oxygène, k_0 , en surface :

$$f_0 = \frac{\sqrt{3}}{2\pi t_{\text{chem}}} \text{ et } t_{\text{chem}} \propto \frac{1}{k_0}$$

Comme t_{chem} est proportionnel à $\frac{1}{k_0}$ et k_0 diminue quand la concentration en fer augmente (ou cobalt diminue [11–15]), la fréquence devrait également diminuer. Les fréquences au sommet représentées sur la figure Figure IV - 7 évoluent dans le sens attendu, c'est-à-dire que f_0 augmente quand la concentration en cobalt augmente. Quelle que soit température, la fréquence f_0 de LSF est inférieure à toutes les f_0 observées pour les autres composés contenant du cobalt. Celles de LSCF28 et LSCF55 restent toujours intermédiaires entre les deux extrêmes.

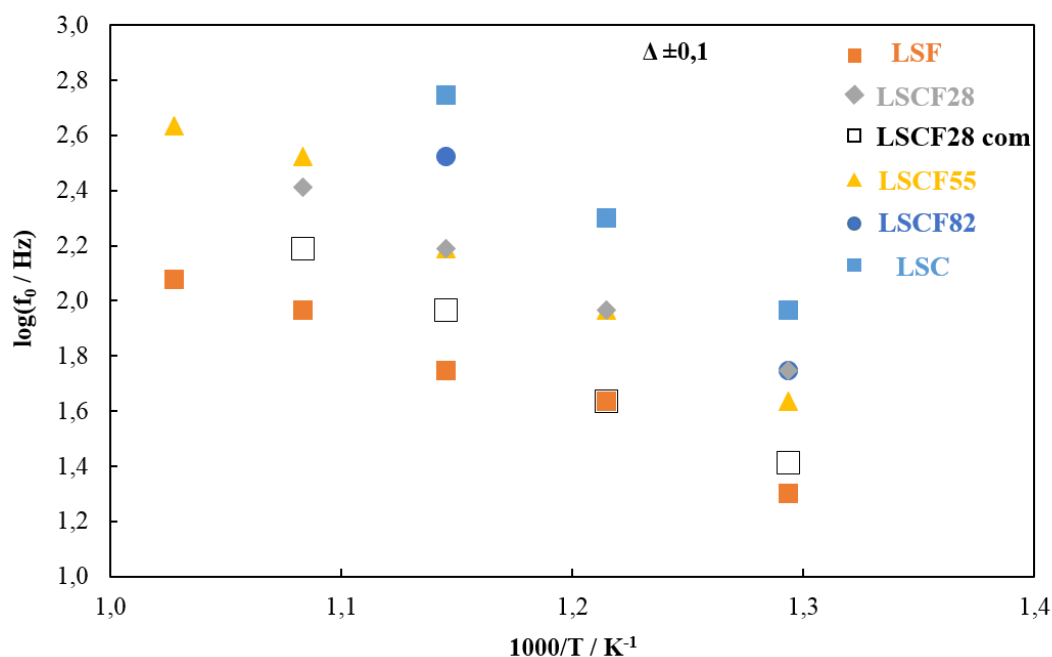


Figure IV - 7. Effet de la température sur f_0 (fréquence au sommet du spectre d'impédance) en fonction de la composition de LSCF sous $p(\text{O}_2) = 0,21$ atm en comparaison avec LSCF28 commercial étudié dans le chapitre précédent. L'erreur de mesure est de $\pm 0,1$ en échelle logarithmique quelle que soit température.

Les mesures d'impédance sous polarisation ont permis de tracer les courbes de variation de R_s en fonction du potentiel appliqué (Figure IV - 8). Nous n'avons malheureusement pas pu enregistrer les données d'étude sur LSCF82 sous air. La résistance en série, R_s , reste constante ou varie très peu sous polarisation (Figure IV - 8). Nous observons le même comportement des électrodes par rapport à l'étude sur l'électrode poreuse commerciale sous air (Chapitre

III). Les valeurs de R_s de LSC et LSF sont proches ce qui est certainement dû au mauvais collectage du courant pour LSC.

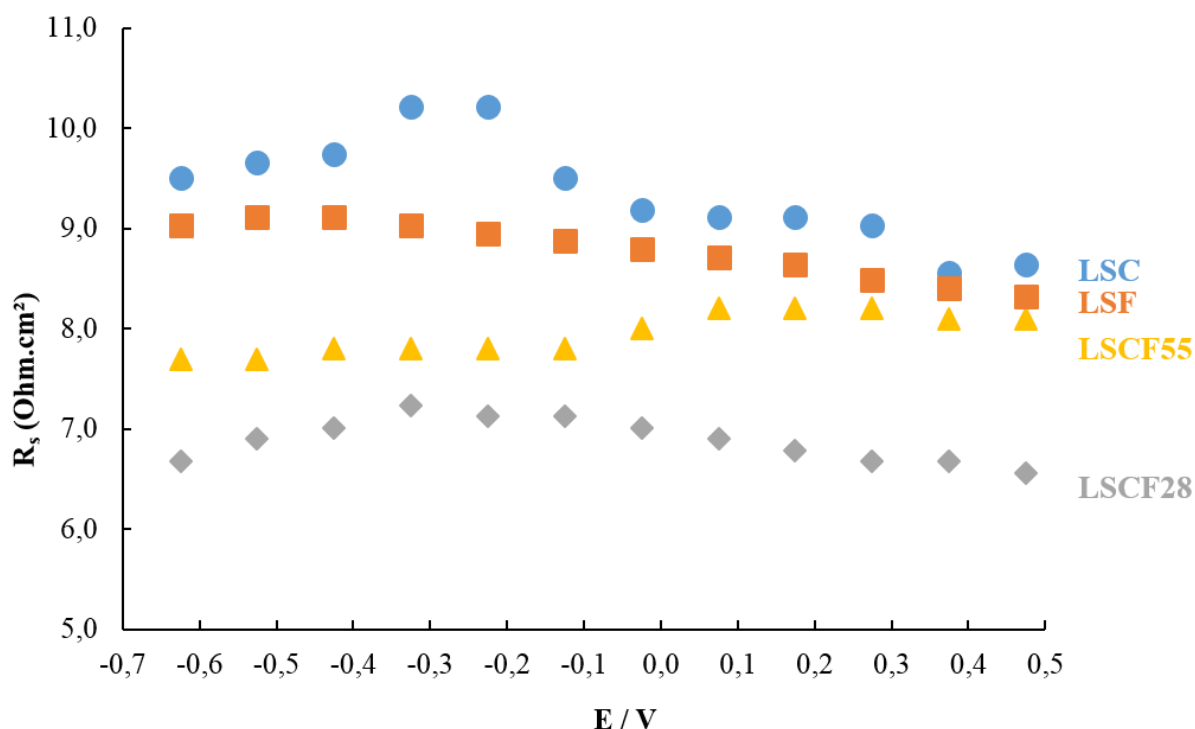


Figure IV - 8. Variation de R_s en fonction du potentiel appliqué et de la composition de LSCF à 500 °C sous $p(O_2) = 0,21$ atm.

4.2.1.2 Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation sont dissymétriques quelle que soit la composition (Figure IV - 9). Le point sur l'asymétrie des courbes stationnaire a été discuté dans le chapitre III, partie 3.2.3.1. Nous pouvons constater que LSC présente une meilleure performance que LSF. Les courbes de polarisation des autres compositions se placent entre les deux extrêmes. Il faut cependant rester prudent car un seul test a été réalisé rendant un classement délicat. De plus, le rapport La/Sr n'est pas identique pour tous les composés étudiés d'après les analyses élémentaires (partie 4.1.1).

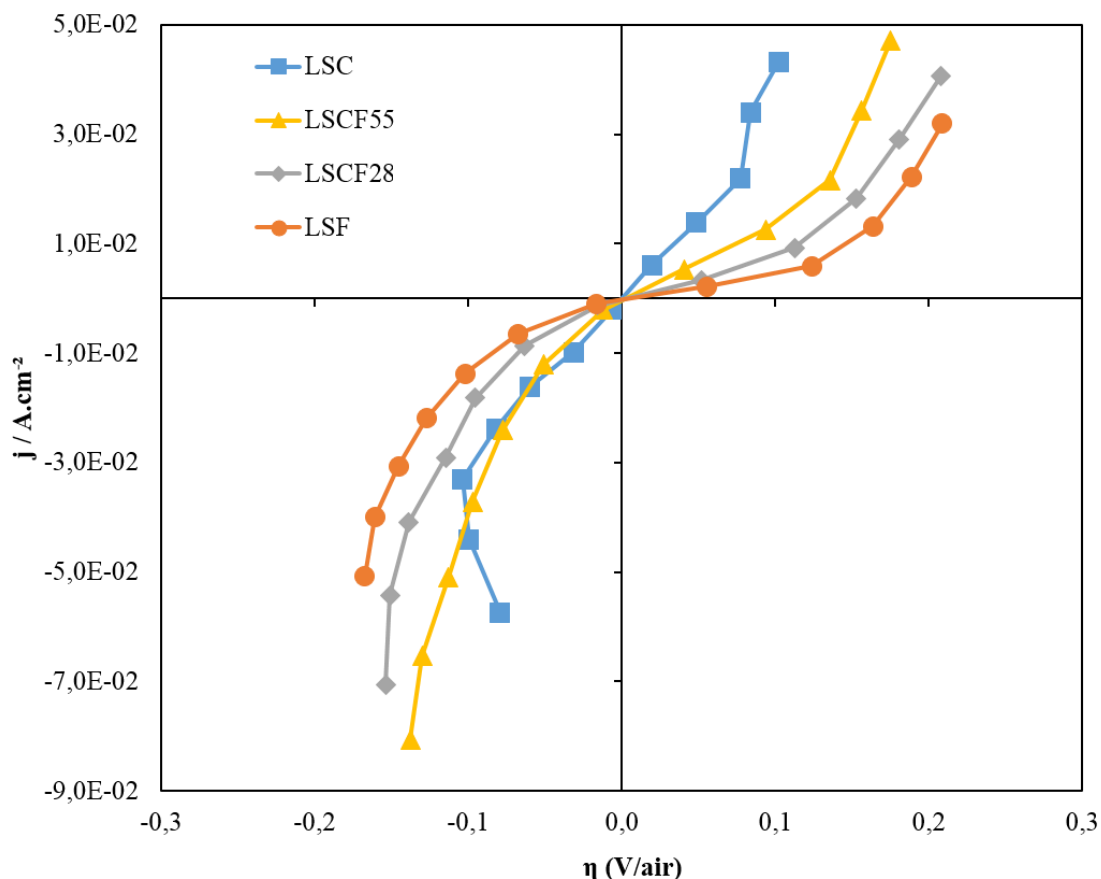


Figure IV - 9. Courbes de polarisation en fonction de la composition de LSCF à 500 °C sous $p(\text{O}_2) = 0,21 \text{ atm}$.

4.2.1.3 Voltammétrie

Comme cela a été déjà montré dans le chapitre précédent, nous n'observons pas de pic quelles que soient la température, la vitesse de balayage et la composition de LSCF poreux sous $p(\text{O}_2) = 0,21 \text{ atm}$ (Figure IV - 10). Ce résultat a été interprété en termes de haute surface spécifique des électrodes LSCF ce qui entraîne une cinétique d'échange d'oxygène rapide par réaction chimique à l'interface LSCF/gaz.

Si l'on compare les courbes de polarisation (Figure IV - 9) avec les voltammogrammes obtenus, il semblerait que l'ordre des courbes n'est pas le même. Cette différence peut être expliquée par la chute ohmique. Nous avons donc tracé les courbes de polarisation sans la correction de la chute ohmique, et les avons superposées avec les voltammogrammes enregistrés. Nous avons alors constaté un parfait accord en zone anodique quelle que soit la composition. En zone cathodique, les courbes de polarisation sont en général très proches des voltammogrammes, mais les courants sont légèrement inférieurs à ceux de la voltammétrie.

Pour rappel, l'étude de Siebert *et al.* [16] a montré des pics redox sur les voltammogrammes pour $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF 7382) à 307 °C sous $p(\text{O}_2) = 0,1$ atm. Ainsi, nous attendions, nous aussi, les pics redox pour LSC et LSCF82, d'abord sous $p(\text{O}_2) = 0,21$ atm, puis sous 0,1 atm en fonction de la température et de la vitesse de balayage, ce qui n'a pas été concluant. Mais l'absence de pic peut simplement signifier que les microstructures des électrodes dans notre étude sont très différentes de celle de l'article [16].

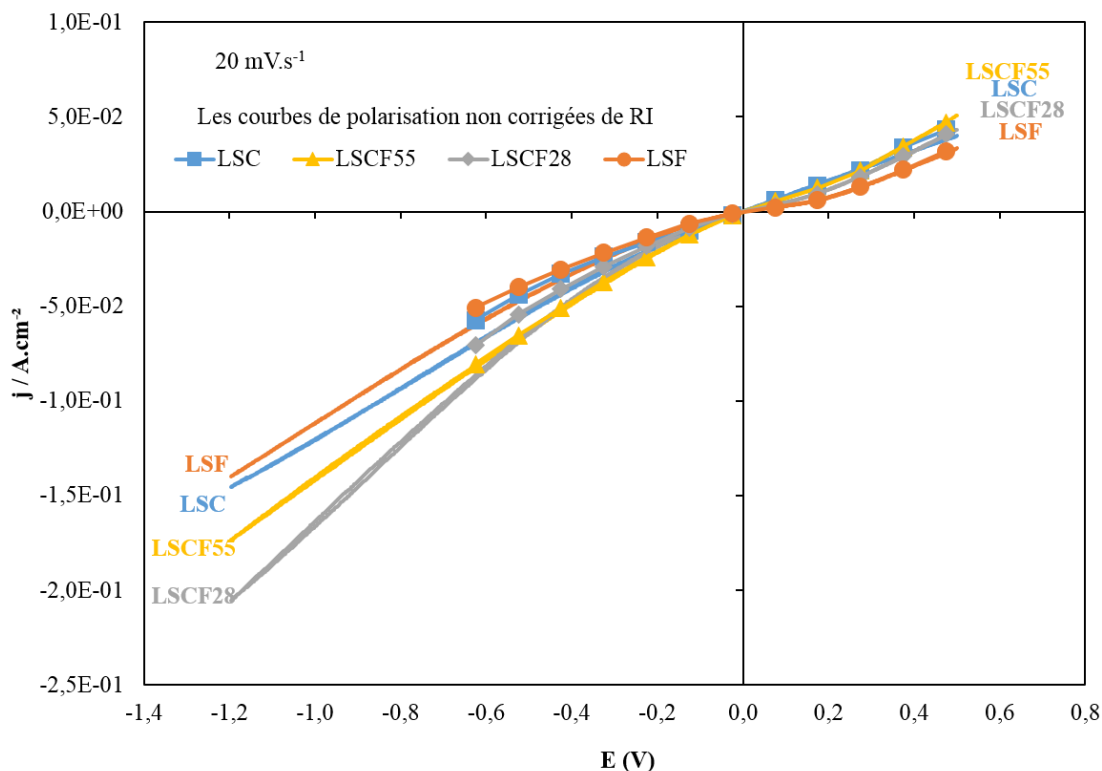


Figure IV - 10. Voltammogrammes cycliques enregistrés pour 4 différentes compositions (pas de données pour LSCF82) à 500 °C sous $p(\text{O}_2) = 0,21$ atm à 20 mV.s^{-1} .

4.2.2 Etude électrochimique sous $p(\text{O}_2) = 1,8.10^{-4}$ atm

4.2.2.1 Spectres d'impédance

La Figure IV - 11 représente les spectres d'impédance enregistrés à 500 °C sous $p(\text{O}_2) = 1,8.10^{-4}$ atm. La valeur de R_s de LSF est plus grande que celle des autres compositions qui présentent des valeurs très proches entre elles car la conductivité électrique augmente avec la concentration en cobalt [10]. En outre, la contribution du transfert ionique est observée à hautes fréquences pour toutes les compositions, comme pour LSCF28 commercial (Chapitre III). Les résistances d'électrodes contenant 80 et 100 % at. de cobalt semblent être moins grandes par rapport aux trois autres LSCFs car la constante d'échange en

surface et le coefficient de diffusion diminuent avec l'augmentation de la concentration en fer et d'autant plus sous atmosphère réductrice.

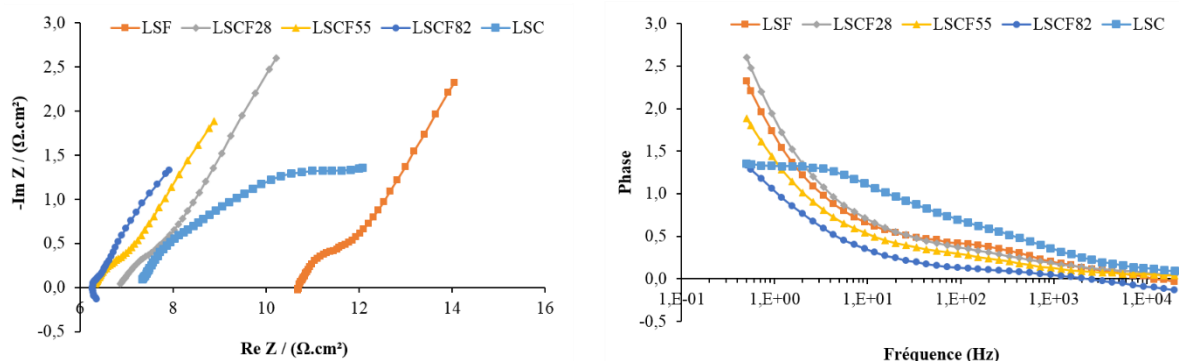


Figure IV - 11. Spectres d'impédance et représentations de Bode des différents composés LSCF à l'OCV à 500 °C sous $p(\text{O}_2) = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$

La Figure IV - 12 illustre la variation de la résistance en série avec la polarisation cathodique appliquée. Comme cela a été montré pour LSCF28 dense sous air et LSCF28 poreux sous faible $p(\text{O}_2)$ dans le chapitre précédent, la variation de R_s est attribuée au changement de la stœchiométrie de l'oxygène à travers LSCF dû au transfert des lacunes d'oxygène à l'interface LSCF/CGO, et au transport par diffusion dans LSCF suivi d'une faible vitesse d'échange d'oxygène à l'interface LSCF/gaz. Dans cette étude, la valeur de R_s augmente d'autant plus que la concentration en fer est grande. L'augmentation de R_s de LSF, LSCF28 et LSCF55 commence déjà à partir de -0,05 V tandis que pour LSC et LSCF82, elle est décalée vers les potentiels cathodiques plus bas (autour de -0,35 V). En comparant ce résultat avec la mesure sous air, LSC se comporte différemment. Autrement dit, malgré les fissures profondes dans la couche ce qui ne permet pas un collectage du courant optimum, l'électrode LSC est visiblement bien meilleure conductrice électrique sous faible $p(\text{O}_2)$ que les composés riches en fer. Néanmoins, LSC est toujours un peu moins bon que LSCF82 qui avait des fractures peu profondes et donc une microstructure globale plus favorable. Cependant, comme précédemment, un seul test a été réalisé et ces résultats sont à considérer avec prudence tant que la reproductibilité n'a pas été vérifiée. Dans le domaine des potentiels anodiques, R_s reste constante, mais peut être inférieure ou supérieure à R_s à l'OCV pour une raison qui nous échappe à l'heure actuelle. Enfin, la R_s de LSF est toujours plus grande par rapport aux autres compositions.

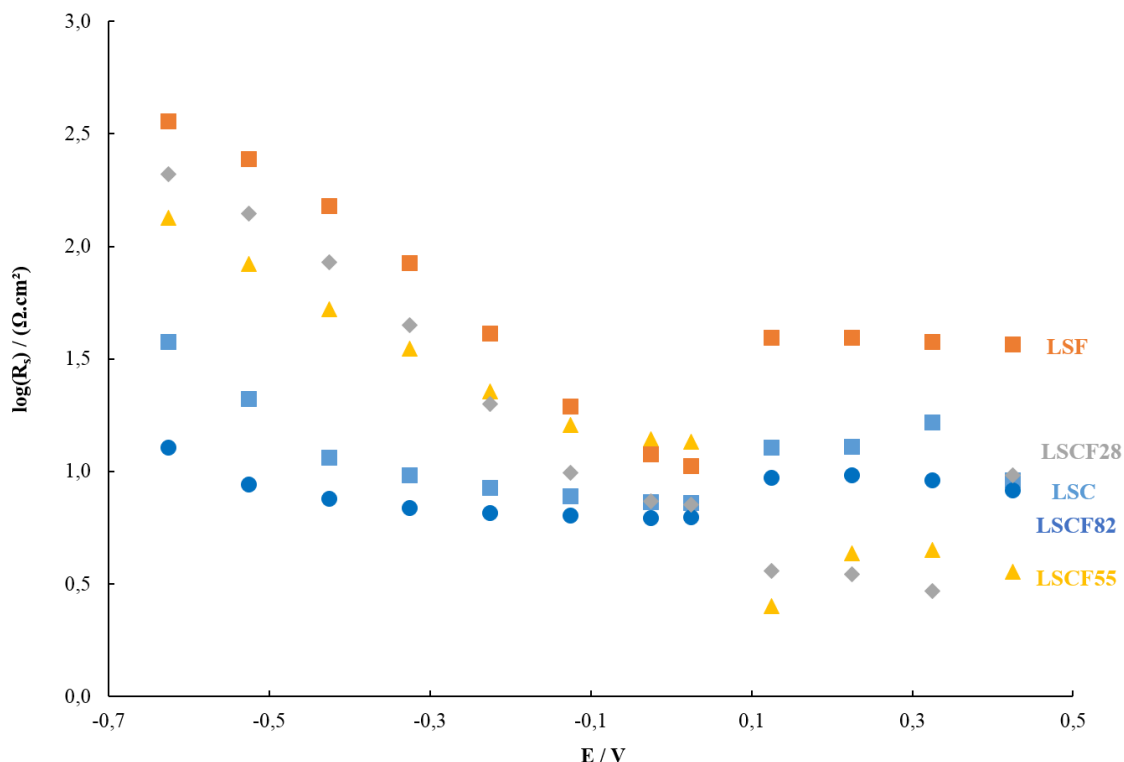


Figure IV - 12. Variation de R_s en fonction du potentiel appliqué et de la composition de LSCF à 500 °C sous $p(\text{O}_2) = 1,8 \cdot 10^{-4}$ atm.

4.2.2.2 Courbe de polarisation

Les courbes de polarisation, illustrées sur la Figure IV - 13, montrent les courants limites, I_{lim} , observés pour chaque composition sous polarisation cathodique. A nouveau, le classement est difficile à faire car les effets de microstructure, de composition et d'un seul essai se combinent. D'après le résultat obtenu, les courants limites sont très proches quelle que soit la composition. Néanmoins, les courants limites des compositions riches en fer sont inférieurs à ceux des compositions riches en cobalt. Dans le domaine anodique, le courant stationnaire de LSF est le plus faible. Les courants stationnaires des autres compositions sont du même ordre de grandeur.

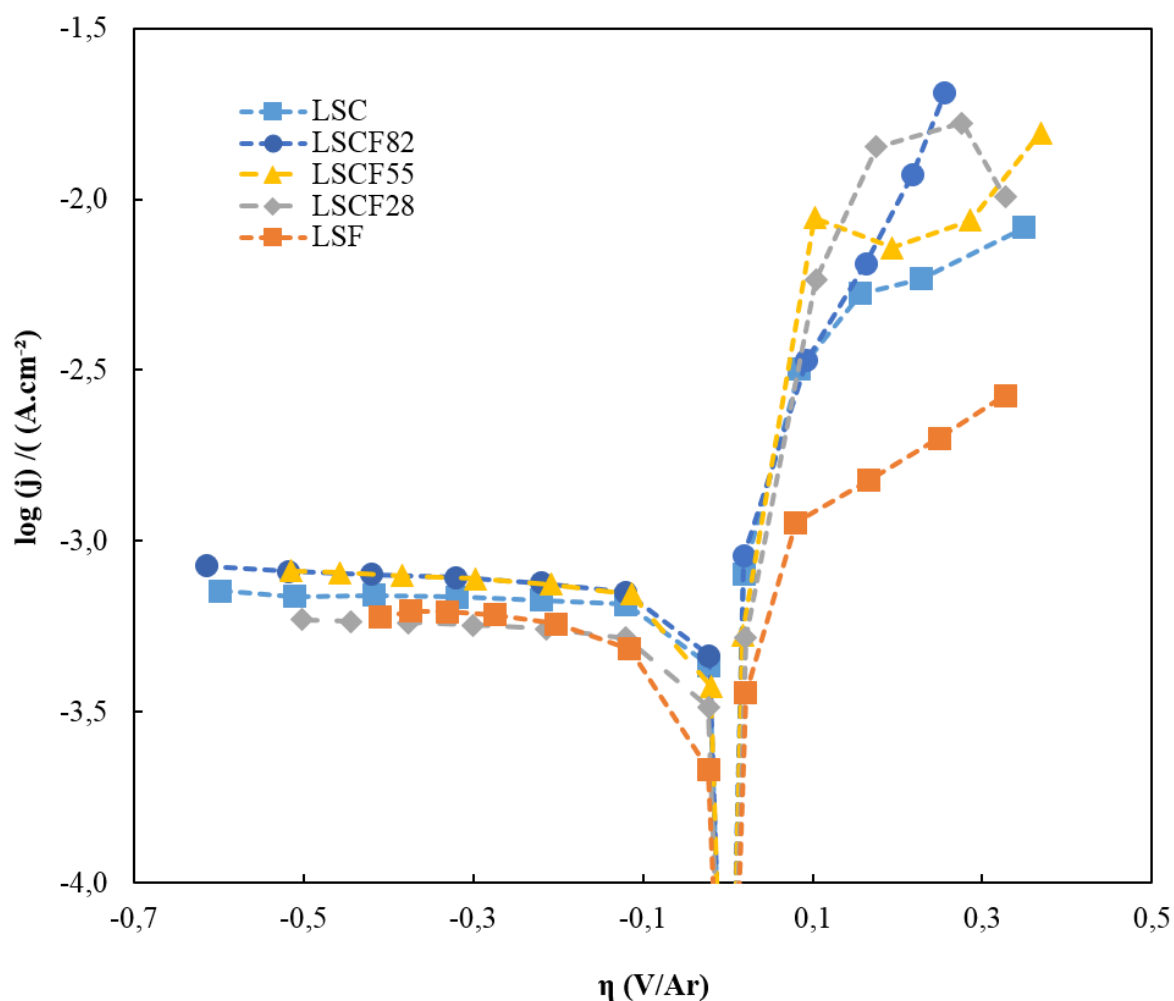


Figure IV - 13. Courbes de polarisation en fonction de la composition de LSCF à 500 °C sous $p(\text{O}_2) = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$.

4.2.2.3 Voltammétrie

Les voltammogrammes obtenus à 500 °C pour deux vitesses de balayage sont donnés sur la Figure IV - 14 et la Figure IV - 15. Nous avons constaté la présence de nombreux pics lors des balayages aller et retour ce qui rend l'analyse complexe. On peut cependant souligner que, quelle que soit la composition, les pics de réduction et d'oxydation du matériau sont observés lorsque l'on diminue la pression partielle d'oxygène ($p(\text{O}_2) = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ atm}$).

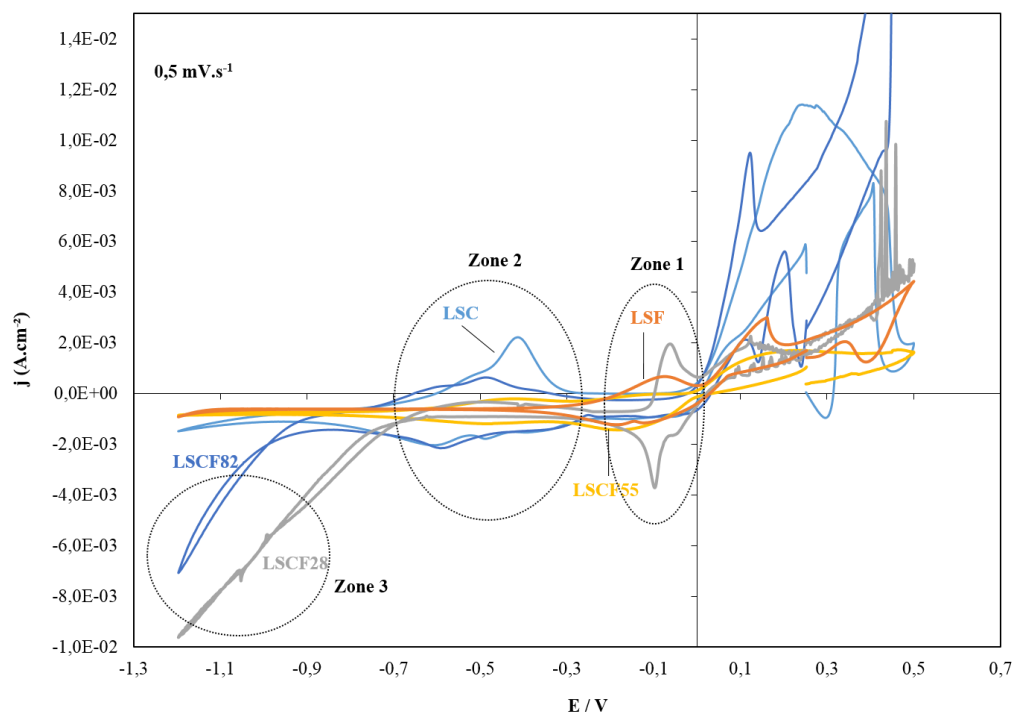


Figure IV - 14. Voltammogrammes cycliques enregistrés à $0,5 \text{ mV.s}^{-1}$ à $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ sous $p(\text{O}_2) = 1,8.10^{-4} \text{ atm}$.

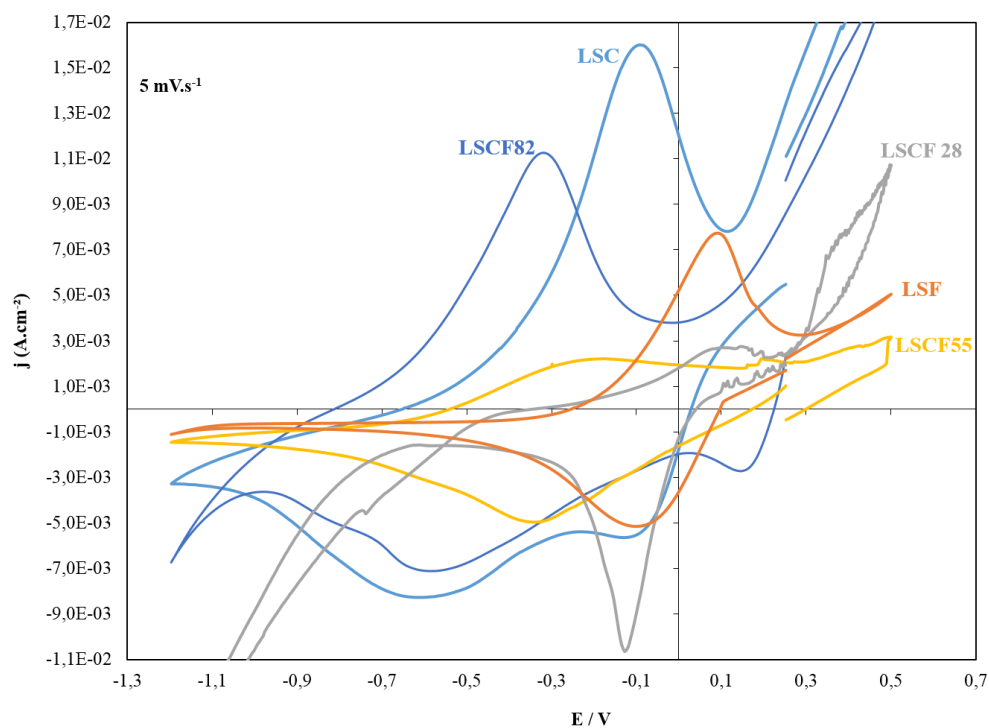


Figure IV - 15. Voltammogrammes cycliques enregistrés à 5 mV.s^{-1} à $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ sous $p(\text{O}_2) = 1,8.10^{-4} \text{ atm}$.

Le Tableau IV - 5 résume l'ensemble des résultats obtenus au cours de notre étude systématique en fonction de la température, la vitesse de balayage et la composition. Plusieurs types de réponse transitoire peuvent être observés. Elles sont identifiées de la manière suivante :

- GH : Grande Hystérésis ;
- Id pic : présence d'un épaulement ou d'un pic difficile à identifier car il ne présente pas de maximum ;
- 1 ou 2 : pics faciles à identifier car un extremum est observé. Le numéro donne le nombre de pics de ce type.

Dans le tableau, les données correspondent au balayage aller et la notation des pics correspond à l'ordre d'apparition des phénomènes. Par exemple, 1id + 1 signifie que l'on observe d'abord 1 épaulement ou 1 pic difficile à identifier et ensuite, à potentiel encore plus négatif, 1 pic bien défini. Les cases noires pour les composés LSCF28 et LSCF55 signifient que les échantillons se sont cassés (sans pouvoir préciser si c'est pendant ou après les mesures).

L'analyse du tableau permet de dégager les tendances suivantes :

i) Quand la température augmente, il est difficile d'établir une direction générale pour toutes les compositions. Dans le cas des composés contenant entre 80 et 100 % at. de fer, le nombre de pics ne diminue avec la température qu'à partir de 1 – 2 mV.s⁻¹. Cependant, pour les trois autres compositions, nous observons un seul pic bien défini ou une grande hystérésis à 300 °C. Ensuite, le nombre de pics augmente avec la température par rapport à 300 °C, mais reste à peu près constant. Il est important de préciser que le nombre de pics bien définis diminue également avec l'augmentation de la température.

ii) Quand la vitesse de balayage augmente, le nombre de pics diminue quelle que soit la composition de LSCF. Dans le cas des composés riches en cobalt, une grande hystérésis peut apparaître avec l'augmentation de la vitesse de balayage même à hautes températures tandis que ce phénomène n'a été observé qu'à 300 °C pour les composés riches en fer.

iii) Quand on passe d'un composé riche en fer à un composé riche en cobalt, le nombre de pics augmente.

Tableau IV - 5. Pics cathodiques de voltammétrie des 5 compositions en fonction de la température et de la vitesse de balayage dans le sens d'apparition (cellule orange : pas de données ; cellule noire : échantillon s'est brisé pendant ou après les mesures).

LSF mV/s	300°C	400°C	500°C
0,5	2	1id+1	2
1	1id+1	1id+1	1id+1
2	2	1	1
5	2	1	1
10	1+GH	1	1
20	GH	1	1
30	GH	1	1
50	GH	1	1
LSCF28 mV/s	300°C	400°C	500°C
0,5	1		1id+1
1	1		1
2	1		1
5	1		1
10	GH		1
20	GH		1
30	GH		1
50	GH		1
LSCF55 mV/s	300°C	400°C	500°C
0,5	1	2	2
1	1	1id+1	2
2	1	1id+1	1id+1
5	GH	1	1id+1
10	GH	1	1id+1
20	GH	1	1id+1
30	GH	GH	1id+1
50	GH	GH	1id+1
LSCF82 mV/s	300°C	400°C	500°C
0,5	GH	2id+1	1id+1
1	GH	3	1id+1
2	GH	2	2id+1
5	GH	2	1
10	GH	1 et GH	1
20	GH	1 et GH	GH
30	GH	GH	GH
50	GH	GH	GH
LSC mV/s	300°C	400°C	500°C
0,5	2	2+1id	3id
1	GH	3	Plusieurs id
2	GH	2id+1	Plusieurs id
5	GH	3	1id+1
10	GH	GH	1id+1
20	GH	GH	GH
30	GH	GH	GH
50	GH		GH

Dans la suite, nous allons nous focaliser sur l'effet de la composition. L'analyse de la Figure IV - 14 permet de mettre en évidence trois zones de potentiels dans lesquelles des phénomènes redox ont lieu :

- Zone 1 : vers -0,1 V (similaire à celle étudiée dans le Chapitre III)
- Zone 2 : vers -0,5 V
- Zone 3 : vers -1 V

Ces zones se retrouvent aussi sur la Figure IV - 15 correspondant à une vitesse de balayage plus élevée. Pour mieux illustrer ce phénomène, nous avons comparé sur la Figure IV - 16 les compositions extrêmes, c'est-à-dire LSF et LSC, à 500 °C, à faible et forte vitesse de balayage.

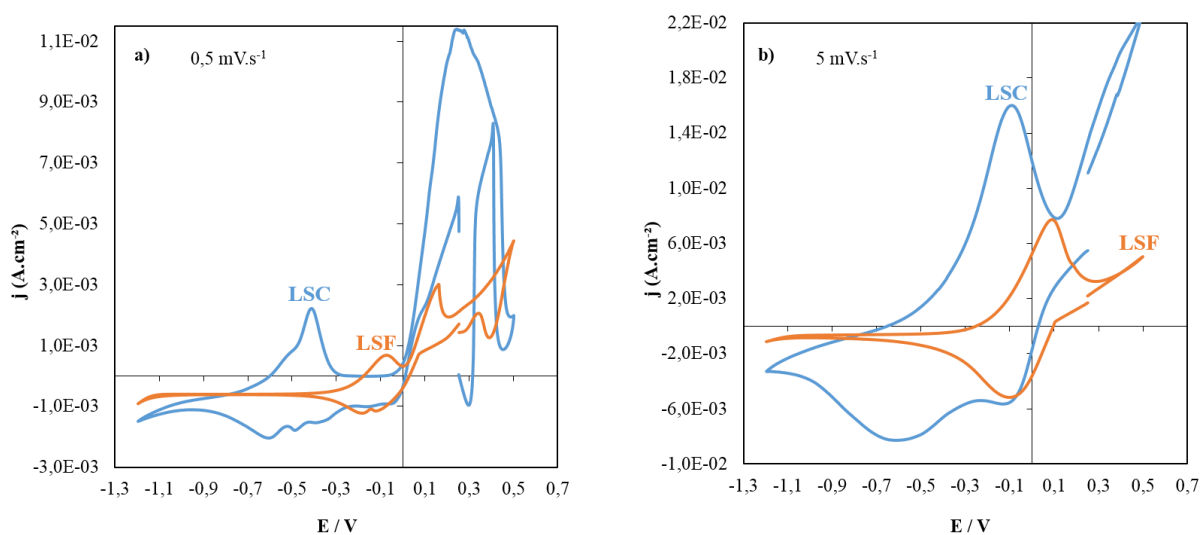


Figure IV - 16. Voltammogrammes enregistrés pour LSF et LSC à 0,5 mV.s⁻¹ (a) et 5 mV.s⁻¹ (b) à 500 °C sous $p(\text{O}_2) = 1,8.10^{-4}$ atm.

Dans le composé ne contenant que du fer, deux pics cathodiques et un pic retour bien défini vers -0,1 V (zone 1) peuvent être observés à 0,5 mV.s⁻¹ (Figure IV - 16a). Cependant, à 5 mV.s⁻¹, un seul processus redox dans la même zone (zone 1) est mis en évidence avec un pic aller et un pic retour (Figure IV - 16b).

Pour le composé ne contenant que du cobalt, à 0,5 mV.s⁻¹ (Figure IV - 16a), nous observons deux premières zones de potentiels (à -0,1 et -0,5 V) dans lesquelles des phénomènes redox ont lieu avec plusieurs pics de réduction. Lors du balayage retour, un épaulement vers -0,55 V et un pic vers -0,4 V peuvent être observés. A forte vitesse de balayage (Figure IV - 16b), deux processus redox sont observés. Ils se manifestent par l'existence de deux pics lors du balayage aller mais un seul pic retour.

Dans les prochains paragraphes, nous allons nous référer à deux études afin d'établir la nature des pics observés en voltammétrie.

D'abord, l'étude des propriétés redox de $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$, réalisée par Siebert *et al.* [16] a montré deux processus redox observés à 307 °C sous $p(\text{O}_2) = 0,1$ atm à des vitesses de balayage inférieures à 1 mV.s^{-1} (Cf. Chapitre I. Étude bibliographique, partie 1.4.3). Le premier pic redox est situé vers -0,5 V et le second vers -0,8 V. En balayage retour, un épaulement puis un pic retour vers -0,4 V ont été observés. Ainsi, le résultat obtenu dans notre étude pour les composés riches en cobalt ressemble beaucoup à celui de Siebert *et al.*, sauf que les potentiels des pics sont moins cathodiques. D'après Siebert *et al.*, les deux pics de réduction peuvent être attribués à la réduction consécutive du Co^{4+} en Co^{3+} et Co^{2+} .

Dans la chapitre I, partie 1.4.1, il a été illustré, par l'étude de Kuhn *et al.* [17], la variation de la stœchiométrie de poudres de différentes compositions de LSCF (avec des proportions La/Sr comparables à notre étude) en fonction de la pression partielle à 600 °C. Comme nous l'avons précisé, la pression partielle d'oxygène étant équivalente à l'application d'un potentiel cathodique, nous pouvons extraire les potentiels auxquels la décomposition du matériau peut avoir lieu. De cette façon, d'après l'étude de Kuhn *et al.*, les composés riches en cobalt se décomposent autour de -0,35 V/air, tandis que pour LSF et LSCF28, ce potentiel vaut respectivement -1,15 V/air et -0,9 V/air à 600 °C respectivement.

En prenant en compte les deux cas étudiés dans la littérature, nous pouvons supposer que les pics de réduction observés dans la zone 1 sont liés au changement de stœchiométrie du matériau quelle que soit sa composition en fer ou en cobalt. La zone 2, quant à elle, peut être attribuée à la décomposition et/ou un changement de phase. Par conséquent, il existe plusieurs étapes de réduction des sites B (de Co^{4+} à Co^{3+} , Co^{2+} et/ou Co métallique ou oxyde de cobalt ; de Fe^{4+} à Fe^{3+} et/ou Fe^{2+}) ce qui est en accord avec la littérature [16,18–21]. Pour rappel, nous n'avons observé la zone 2 que pour LSC et LSCF82 ce qui signifie qu'une décomposition réversible et/ou irréversible peut avoir lieu.

L'analyse de la présence ou l'absence d'un pic retour sur le voltammogramme peut apporter des compléments d'information et aider à distinguer un processus réversible d'un processus irréversible. Dans la zone 1, nous observons toujours un pic retour, ce qui signifie que le changement de stœchiométrie est réversible. Dans la zone 2, les pics retour sont moins nombreux que les pics aller, mais ils existent et sont parfois représentés par un simple épaulement. En revanche, la zone 3 observée pour LSCF28 et LSCF82, caractérisée par l'augmentation du courant vers les forts potentiels, n'a jamais été mise en évidence pour

LSCF28 commercial étudié dans le chapitre III. En l'état actuel, nous n'avons pas trouvé d'explication satisfaisante à ce phénomène.

4.3 Analyse *post-mortem*

La Figure IV - 17 représente les diffractogrammes enregistrés après les mesures électrochimiques au cours desquelles les électrodes étudiées ont subi plusieurs cycles de réduction/réoxydation. Il est nécessaire de préciser ici que deux échantillons (LSCF55 et LSCF28) se sont brisés pendant ou à la fin des mesures pour une raison inconnue. Une possible explication serait le manque de tenue mécanique du substrat ou un changement de paramètres de maille dû à la création de lacunes pendant la réduction du matériau.

Dans le cas de LSC, nous avons pu identifier deux nouvelles phases SrLaCoO_4 et Co_3O_4 , ce qui confirme l'idée de la décomposition. Pour LSCF82, les pics de diffraction attribués à la phase initiale sont légèrement déformés, laissant suggérer la présence d'une nouvelle phase que nous n'avons pas pu clairement identifier.

Le diffractogramme *post-mortem* de LSF n'a montré aucune nouvelle phase. Ce composé est pur, laissant supposé que seul un changement de stœchiométrie réversible a eu lieu pendant les mesures voltamétriques.

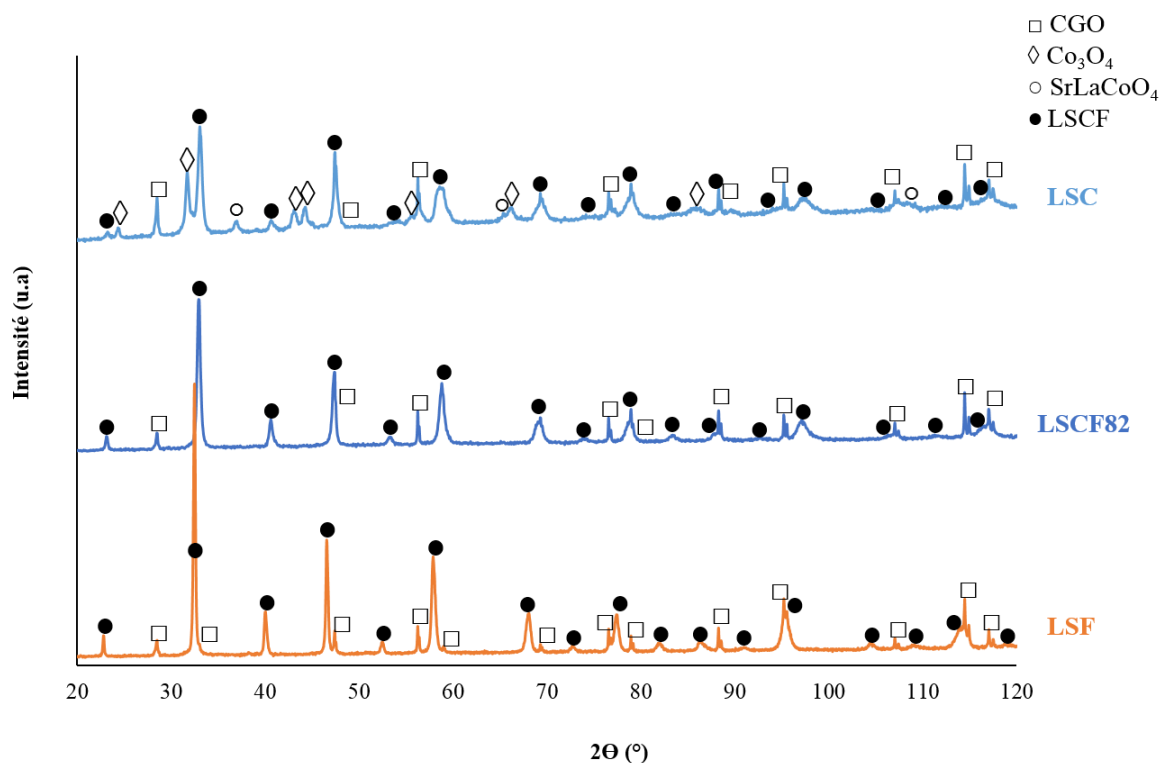


Figure IV - 17. Diffractogrammes post-mortem après mesures sous polarisation. Les données de LSCF28 et 55 sont absentes car les échantillons étaient brisés après test.

Comme nous l'avons déjà discuté, les résultats *post-mortem* vont aussi dans le sens d'une décomposition de LSC constatée et d'un seul changement de stœchiométrie dans LSF lors des mesures par voltammétrie. Pour mieux comprendre ce phénomène, nous proposons quelques études à réaliser. Dans un premier temps, il faudrait réaliser des cycles en voltammétrie sous faible $p(\text{O}_2)$ pour voir l'effet de la composition et observer si l'allure des courbes change et si l'on voit apparaître/disparaître des pics de réduction/réoxydation. Dans un second temps, une étude par réduction en température programmée (TPR) sous H_2 pourrait apporter des informations complémentaires, en particulier sur la quantification des processus de réduction et leur nature (réversible ou irréversible). Enfin, il serait intéressant de réaliser des études *in situ* en couplant les caractérisations électrochimiques avec la spectroscopie Raman et la DRX sous atmosphère contrôlée (sous air, sous argon et sous H_2). Ces techniques sont en cours de mise en œuvre et devraient permettre de faciliter l'attribution des pics redox et confirmer ou infirmer nos interprétations.

4.4 Conclusion

Les cinq électrodes poreuses, de microstructure semblable, ont révélé un comportement similaire en mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique. Les spectres de toutes les compositions présentent des allures classiques pour un MIEC poreux de type Gerischer. La composition chimique de l'électrode a un effet important sur les performances d'électrode d'autant plus que la concentration en cobalt augmente.

La pression partielle d'oxygène influe fortement sur la réponse d'électrode sous polarisation et en voltammétrie. Pour chaque composé étudié sous $p(\text{O}_2) = 0,21 \text{ atm}$, les voltammogrammes étaient identiques à leurs courbes de polarisation. Les résistances en série, R_s , ne varient pas avec le potentiel appliqué. Ce résultat a été interprété de la même façon que dans le chapitre précédent, c'est-à-dire en termes de haute surface spécifique de l'électrode LSCF entraînant une cinétique d'échange d'oxygène rapide par réaction chimique à l'interface LSCF/gaz.

Ensuite, l'étude sous faible $p(\text{O}_2)$ a montré que les voltammogrammes cycliques sont plus complexes pour les composés LSCF riches en cobalt que pour les riches en fer. De plus, les valeurs de R_s augmentent avec la polarisation cathodique. Ces résultats ont été également expliquée en termes de changement de la stœchiométrie de l'oxygène à travers LSCF dû au transfert des lacunes d'oxygène à l'interface LSCF/CGO, et au transport par diffusion dans LSCF suivi d'une faible vitesse d'échange d'oxygène à l'interface LSCF/gaz. Les pics de réduction observés ont été attribués, à la fois au changement de stœchiométrie et/ou

décomposition réversible/irréversible du matériau. La décomposition partielle a été observée dans le cas de LSC.

Références

- [1] S.I. Hashimoto, Y. Fukuda, M. Kuhn, K. Sato, K. Yashiro, J. Mizusaki, Thermal and chemical lattice expansibility of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y = 0.2, 0.4, 0.6$ and 0.8), *Solid State Ionics*. 186 (2011) 37–43. doi:10.1016/j.ssi.2011.01.014.
- [2] M. Kuhn, S. Hashimoto, K. Sato, K. Yashiro, J. Mizusaki, Thermo-chemical lattice expansion in $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$, *Solid State Ionics*. 241 (2013) 12–16. doi:10.1016/j.ssi.2013.03.023.
- [3] M. Kuhn, S. Hashimoto, K. Sato, K. Yashiro, J. Mizusaki, Oxygen nonstoichiometry, thermo-chemical stability and lattice expansion of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_{3-\delta}$, *Solid State Ionics*. 195 (2011) 7–15. doi:10.1016/j.ssi.2011.05.013.
- [4] L. Tai, Structure and electrical properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$. Part 1. The system $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$, *Solid State Ionics*. 76 (1995) 259–271. doi:10.1016/0167-2738(94)00244-M.
- [5] L.W. Tai, M.M. Nasrallah, H.U. Anderson, D.M. Sparlin, S.R. Sehlin, Structure and electrical properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$. Part 2. The system $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$, *Solid State Ionics*. 76 (1995) 273–283. doi:10.1016/0167-2738(94)00245-N.
- [6] L. Baqué, A. Caneiro, M.S. Moreno, A. Serquis, High performance nanostructured IT-SOFC cathodes prepared by novel chemical method, *Electrochem. Commun.* 10 (2008) 1905–1908. doi:10.1016/j.elecom.2008.10.010.
- [7] B. Fan, J. Yan, X. Yan, The ionic conductivity, thermal expansion behavior, and chemical compatibility of $\text{La}_{0.54}\text{Sr}_{0.44}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ as SOFC cathode material, *Solid State Sci.* 13 (2011) 1835–1839. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2011.07.007.
- [8] S.P. Jiang, A comparison of O_2 reduction reactions on porous $(\text{La},\text{Sr})\text{MnO}_3$ and $(\text{La},\text{Sr})(\text{Co},\text{Fe})\text{O}_3$ electrodes, *Solid State Ionics*. 146 (2002) 1–22. doi:10.1016/S0167-2738(01)00997-3.
- [9] K. Murata, T. Fukui, H. Abe, M. Naito, K. Nogi, Morphology control of $\text{La}(\text{Sr})\text{Fe}(\text{Co})\text{O}_{3-\delta}$ cathodes for IT-SOFCs, *J. Power Sources*. 145 (2005) 257–261. doi:10.1016/j.jpowsour.2004.12.063.
- [10] K. Yashiro, I. Nakano, M. Kuhn, S. Hashimoto, K. Sato, J. Mizusaki, Electrical Conductivity and Oxygen Diffusivity of Perovskite-Type Solid Solution $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y=0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8$), *ECS Trans.* 35 (2011) 1899–1907. doi:10.1149/1.3570179.

- [11] H.J.M. Bouwmeester, M.W. Den Otter, B.A. Boukamp, Oxygen transport in $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$, *J. Solid State Electrochem.* 8 (2004) 599–605. doi:10.1007/s10008-003-0488-3.
- [12] C. Endler-Schuck, J. Joos, C. Niedrig, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, The chemical oxygen surface exchange and bulk diffusion coefficient determined by impedance spectroscopy of porous $\text{La}_{0.58}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) cathodes, *Solid State Ionics.* 269 (2015) 67–79. doi:10.1016/j.ssi.2014.11.018.
- [13] E. Bucher, C. Gspan, T. Höschen, F. Hofer, W. Sitte, Oxygen exchange kinetics of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ affected by changes of the surface composition due to chromium and silicon poisoning, *Solid State Ionics.* 299 (2017) 26–31. doi:10.1016/j.ssi.2016.09.024.
- [14] R. Ganeshanathan, A. V. Virkar, Measurement of Transport Properties by Conductivity Relaxation on Dense $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$ With and Without Porous Surface Layers, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) A2181–A2187. doi: 10.1149/1.2353790.
- [15] Y. Li, K. Gerdes, X. Liu, Oxygen Transport Kinetics in Infiltrated SOFCs Cathode by Electrical Conductivity Relaxation Technique, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) F554–F559. doi:10.1149/2.056306jes.
- [16] E. Siebert, C. Roux, A. Boréave, F. Gaillard, P. Vernoux, Oxido-reduction properties of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite oxide catalyst, *Solid State Ionics.* 183 (2011) 40–47. doi:10.1016/j.ssi.2010.11.012.
- [17] M. Kuhn, Y. Fukuda, S. Hashimoto, K. Sato, K. Yashiro, J. Mizusaki, Oxygen nonstoichiometry and thermo-chemical stability of perovskite-type $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y = 0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1$) materials, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) 34–42. doi:10.1149/2.050301jes.
- [18] S.I. Hashimoto, Y. Fukuda, M. Kuhn, K. Sato, K. Yashiro, J. Mizusaki, Oxygen nonstoichiometry and thermo-chemical stability of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$), *Solid State Ionics.* 181 (2010) 1713–1719. doi:10.1016/j.ssi.2010.09.024.
- [19] H. El Shinawi, J.F. Marco, F.J. Berry, C. Greaves, LaSrCoFeO_5 , LaSrCoFeO_5 and $\text{LaSrCoFeO}_{5.5}$: new La–Sr–Co–Fe perovskites, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 3253–3259. doi:10.1039/b927141d.
- [20] F.J. Berry, J.F. Marco, X. Ren, Reduction properties of phases in the system $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{MO}_3$ ($M = \text{Fe, Co}$), *J. Solid State Chem.* 178 (2005) 961–969. doi:10.1016/j.jssc.2004.10.003.
- [21] A. Klimkowicz, K. Świerczek, A. Takasaki, B. Dabrowski, Oxygen storage capability

in Co- and Fe-containing perovskite-type oxides, *Solid State Ionics*. 257 (2014) 23–28.
doi:10.1016/j.ssi.2014.01.018.

Conclusions et perspectives

Cette étude s'inscrit dans le cadre des piles à combustible à oxyde solide. Plus précisément, elle concerne l'utilisation de ferro-cobaltites de terres rares $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) en tant qu'électrode à oxygène compte tenu de leurs bonnes propriétés électrochimiques et de leur conductivité mixte ionique et électronique. L'objectif principal de ce travail était d'étudier le comportement électrochimique d'un LSCF par spectroscopie d'impédance électrochimique et par voltammétrie cyclique en fonction de la microstructure du matériau (poreux ou dense), de la pression partielle d'oxygène et de la composition chimique de LSCF (variation des taux de cobalt et fer). La première partie de ce travail a été consacrée à l'étude de l'effet de la microstructure et de la pression partielle d'oxygène sur la réponse électrochimique de $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Fe}_{0,8}\text{O}_{3-\delta}$. Nous avons pu montrer leurs rôles importants sur la variation de la résistance en série, R_s , avec la polarisation appliquée et sur l'allure des voltammogrammes cycliques.

En effet, il a été constaté que le mécanisme réactionnel reste très complexe et que selon la surface spécifique d'électrode, le LSCF se comporte différemment. Notamment, pour LSCF avec une faible surface spécifique (LSCF dense), les voltammogrammes expérimentaux et simulés à l'aide du modèle de la réaction de l'électrode à oxygène sont presque similaires à ceux obtenus pour un composé d'intercalation avec les pics cathodiques et anodiques symétriques. Parallèlement, R_s augmente avec la polarisation cathodique. Ces résultats ont été attribués au changement de la stoechiométrie en oxygène dans LSCF, dû au transfert des lacunes d'oxygène à l'interface LSCF/CGO et au transport par diffusion dans LSCF suivie d'une faible vitesse d'échange de l'oxygène à l'interface LSCF/gaz. Pour une couche poreuse, les voltammogrammes sont identiques à la courbe de polarisation (ou réponse stationnaire) et R_s ne varie pas avec le potentiel appliqué. Ces résultats ont été interprétés en termes de haute surface spécifique de LSCF qui entraîne une cinétique d'échange rapide de l'oxygène par réaction chimique à l'interface LSCF/gaz.

La pression partielle d'oxygène influe aussi fortement sur la réponse voltamétrique du matériau. Là encore, les résultats ont été interprétés en termes de vitesse d'échange d'oxygène à l'interface LSCF/CGO qui diminue avec la diminution de la pression partielle d'oxygène.

Pour mieux comprendre les réponses voltamétriques, il serait intéressant de réaliser des cycles en voltammétrie sous faible pression partielle d'oxygène pour vérifier si l'allure des courbes change et si l'on voit apparaître/disparaître des pics de réduction/réoxydation.

Un vieillissement du LSCF28 commercial poreux pendant les mesures électrochimiques a également été constaté. Ce vieillissement est caractérisé par une augmentation des valeurs de la résistance en série R_s , et de la résistance de polarisation, R_{pol} , ainsi qu'un changement de la valeur de la fréquence caractéristique au sommet f_0 . Ainsi, il serait très important de réaliser une étude plus poussée du vieillissement de LSCF déposé sur CGO sous polarisation cathodique et anodique afin de mieux comprendre son origine et le mécanisme associé et de pouvoir éventuellement proposer des solutions d'amélioration du matériau pour éviter ce phénomène.

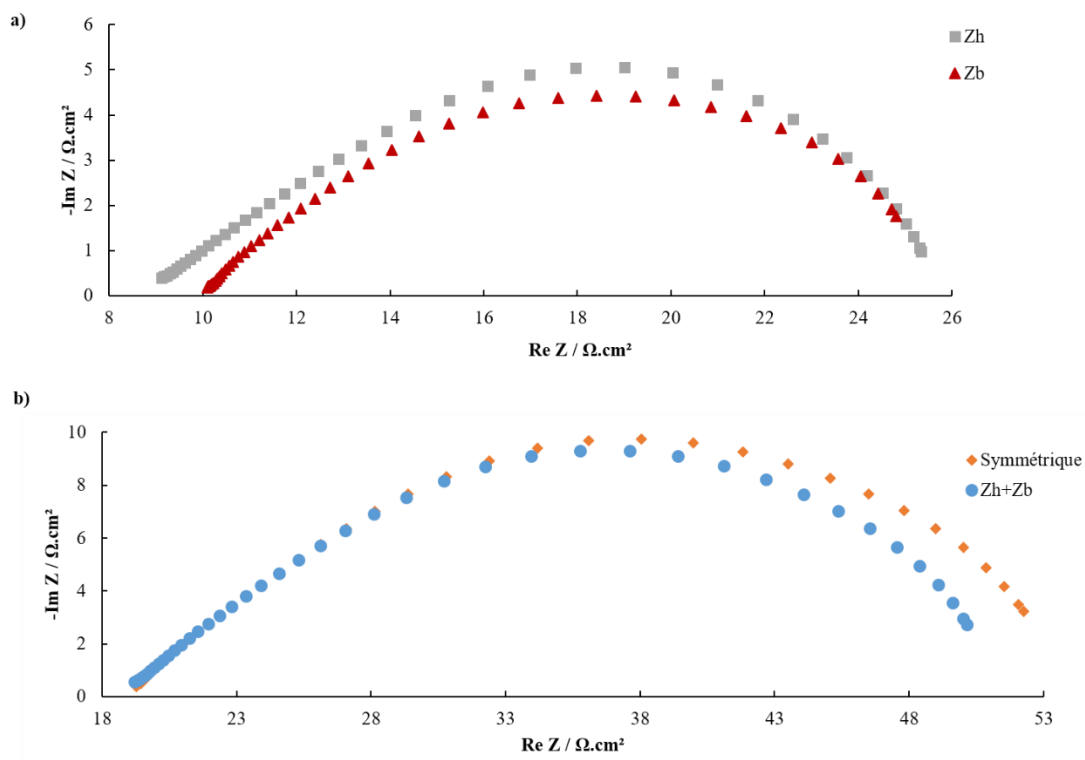
La deuxième partie a été consacrée à l'étude de cinq compositions différentes, en faisant varier les taux de fer et de cobalt de composés $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{0,4}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$. Les différentes poudres ont été synthétisées au laboratoire et caractérisées par DRX et MEB puis par des techniques électrochimiques selon la méthodologie utilisée pour l'étude de LSCF28 commercial. Des réponses similaires à celles de LSCF28 commercial ont été obtenues en impédance électrochimique et en voltammétrie cyclique sous $p(\text{O}_2) = 0,21 \text{ atm}$. En revanche, sous faible pression partielle d'oxygène, la résistance en série augmente avec le potentiel appliqué quel que soit le taux de cobalt dans LSCF. Les pics redox ont été également mis en évidence dans deux zones principales de potentiels cathodiques. La première zone vers $-0,1 \text{ V}$ est observée quelle que soit la composition et a été attribuée à un changement de stœchiométrie réversible. La seconde zone vers $-0,5 \text{ V}$ n'a été observée que pour LSC et LSCF82 et serait probablement liée à des décompositions réversibles et/ou irréversibles. Les analyses post-mortem des différents échantillons par diffraction des rayons X a permis de conforter ces premières attributions.

Il est important de préciser qu'un seul test par échantillon a pu être réalisé pour l'étude en fonction de la composition. Bien que les résultats soient en accord avec la littérature et plutôt cohérents entre eux, il serait primordial, dans un premier temps, de réaliser des essais de reproductibilité afin de bien confirmer tous les résultats. L'étude des différentes compositions de LSCF par voltammétrie a montré la complexité des pics. Il serait intéressant de faire plusieurs cycles de balayages pour une vitesse donnée, notamment la vitesse à laquelle nous observons plusieurs pics, et vérifier s'ils évoluent. Ceci pourrait permettre de comprendre les phénomènes observés en termes d'inégalité des surfaces des pics. Des informations importantes pourraient également être obtenues pour attribuer plus précisément les pics à une transition de la phase pérovskite ABO_3 à la phase brownmillérite $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_5$ ou à une décomposition du matériau.

Des études par réduction en température programmée (TPR) sous H_2 pourraient également apporter des informations complémentaires, notamment sur la quantification des

processus de réduction et leur nature (réversible ou irréversible) et ainsi affiner encore plus nos ébauches d'attribution

Enfin, sachant que travailler sous polarisation est équivalent à un changement de la pression partielle d'oxygène, un couplage des techniques électrochimiques avec la spectroscopie Raman *in situ* ou avec la DRX *in situ* serait plus que pertinent afin de comprendre l'origine des différents pics voltammétriques sous atmosphère contrôlée. Ces techniques sont en cours de mise en œuvre et devraient permettre de faciliter l'attribution des pics redox et confirmer ou infirmer nos interprétations.



Spectres d'impédance d'électrode face haute (carré gris) et face basse (triangle rouge) ; (b) de la cellule symétrique à l'OCV (diamant orange) en comparaison avec la somme des spectres de deux électrodes haute et basse (cercle bleu) ($p(\text{O}_2) = 0,21 \text{ atm}$, $T = 500 \text{ }^\circ\text{C}$).

Les spectres d'impédance des faces haute et basse sont très similaires, montrant que notre électrode de référence est bien placée.

*Solid State Ionics 319 (2018) 234-246***Experimental validation of a $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ electrode model operated in electrolysis mode: Understanding the reaction pathway under anodic polarization**

F. Monaco^{a*}, V. Tezyk^b, E. Siebert^b, S. Pylypko^a, B. Morel^a, J. Vulliet^c, T. Le Bihan^c,
F. Lefebvre-Joud^a, J. Laurencin^a

^aUniv. Grenoble Alpes – CEA/LITEN, 17 rue des Martyrs, 38054, Grenoble, France

^bUniv. Grenoble Alpes – CNRS, LEPMI, 1130 rue de la Piscine, 38402 Saint Martin d'Hères, France

^cCEA, DAM, Le Ripault, F-37260 Monts, France

Abstract. In order to validate the reaction mechanism of porous LSCF oxygen electrodes, a set of experiments has been conducted on two types of symmetrical cells exhibiting different microstructures. In both cases, the polarization curves exhibit a dissymmetry with a transition at low anodic overpotential associated to a modification in the shape of the electrochemical impedance spectra. To interpret the experimental results, a micro-scale electrode model including two reaction pathways has been used. The model considers an oxidation/reduction at TPBs (surface path) in parallel to an oxygen transfer at the gas/LSCF interface (bulk path). Thanks to a 3D electrode reconstruction, the simulations have been performed with a reduced number of unknown parameters. It has been found that the simulated data are in good agreement with the experimental polarization curves and impedance spectra at OCP as well as under anodic polarization. Once validated, the model has been used to unravel the complex electrode operating mechanisms in electrolysis mode. The simulations have shown that the transition detected at low anodic polarization is due to a change in the dominant reaction mechanism passing from the bulk to the surface path. Moreover, the relative contribution of the two pathways has been investigated as a function of temperature.

Keyword: SOFC, SOEC, LSCF oxygen electrode, reaction mechanism, electrochemical impedance spectroscopy, modeling.

*Corresponding author: Telephone: +33 (0)438780198, Fax: +33 (0)438784139,

E-mail: federico.monaco@cea.fr

Introduction

Solid Oxide Cells (SOCs) are electrochemical devices that can reach high conversion efficiencies due to their high operating temperature. Nowadays, they appear as a promising technology for the reversible gas to electricity conversion [1,2]. Indeed, thanks to their flexibility, the same electrochemical device can be alternatively used in fuel cell mode for electrical power generation and steam electrolysis mode for hydrogen production [3] (i.e. in Solid Oxide Fuel Cell – SOFC – mode or in Solid Oxide Electrolysis Cell – SOEC – mode). Typical materials for SOCs are dense Yttria Stabilized Zirconia (YSZ) for the electrolyte, porous Ni-YSZ cermet for the H_2 electrode and a porous composite of YSZ and Lanthanum Strontium Manganite (LSM) for the O_2 electrode. In the latter, oxidation/reduction of oxygen occurs at the so-called Triple Phase Boundary (TPB) lines where the electronic, ionic and gas phases meet. Recently, this composite has been advantageously replaced by Mixed Ionic and Electronic Conductors (MIEC) for which the reaction can extend from the vicinity of TPBs to the whole surface area of the porous electrode resulting in a substantial increase of the performances [4]. Among the different compounds, the Lanthanum Strontium Cobalt Ferrite ($La_xSr_{1-x}Co_yFe_{1-y}O_{3-\delta}$ – LSCF) perovskite is the most employed material for SOC application [5–7]. To mitigate LSCF reactivity with the electrolyte, a barrier layer of ionic conductive Ceria doped Gadolinium Oxide ($Ce_{1-x}Gd_xO_{2-\delta}$ – CGO) is usually added between YSZ and the electrode to avoid the direct contact between the two materials [8–10]. Moreover, composite LSCF-CGO electrodes have also been proposed to improve the mechanical compatibility with YSZ.

In fuel cell mode, the reaction pathway for LSCF electrodes has been extensively studied experimentally [11–16] and theoretically [17–26]. Adler et al. [17] have analyzed the impedance of porous LSCF electrodes with a model in which the polarization resistance is dominated by the so-called “chemical impedance” that takes into account the oxygen vacancies diffusion in the bulk of the LSCF and the reaction at the surface of electrode particles. The same mechanism has been used by Deseure et al. [19] to model the ac and dc response of a dense electrode in fuel cell mode. Prestat et al. [23] and Fleig et al. [24] have also proposed models for dense LSCF film. In their model, Fleig et al. [24] have refined the Adler’s approach with intermediate surface reactions of oxygen ionization leading to an electrostatic potential step across the LSCF surface. Besides, Yurkiv et al. [25] and Mortensen et al. [26] have extended this modeling approach based on oxygen bulk diffusion and charge transfer at the LSCF surface to the LSCF-CGO composite electrodes.

For pure LSCF electrodes, several experimental results have confirmed the mechanism proposed by Adler et al. [17] at the Open Circuit Potential (OCP) and under cathodic polarization [4,13,14,27]. However, some authors [18,28–30], have suggested that the direct oxygen oxidation/reduction at TPBs could also participate to the electrode response, especially in anodic polarization for which the oxidation at TPBs could control the reaction mechanism [20,31–33]. Similarly for LSCF-CGO electrodes, Kim et al. [16] have suggested a significant contribution of the TPBs even under cathodic polarization.

Recently, our research group developed a stationary and dynamic model for porous LSCF and LSCF-CGO composite electrodes allowing the simulation of polarization curves [20] as well as Electrochemical Impedance Spectra (EIS) at OCP and under polarization [21]. A special attention was paid to take into account the influence of the electrode microstructure on the transport and electrochemical processes. The model considers two parallel reaction pathways combining the oxygen exchange at the LSCF/gas interface (i.e. “bulk path”) and the direct oxidation/reduction at the TPBs (i.e. “surface path”). As expected for the porous LSCF electrode, the simulations have shown that the reaction pathway is dominated by the bulk path under cathodic polarization and at OCP. Nonetheless, the simulations have highlighted a transition from the bulk to the surface path arising in anodic polarization. The presence of a polarization threshold that depends on the temperature in electrolysis mode is thus theorized but still needs to be fully validated [20].

The main objective of this work is to validate the reaction mechanism for porous LSCF electrodes in anodic polarization. For this purpose, experiments have been conducted at different temperatures on two symmetrical cells exhibiting different microstructures prepared and tested in two independent ways. For one of the two cells, the polarization curves and the impedance spectra at OCP and under anodic polarization have been simulated with the model considering the electrode microstructural properties taken from a 3D reconstruction. For the other cell, electrochemical tests have been performed in order to obtain two sets of independent experimental data to validate the electrode behavior. The goal of the work is first to evidence the presence of a threshold related to the transition from the bulk to the surface path, confirming the modification of the reaction pathway in anodic polarization for the porous LSCF electrode. Then, the impact of temperature on the reaction pathway is investigated and the value of the LSCF/CGO double layer capacitance is discussed.

Materials and Methods

Cells description

Two different symmetrical button cells (denoted Cell I and Cell II thereafter) were fabricated with the same $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ material. The manufacturing conditions were not the same for the two cells in order to obtain different electrode microstructures. The main characteristics and conditions of cell fabrication are detailed hereafter:

- For the first cell (Cell I), a $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ commercial powder provided by Fuel Cell Materials was used. Porous LSCF electrodes with a thickness of $\approx 35 \mu\text{m}$ and a surface area of 1 cm^2 were deposited symmetrically by screen printing on both sides of a dense 8YSZ electrolyte (diameter: 25 mm, thickness: 260 μm , provider: Kerafol). A $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ barrier layer of 2 μm was deposited by screen printing to limit the formation of insulating phases (SrZrO_3 and $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) between LSCF and YSZ (**Figure 1a**). CGO powder was provided by Fuel Cell Materials. LSCF and CGO inks were made up by mixing LSCF or CGO powders (nearly 50 wt%) with a mixture of terpineol (Sigma Aldrich) as solvent and PVb (Polyvinyl butyral) as binder. CGO was sintered at 1300 °C for 1 hour and LSCF at 1000°C for 1 hour.
- For the second cell (Cell II), a $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ commercial powder provided by Marion Technologies ($d_{50} = 0.27 \mu\text{m}$) was used. X-Ray Diffraction showed that it contained a small amount of SrCO_3 impurity. Porous LSCF electrodes with a thickness of $\approx 10 \mu\text{m}$ and a surface area of 0.79 cm^2 were deposited symmetrically by screen printing on both sides of a dense $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ electrolyte (**Figure 1b**). The CGO substrate (1 mm thick and 18 mm in diameter) was prepared by isostatic pressing of powder (Praxair, 99.9 %, $20.5 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) at 300 MPa, followed by sintering at 1200 °C for 2 h in air. Afterwards, the substrate was grinded in order to obtain a flat and uniform surface with good adhesion. The LSCF ink was made up by mixing LSCF powder with a commercial solvent “Product KD2921” (ZSCHIMMER & SCHWARZ) 50/50 wt% and 2% total weight polymer PVb (Polyvinyl butyral) as binder. A printing screen with a very fine mesh was used. The screen-printed sample was pre-annealed at 450°C (heating rate $1^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$) in order to burn out binders and ink solvents. Then it was fired at 900°C for 2 hours in air (heating rate $2^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$). Observation of electrode polished cross-sections with a Scanning Electron Microscope (SEM) has revealed a rather fine LSCF microstructure.

It is worth noting that, for both cells, a special attention has been paid to center the Working and Counter Electrodes (WE and CE, respectively) on the two faces of the electrolyte in order to avoid any perturbation on the EIS measurements [34]

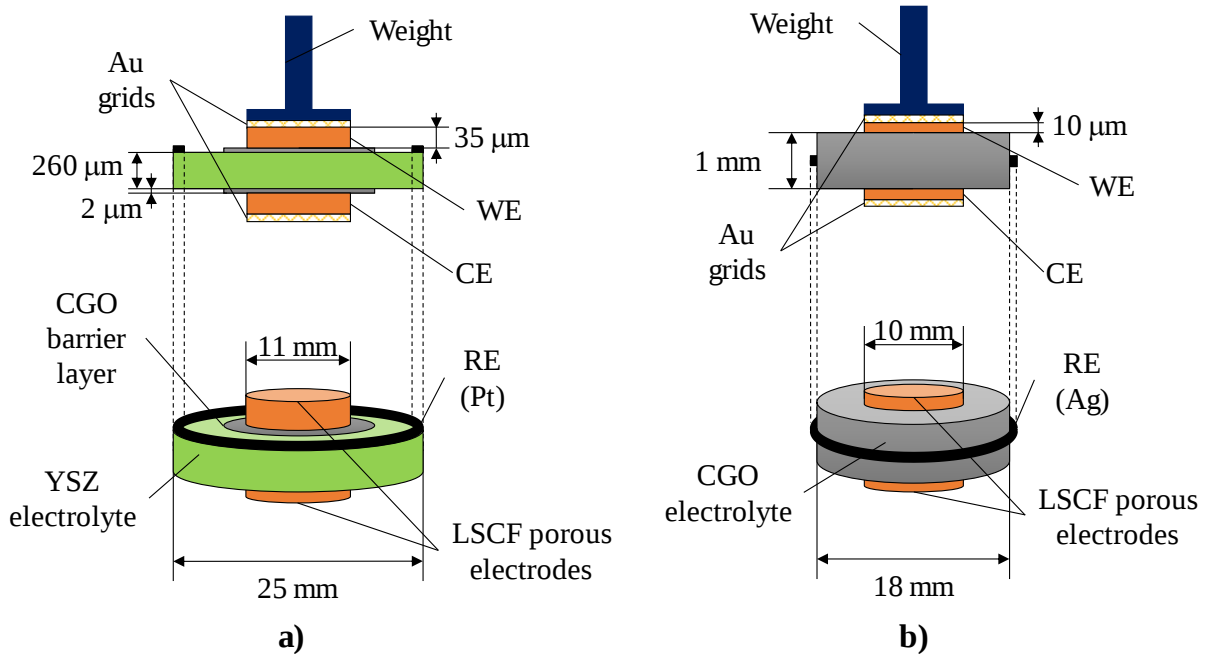


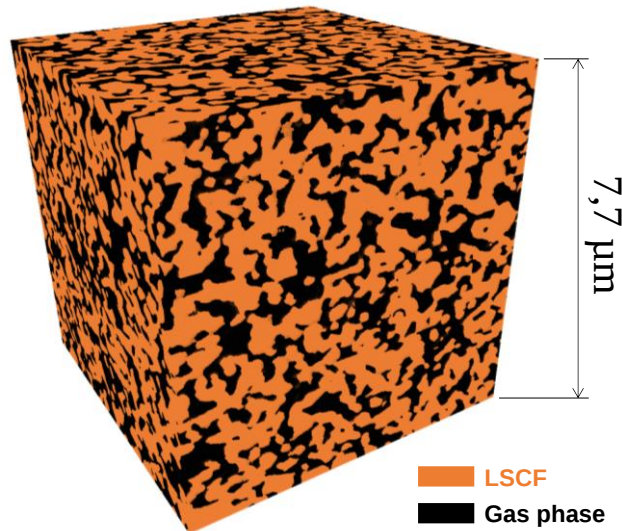
Figure 1. Cell dimensions and experimental setups: a) Cell I – b) Cell II.

Microstructural reconstruction of Cell I

To simulate the electrode behavior, it is required to determine the electrode microstructural properties in order to reduce the number of unknown model parameters. For this reason, the electrode microstructure of Cell I has been reconstructed with a Focused Ion Beam-Scanning Electron Microscope (FIB-SEM) FEI Versa 3D. The FIB-SEM tomographic method consists in collecting a stack of electrode cross-sectional images, each cross-sections being successively milled by an ions beam of Ga^+ [35]. The detailed protocol for data acquisition and the procedure for the electrode reconstruction can be found in ref. [35–37]. As shown in **Figure 2**, the 3D image presents a volume of $7.7 \times 7.7 \times 7.7 \mu\text{m}^3$ with a voxel size of 17 nm. The electrode microstructural properties, which are listed in **Table I**, have been measured by image analysis on the 3D volume as reported in ref. [38,39]. It can be noticed that the parameters are in the range of classical LSCF electrodes [40,41].

Table I: Microstructural parameters of Cell I reconstructed via FIB–SEM

Parameter	Value	Units
Density of TPBs at the LSCF/CGO at the interface (ξ_{TPBs})	2.56	(μm^{-1})
Specific surface area of LSCF/CGO at the interface ($S_p^{\text{CGO/LSCF}}$)	0.55	(–)
Specific surface area of LSCF/gas interface ($S_p^{\text{LSCF/gas}}$)	6.67	(μm^{-1})
Average pore radius ($\bar{r}_{\text{pores}}$)	0.109	(μm)
Porosity of the electrode (ε_{gas})	41.4	(%)
Volume fraction of LSCF ($\varepsilon_{\text{LSCF}}$)	58.6	(%)
Tortuosity factor of LSCF (τ_{LSCF})	1.885	(–)
Tortuosity factor of gas phase (τ_{gas})	2.088	(–)

**Figure 2. Three-dimensional rendering volume for the LSCF electrode of Cell I.**

Experimental setups and testing conditions

Both cells have been characterized using a three electrode configuration, as presented in **Figure 1**. For Cell I, the RE consists in a Pt wire applied on the upper surface of the electrolyte on the periphery of the membrane as far as possible from the electrode (i.e. the diameter of the Pt wire ring is ~ 25 mm as illustrated in **Figure 1a**). For Cell II, on the other hand, an Ag wire is positioned on the edge of the CGO pellet in the middle of the electrolyte thickness and is used as Reference Electrode (RE) (**Figure 1b**). It can be noticed that, for both configurations, the rules for the positioning of RE have been fulfilled [42]. Moreover, gold grids with equal surface to the LSCF electrodes are used as current collectors. To ensure the electrical contact between the grids and the electrodes, a load of ≈ 0.7 kg is applied on the setups.

The electrochemical responses of Cell I and Cell II were characterized in two independent test rigs. Before the study, the consistency of the two benches has been checked and calibrated by

testing a common cell in the two setups. The protocols of cells characterization are detailed hereafter:

- Cell I has been analyzed at three temperatures (700°C, 750°C and 800°C) with a high air flowrate ($0.496 \text{ mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$) to ensure homogenized gas supply in the test rig. All temperature changes have been performed with heating rate of $1 \text{ }^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$. At each temperature, electrode polarization curves have been recorded in galvanostatic mode with a current step of 1 mA.s^{-1} . EIS measurements were carried out in galvanostatic mode at OCP and under anodic polarization for different steady-state current densities, i_{dc} . The diagrams were acquired in the frequency range of 10 kHz – 0.01 Hz with a sinusoidal perturbation, i_{ac} , of $\pm 10 \text{ mA.cm}^{-2}$. All electrochemical measurements have been conducted using an Autolab potentiostat/impedance frequency analyzer (PGSTAT302N).
- For Cell II, the electrochemical characterizations have been conducted at 700°C with an air flow rate of $0.465 \text{ mol.s}^{-1}.\text{m}^{-2}$. The polarization curves have been measured in potentiostatic mode with an applied potential ranging from 0.3 V to -0.7 V (potential step of 50 mV) and an equilibration time equal to 600 s. Impedance spectra have been acquired in potentiostatic mode at OCP and under anodic polarization in the frequency range of 20 kHz to 0.5 Hz with an amplitude of $\pm 50 \text{ mV}$. Prior to the electrochemical tests at 700°C, impedance spectra at OCP were also measured as function of the temperature from 400°C to 700°C. All the measurements have been performed with a Solartron SI 1280B electrochemical workstation.

For both experiments, the amplitude of the sinusoidal perturbation for the impedance measurements was chosen to remain in the linear regime of the cell polarization curve response. Furthermore, diagrams measured on the half-cells (i.e. between the WE/CE and the RE) are roughly the same at OCP, and their sum is equal to the EIS of the complete cell (i.e. between the WE and CE) confirming the reliability of the measurements.

Modelling tools description

All the results obtained on Cell I have been analyzed in the light of our physically-based model detailed in section 0. On the other hand, the impedance spectra of Cell II have been fitted by means of an electrical equivalent circuit model (section 0).

Physically-based model

A brief description of the in-house model used to simulate the behavior of porous LSCF electrode in anodic and cathodic polarization is reported in this section. For more details, the reader is invited to read references [20,21]. The micromodel considers an isothermal slice (1D) of electrode in which transport properties and reaction kinetics are scaled on the microstructural parameters in a continuum approach (cf. **Figure 3**). A transient term is introduced in the mass and charge conservation equations in order to model the time-dependent response of the electrode. The set of equations are solved in the time domain keeping the full non-linearity of the system. Thanks to this procedure, the model is able to simulate the impedance spectra at OCP but also under polarization [21].

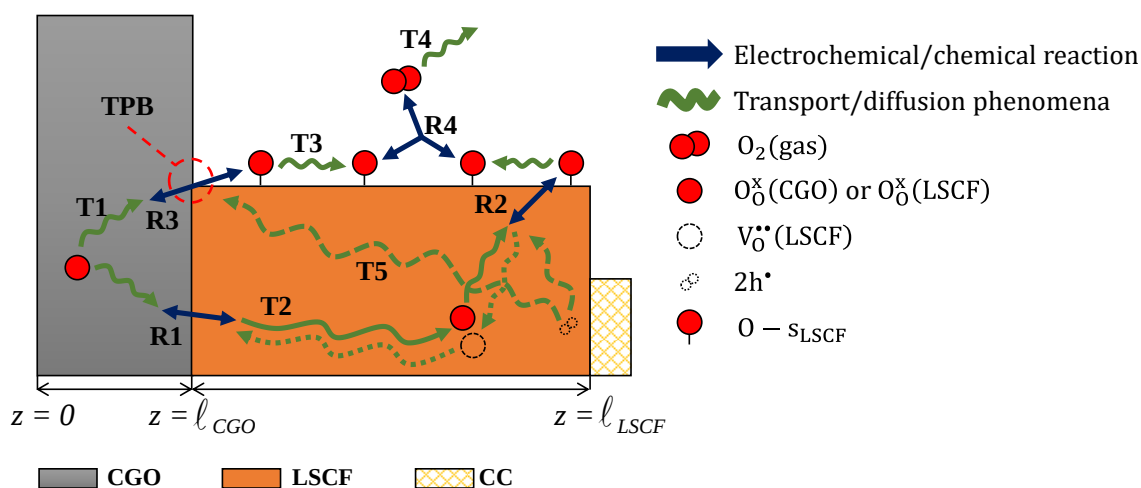


Figure 3. Illustration of the possible reaction pathways (shown in electrolysis mode): *Bulk path*: oxygen ion migration in CGO (T1) – oxygen transfer across the LSCF/CGO interface (R1) – oxygen ion/vacancy diffusion in LSCF (T2) – oxygen exorporation from the bulk to the surface of LSCF (R2) – oxygen adsorbate diffusion on the surface of the LSCF (T3) – associative desorption of oxygen (R4) – gas diffusion (T4) – hole migration in the LSCF (T5). *Surface path*: oxygen ion migration in the CGO (T1) – direct oxidation at the TPBs (R3) – oxygen adsorbate diffusion on the surface of the LSCF (T3) – associative desorption of oxygen (R4) – gas diffusion (T4) – hole migration in the LSCF (T5).

Two possible reaction pathways for oxygen reduction/oxidation are considered in the model. As depicted in **Figure 3** in electrolysis mode, the “bulk path” is characterized by oxygen ion migration in the CGO (T1) followed by the oxygen transfer across the LSCF/CGO interface (R1). After diffusion in the bulk of LSCF (T2), oxygen is exorporated from the lattice to produce oxygen adsorbates on the surface (R2). In parallel, the “surface path” considers the direct production of adsorbed oxygen atoms by oxidation at TPBs (R3). Subsequently, oxygen adsorbates can diffuse on the surface of the LSCF particles (T3) before being desorbed under gaseous molecules in the voids of the electrode (R4). Finally, the oxygen is removed from the

electrode by molecular and Knudsen diffusion (**T4**). For both reaction pathways, holes migration in LSCF (**T5**) is also accounted in the model.

All the equations for the reactions (**R1** to **R4**), for the mass and charge transport (**T1** to **T5**) and for the conditions at the LSCF/CGO interface are listed in Table II (the meaning of each parameter is given in the list of symbols).

A classical Ohm's law is used to compute the ionic current in CGO as well as the electronic current in LSCF. The diffusion of oxygen adsorbates on the surface of electrode particles and oxygen vacancies in LSCF is modeled using a Fick's law whereas the gas transport in the pores is computed in the frame of the Dusty Gas Model (DGM). It can be noticed that in the latter, the Knudsen diffusion coefficient is expressed as a function of the mean pore radius ($D_{k,O_2} = \bar{r}_{pores} \cdot \frac{2}{3} \cdot \sqrt{\frac{8RT}{M_{O_2}\pi}}$, cf. [43]). Moreover, all the effective transport parameters (such as effective conductivities and diffusivities) are expressed as a function of their intrinsic values and the electrode microstructural parameters given in Table I. For instance, the effective electronic conductivity of LSCF is given by $\sigma_{h,LSCF}^{eff} = \frac{\epsilon_{LSCF}}{\tau_{LSCF}} \sigma_{h,LSCF}$ (so that $\vec{i}_e = -\frac{\epsilon_{LSCF}}{\tau_{LSCF}} \sigma_{h,LSCF} \times \vec{\nabla} \phi_{LSCF}$, cf. T5 in **Table II**). This is a typical approach for homogeneous media as also reported in [37,44].

The chemical and electrochemical reactions are written using the 'Kröger-Vink' notation and the corresponding kinetic rates are also expressed as a function of the electrode morphological properties. It can be noticed that the forward and backward kinetic constants for each reaction are linked in the model through the thermodynamic equilibrium constants [20].

For each species (holes, oxygen vacancies in LSCF, adsorbates, etc.), the conservation equations are expressed with the chemical/electrochemical reactions as sources/sinks. Finally, a dynamic contribution is also introduced in the mass/charge balances to take into account the time-dependent response of the electrode [21]. The set of equations given in **Table II** has been implemented in the mathematical toolbox of COMSOL Multiphysics® software using the external boundary conditions detailed in [20,21].

Taking advantage of (i) the microstructural properties taken from the 3D reconstruction, (ii) the thermodynamic data and (iii) the transport properties known from literature as function of temperature and oxygen partial pressure [20,21], it is possible to reduce the unknown parameters of the model. Under the assumption of a fast ionic transfer at the LSCF/CGO interface [19], only the kinetic constants for the reactions **R2**, **R3** and **R4**, the adsorbates surface

diffusivity and the capacitance of the LSCF/CGO double layer have to be fitted on the experimental data as a function of the operating temperature.

Table II. Equations of the physically-based model (cf. List of symbols)

Reactions		Kinetic rates
R1	$2\text{O}_o^x(\text{CGO}) + 2\text{V}_o^{\bullet\bullet}(\text{LSCF}) \xrightleftharpoons[k_-]{k_+} 2\text{O}_o^x(\text{LSCF}) + 2\text{V}_o^{\bullet\bullet}(\text{CGO})$	$v_{(R1)} = S_p^{\text{CGO/LSCF}} \left\{ k_+ \exp\left(\frac{4a_{(R1)}^{\text{FE}}}{RT}\right) \left(1 - \frac{C_{\text{O}_o^x}^{\text{LSCF}}}{C_{\text{O}_o^x}^{\text{max}}}\right)^2 - k_- \exp\left(\frac{4a_{(R1)}^{\text{FE}}}{RT}\right) \left(\frac{C_{\text{O}_o^x}^{\text{LSCF}}}{C_{\text{O}_o^x}^{\text{max}}}\right)^2 \right\}$
R2	$2\text{O}_o^x(\text{LSCF}) + 4\text{h}^+ + 2s_{\text{LSCF}} \xrightleftharpoons[k_{\text{red}}^{\text{LSCF/gas}}]{k_{\text{ox}}^{\text{LSCF/gas}}} 2\text{V}_o^{\bullet\bullet}(\text{LSCF}) + 2\text{O} - s_{\text{LSCF}}$	$v_{(R2)} = S_p^{\text{LSCF/gas}} \left\{ k_{\text{ox}}^{\text{LSCF/gas}} \Gamma^2 (1 - \theta_{\text{O}-s_{\text{LSCF}}})^2 C_{\text{O}_o^x}^2 - k_{\text{red}}^{\text{LSCF/gas}} \Gamma^2 \theta_{\text{O}-s_{\text{LSCF}}}^2 (C_{\text{O}_o^x}^{\text{max}} - C_{\text{O}_o^x})^2 \right\}$
R3	$2\text{O}_o^x(\text{CGO}) + 4\text{h}^+ + 2s_{\text{LSCF}} \xrightleftharpoons[k_{\text{red}}^{\text{TPB}}]{k_{\text{ox}}^{\text{TPB}}} 2\text{O}-s_{\text{LSCF}} + 2\text{V}_o^{\bullet\bullet}(\text{CGO})$	$v_{(R3)} = \xi_{\text{TPBs}} \left\{ k_{\text{ox}}^{\text{TPB}} \exp\left(\frac{4a_{(R3)}^{\text{FE}}}{RT}\right) \Gamma^2 (1 - \theta_{\text{O}-s_{\text{LSCF}}})^2 - k_{\text{red}}^{\text{TPB}} \exp\left(\frac{4a_{(R3)}^{\text{FE}}}{RT}\right) \Gamma^2 (\theta_{\text{O}-s_{\text{LSCF}}})^2 \right\}$
R4	$2\text{O}-s_{\text{LSCF}} \xrightleftharpoons[k_{\text{ads}}]{k_{\text{des}}} \text{O}_2(\text{gas}) + 2s_{\text{LSCF}}$	$v_{(R4)} = S_p^{\text{LSCF/gas}} \Gamma^2 \left\{ k_{\text{des}} \theta_{\text{O}-s_{\text{LSCF}}}^2 - k_{\text{ads}} P_{\text{O}_2} (1 - \theta_{\text{O}-s_{\text{LSCF}}})^2 \right\}$
Transport phenomena		Conservation equations
T1	$\vec{i}_{\text{io}} = -\sigma_{\text{io,CGO}} \times \vec{\nabla} \phi_{\text{CGO}}$	$\vec{\nabla} \cdot \vec{i}_{\text{io}} = 0$
T2	$\vec{N}_{\text{V}_o^{\bullet\bullet}} = -\frac{\varepsilon_{\text{LSCF}}}{\tau_{\text{LSCF}}} \vec{D}_{\text{chem}} \times \vec{\nabla} C_{\text{V}_o^{\bullet\bullet}}$	$\vec{\nabla} \cdot \vec{N}_{\text{V}_o^{\bullet\bullet}} = 2v_{(R2)} - \varepsilon_{\text{LSCF}} \frac{\partial C_{\text{V}_o^{\bullet\bullet}}(z,t)}{\partial t}$
T3	$\vec{N}_{\text{O}-s_{\text{LSCF}}} = S_p^{\text{LSCF/gas}} D_{\text{O}-s_{\text{LSCF}}} \cdot \Gamma \times \vec{\nabla} \theta_{\text{O}-s_{\text{LSCF}}}$	$\vec{\nabla} \cdot \vec{N}_{\text{O}-s_{\text{LSCF}}} = 2(v_{(R2)} - v_{(R4)}) - S_p^{\text{LSCF/gas}} \Gamma \frac{\partial \theta_{\text{O}-s_{\text{LSCF}}}(z,t)}{\partial t}$
T4	$\vec{v}_{\text{O}_2} = \frac{RT}{P_t} \left(\frac{N_{\text{O}_2}}{\varepsilon_{\text{pores}} D_{\text{k,O}_2}} + \frac{N_{\text{O}_2} y_{\text{N}_2}}{\varepsilon_{\text{pores}} D_{\text{O}_2, \text{N}_2}} \right)$	$\vec{\nabla} \cdot \vec{N}_{\text{O}_2} = v_{(R4)} - \frac{\varepsilon_{\text{pores}}}{RT} P_t \frac{\partial y_{\text{O}_2}(z,t)}{\partial t}$
T5	$\vec{i}_c = -\frac{\varepsilon_{\text{LSCF}}}{\tau_{\text{LSCF}}} \sigma_{\text{h,LSCF}} \times \vec{\nabla} \phi_{\text{LSCF}}$	$\vec{\nabla} \cdot \vec{i}_c = -4Fv_{(R2)}$
		Conditions at the LSCF/CGO interface
		$i_{\text{io,local}} = -4F(v_{(R1)} + v_{(R3)}) + S_p^{\text{CGO/LSCF}} C_{\text{dl}} \frac{\partial(\phi_{\text{LSCF}} - \phi_{\text{CGO}})}{\partial t}$
		$N_{\text{V}_o^{\bullet\bullet}, \text{local}} = -2v_{(R1)}$
		$N_{\text{O}-s_{\text{LSCF}}, \text{local}} = 2v_{(R3)}$
		$N_{\text{O}_2, \text{local}} = 0$
		$i_{c, \text{local}} = -4Fv_{(R3)} + S_p^{\text{CGO/LSCF}} C_{\text{dl}} \frac{\partial(\phi_{\text{LSCF}} - \phi_{\text{CGO}})}{\partial t}$

Equivalent Electrical Circuit Model

The impedance diagrams of Cell II have been fitted with an equivalent electrical circuit using the EC-Lab[®] software (V11.01). As depicted in **Figure 4**, the whole circuit is composed of one element related to the electrolyte ohmic resistance, R_s , in series with the electrode circuit. The latter is constituted by the combination a fractal Gerischer element, $GE(f)$ [45], taking into account the non-faradaic processes (diffusion and surface reactions) in series with the resistance, R_{int} , associated to the charge transfer at the LSCF/CGO interface (oxidation/reduction at TPBs and ionic transfer). The capacitance of the LSCF/CGO double layer, C_{dl} , is introduced in parallel to the elements R_{int} and $GE(f)$ as reported in [27,46,23]. Fitting the experimental data with the equivalent circuit allowed to determine the electrode polarization resistance, R_{pol} , as well as the value of the double layer capacitance of the LSCF/CGO interface.

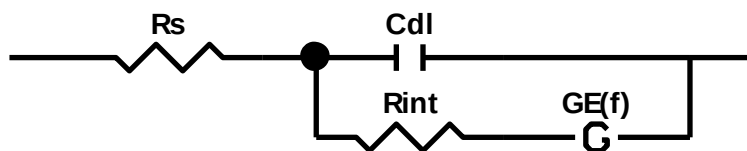


Figure 4. Equivalent circuit used to fit the EIS of Cell II.

Results and Discussion

Experimental results

Results for Cell I

The experimental electrode polarization curves η - i at 700°C, 750°C and 800°C of Cell I are presented in **Figure 5a**, while the corresponding electrode polarization resistances are plotted in **Figure 5b**. The electrode polarization curves exhibit a non-symmetrical shape with respect to the OCP (**Figure 5a**). Indeed, the η - i curves present a strong electrode potential-dependent activation in anodic polarization, while in cathodic polarization, the curves show a more linear behavior. This evolution could be related to a modification of the reaction mechanism depending on the cathodic or anodic polarization. This statement is confirmed by the evolution of R_{pol} plotted as a function of the electrode overpotential (**Figure 5b**). Indeed, the curves exhibit a dissymmetry with a steeper decrease in anodic polarization indicating a strong potential-dependent activation. In addition, it can be seen at 700°C that the change in the slope of $R_{pol}=f(\eta)$ occurs for a slight anodic overpotential. It means that the change in reaction mechanism is triggered when the anodic polarization exceeds a specific threshold estimated to ≈ 0.02 V/air at 700°C. As shown in **Figure 5b**, this threshold is found to be shifted toward the OCP when the temperature is increased.

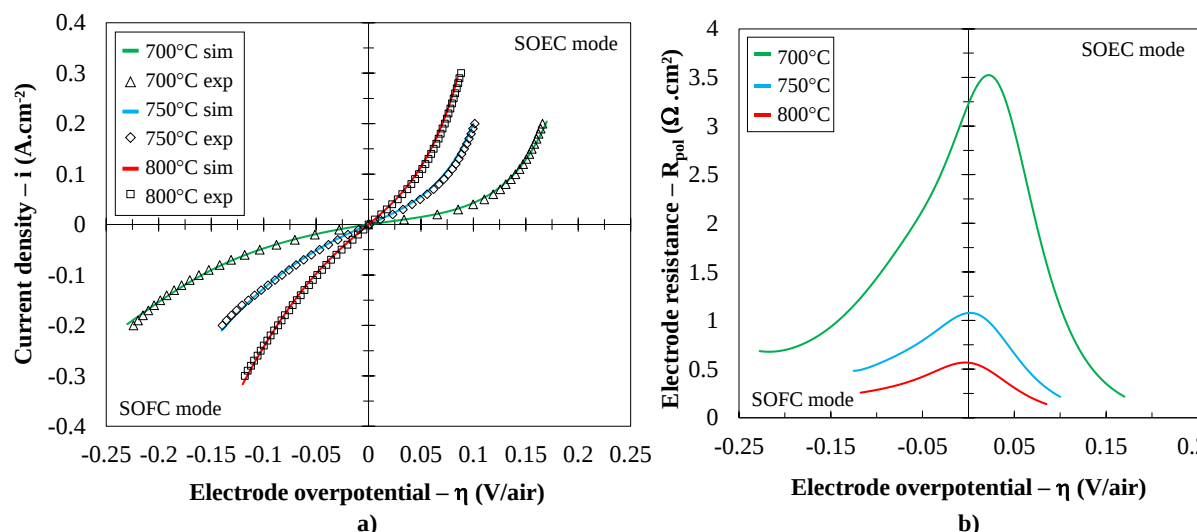


Figure 5. Results for Cell I at 700°C, 750°C and 800°C in air atmosphere (p(O₂): 0.21 atm):
a) Experimental and simulated iV curves – b) Electrode polarization resistance.

To go further in the analysis, impedance spectra have been acquired at OCP and for different anodic dc currents. The evolution of the EIS with anodic polarization is given in **Figure 6** at 750°C. As expected at OCP [12,17], the diagram corresponds to a classical Gerischer-type element. However, the shape of the spectra is affected by the anodic polarization. Indeed, increasing the dc current results in a modification from the Gerischer-type element towards more flattened and convoluted diagrams. This observation is consistent with the change in electrode reaction mechanism under anodic polarization that was deduced from the η - i curves. Moreover, the same trend is observed at 700°C and 800°C as shown in **Figure 7**. Interestingly, the modification of the EIS shape happens at lower overpotential for higher temperature. This results also reinforce the claim of a temperature-dependent threshold for the change in reaction mechanism.

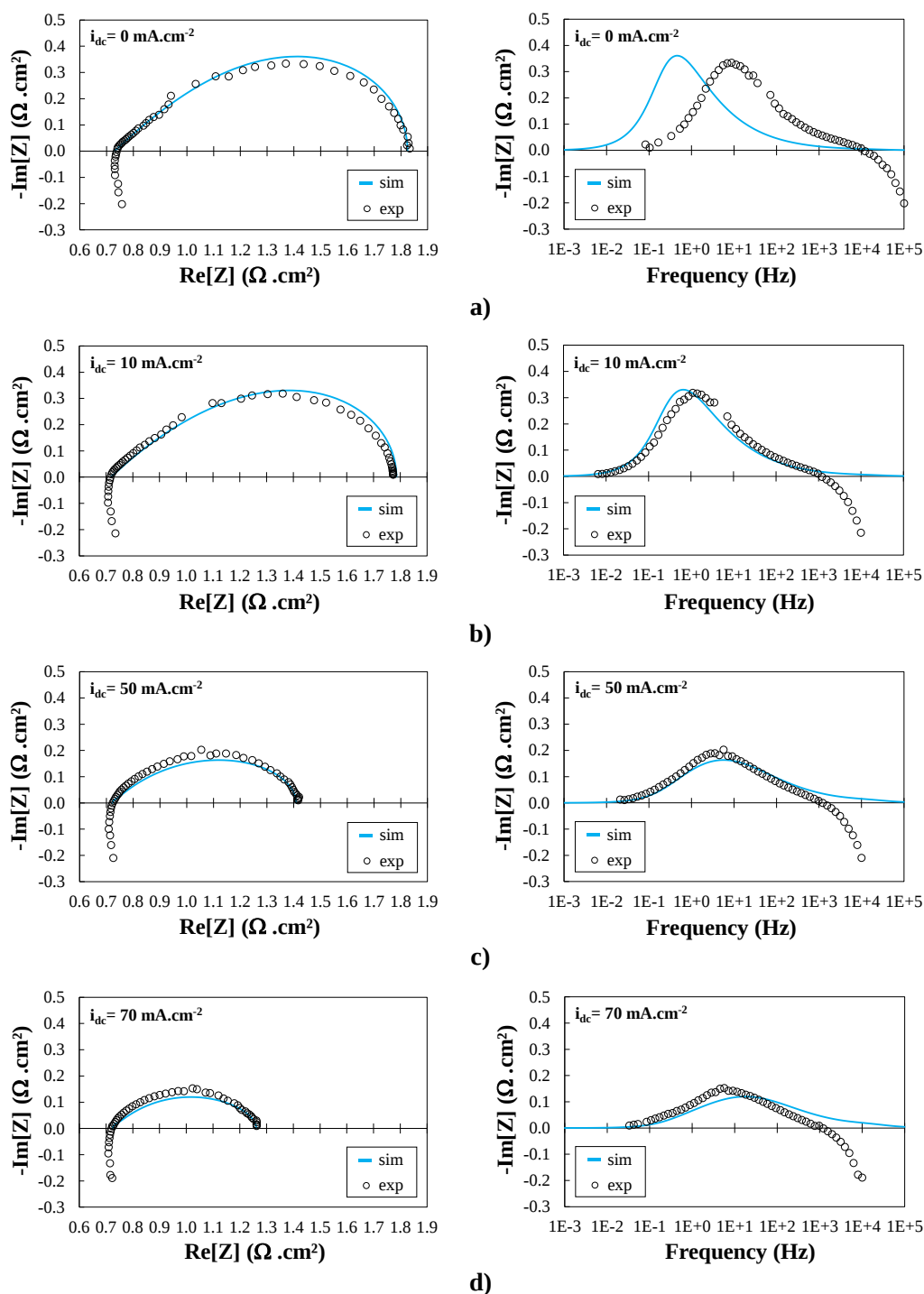


Figure 6. Impedance spectra for Cell I at 750°C recorded at different current densities, Nyquist plot (left) and Bode plot (right): a) $i_{dc} = 0 \text{ mA.cm}^{-2}$ – b) $i_{dc} = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$ – c) $i_{dc} = 50 \text{ mA.cm}^{-2}$ – d) $i_{dc} = 70 \text{ mA.cm}^{-2}$ (line=simulation; markers=experimental; $i_{ac} = \pm 10 \text{ mA.cm}^{-2}$).

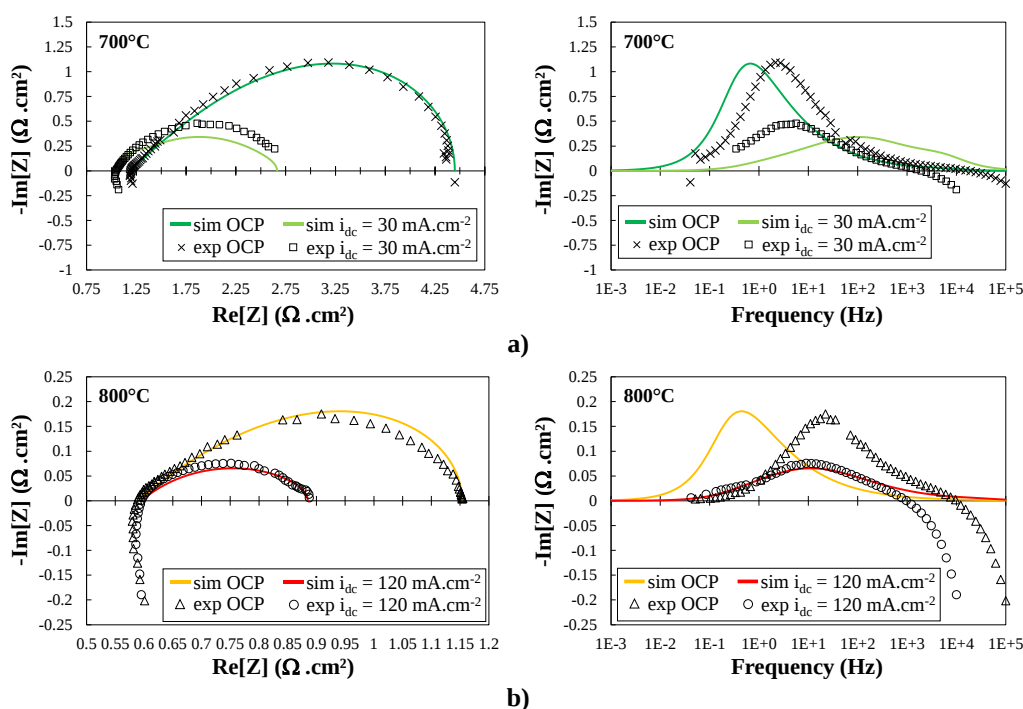


Figure 7. Impedance spectra for Cell I recorded at OCP and under anodic polarization at different temperatures, Nyquist plot (left) and Bode plot (right): a) 700°C – b) 800°C (lines=simulation; markers=experimental; i_{ac} =+/- 10 mA · cm⁻²).

Results for Cell II

The results for Cell II are shown in **Figure 8** where the current density and polarization resistance deduced from the EIS are plotted as a function of the electrode overpotential at 700°C. Even if the two cells differ in terms of preparation techniques and microstructures, it can be noticed that they present similar performances in cathodic polarization. However, the performances of Cell II appear to be significantly higher under anodic polarization. This result is consistent with its finer electrode microstructure due to its lower sintering temperature [21].

It is worth mentioning that the electrode response for Cell II presents the same behavior of Cell I with a clear non-symmetrical shape and a strong electrode potential-dependent activation in anodic polarization. An “asymmetry in performance under cathodic and anodic polarization” was also observed by Marina et al. [47] for a $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ electrode deposited on a Samaria-doped Ceria barrier layer. Nevertheless, in their case, the losses were found to be lower in cathodic than anodic polarization. This apparent discrepancy with our results could be also explained by the dependence of electrode response with the microstructure as discussed in Hubert et al. [21].

Figure 8b shows the evolution of the electrode polarization resistance for Cell II. The overpotential for which R_{pol} decreases abruptly at 700°C is detected at ≈ 0.015 V/air (cf. **Figure 8b**). Therefore, a similar threshold is found for Cells I and II despite different test rigs and

electrode microstructures. As for the cell performances, the slight difference in the threshold could be also due to the finer electrode microstructure of Cell II that could facilitate the change of the reaction mechanism in anodic polarization.

The good agreement between the two independent experimental results confirms a change in the reaction mechanism for a porous $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ electrode arising at low anodic polarization. According to our previous modeling studies [20,21], this electrode behavior in terms of η - i and EIS could be interpreted as the transition from a bulk path in cathodic and low anodic polarizations to a surface path for higher anodic polarization. In order to fully validate this claim and analyze the underlying electrode operating mechanisms, the model capability to reproduce the polarization curves as well as EIS at OCP and under polarization has been investigated for Cell I.

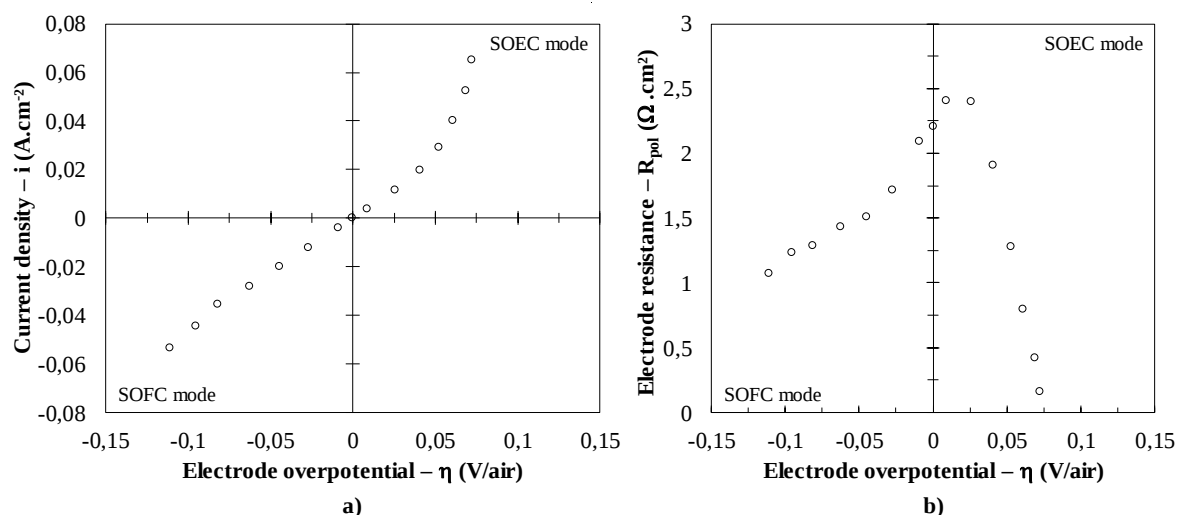


Figure 8. Results for Cell II at 700°C in air atmosphere (p(O₂): 0.21 atm):
a) Experimental and simulated iV curves – b) Electrode polarization resistance.

Model validation

Input parameters and procedure for model validation

Thanks to the 3D electrode reconstruction, all the microstructural properties required for the simulations of Cell I are known (**Table I**).

Regarding the transport properties for the mass and charge transfers, the Knudsen and molecular gas diffusivities are calculated as function of the temperature using the classical relations given in [48]. Except for the oxygen surface diffusivity, all the transport properties in LSCF are taken from published works at 800°C as a function of oxygen partial pressure. The temperature dependence of the oxygen bulk diffusion in LSCF is also taken into account through an

Arrhenius law. Therefore, only the surface diffusivity for the oxygen adsorbates has been adjusted on the experimental curves at the three temperatures, whereas the activation energy for the LSCF chemical diffusivity has been estimated with the data at 700°C and 750°C.

For the thermodynamic computation, all the data at equilibrium including the oxygen coverage rate and the oxygen under-stoichiometry in LSCF are taken from literature [19,49]. The oxygen under-stoichiometry (or concentration at equilibrium) is given as function of temperature and partial pressure. In accordance with the bibliography data on LSCF [19,50,51], a very low numerical value for the oxygen coverage rate at equilibrium is taken for the simulations ($\theta_{O-sLSCF}^{eq} \ll 1$, cf. **Table III**). Since its thermal evolution between 700°C and 800°C remains in the same range of such low values, its modification does not affected deeply the reaction thermodynamic constants and hence the electrode response. As a consequence, its temperature dependence has been neglected in the simulations.

Regarding the kinetic parameters, it is assumed that the ionic transfer (**R1**) is non-limiting [20] so that only the forward kinetic constants for exorporation/incorporation (**R2**), charge transfer at TPBs (**R3**), and desorption/adsorption (**R4**) are unknown. Finally, because of a large scattering of values reported in the publications for the LSCF/CGO double layer capacitance [27,23], it has been chosen to include the assessment of this parameter in the study.

In the first step of the modeling procedure, the oxygen surface diffusivity, and the three missing kinetics constants have been fitted on the polarization curve at each temperature while the activation energy for LSCF bulk diffusivity has been evaluated with the curves at 700°C and 750°C. Once these parameters have been determined, the EIS at OCP and under polarization have been simulated using the protocol detailed in [21]. For this purpose, a sinusoidal perturbation on the ionic current, i_{io} , is applied in the electrolyte and the time-dependent response of the electrode is computed. Ten cycles of current are calculated for each frequency and only the last two are used to determine the electrode impedance. In the simulations 89 frequencies are computed, logarithmically spaced between 10^{-3} Hz and 10^5 Hz.

Model calibration on the η -i curves and validation with EIS

The polarization curves computed with the input parameters reported in **Table III** are compared to the experimental data in **Figure 5a**. Thanks to the dissymmetry of the η -i curves, only a set of consistent solutions has been found for the unknown parameters of the model (cf. fitted parameters in **Table III**). It can be noticed that the activation energy for the LSCF chemical diffusion coefficient is estimated to $\sim 153 \text{ kJ.mol}^{-1}$ using the data reported in Table III. It is

worth mentioning that dedicated methods, such as conductivity relaxation technique, have to be used for an accurate and precise determination of the oxygen chemical diffusivity. For example, Bouwmeester et al. [52] have measured the chemical diffusion constants of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ leading to an activation energy of $\sim 145 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (with $p(\text{O}_2)=0.1 \text{ atm}$), while Yashiro et al. [53] have determined for the same material and in the same conditions an activation energy of $\sim 116 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Moreover, Sogaard et al. [54] have reported a value of $\sim 132 \text{ kJ.mol}^{-1}$ for the same LSCF composition. Therefore, our estimation of $\sim 153 \text{ kJ.mol}^{-1}$ is in the same order of magnitude of the values which have been specifically measured on the same kind of LSCF compound. Moreover, the reaction kinetic constants estimated at 800°C are also found to be in good agreement with the values determined at the same temperature on another $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ electrode microstructure [20].

As a general comment, it is worth mentioning that an excellent agreement is achieved between the simulations and the experiments for each temperature (**Figure 5a**). As a first approach, since the simulations are able to reproduce the transition in the polarization curve at different temperatures, the model can be considered roughly validated.

Nevertheless, to fully confirm the model validity, the same set of parameters has been used to compute the EIS. At 750°C , the model is able to predict with a high level of confidence the gradual transition from a Gerischer-type element at OCP and at low anodic polarization (**Figure 6a** and **Figure 6b**) towards flattened and convoluted diagrams at higher polarization (**Figure 6c** and **Figure 6d**). Besides, the same evolution of the spectra changing from OCP to higher anodic polarization is also well reproduced by the model at 700°C and 800°C (**Figure 7a** and **Figure 7b**). Therefore, a good consistency in the global shapes of the simulated and experimental EIS is observed whatever the polarization and the operating temperature. Only a slight shift in frequency distribution is detected between the simulations and experimental results at OCP which tends to disappear under polarization.

All the simulations in the time domain have been performed with a capacitance for the LSCF/CGO double layer estimated to $10 \mu\text{F.cm}^{-2}$. This value allows to minimize the error between the modelled and the experimental spectra in the high frequency region ($f > 1000\text{Hz}$). Nevertheless, it is worth underlining that the main part of the EIS ranging from low to medium frequencies ($f < 1000\text{Hz}$) remains unaffected by the choice of the C_{dl} .

Aside from the double layer capacitance, it is worth reminding that the EIS simulations have been performed without adjusting any input parameter of the model (which have been determined only on the polarization curves). Without any additional fitting, the model is able to reproduce accurately the shape of the impedance whatever the temperature or the polarization. As a consequence, the overall comparison between the simulated and experimental EIS confirms the model relevance to predict the LSCF behavior so that it can be considered fully validated.

Even if the present work allows justifying the proposed reaction pathway for the porous electrode, the use of the η - i curves and impedance spectra is not enough to avoid a slight uncertainty on the determination of the kinetic constants and surface diffusivity. From this point of view, other experimental studies are still needed to improve the precision for the determination of the model parameters. In this frame, the modeling of experimental cyclic voltammetry [33,55] and nonlinear impedance spectroscopy [56] could be especially relevant. Nevertheless, the model validity allows to claim that the experimental transition observed on the polarization resistance and impedance spectra can be related to the passage from the bulk path to the surface path as discussed hereafter.

Table III. Parameters used in the model to fit the experimental data
(The fitted values are reported in *italic*)

Parameter	Value			Units
Electrode Thickness (ℓ_{LSCF})	35			(μm)
Maximum oxygen concentration in the LSCF ($C_{\text{O}_n}^{\text{max}}$)	83,108			(mol.m^{-3})
Electronic conductivity of LSCF (σ_{hLSCF})	33,739			(S.m^{-1})
Oxygen coverage rate at equilibrium ($\theta_{\text{O-sLSCF}}^{\text{eq}}$)	$4.6 \cdot 10^{-5}$			(—)
Maximum density of adsorption sites (Γ)	10^{-5}			(mol.m^{-2})
Kinetic constant for the ionic transfer (R1) (k_+)	10^6			($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
Oxygen partial pressure (P_{O_2})	0.21			(bar)
Double layer capacitance (for EIS modelling) (C_{dl})	0.1			(F.m^{-2})
	700 °C	750 °C	800°C	Units
Oxygen Knudsen diffusion coefficient (D_{kO_2})	$5.83 \cdot 10^{-5}$	$5.98 \cdot 10^{-5}$	$6.12 \cdot 10^{-5}$	($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
Ionic conductivity of CGO ($\sigma_{\text{io,CGO}}$)	2.87	4.05	5.52	(S.m^{-1})
Oxygen binary diffusion coefficient ($D_{\text{O}_2,\text{N}_2}$)	$1.51 \cdot 10^{-4}$	$1.8 \cdot 10^{-4}$	$1.96 \cdot 10^{-4}$	($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
Oxygen concentration in the LSCF at equilibrium ($C_{\text{O}_n}^{\text{eq}}$)	82,887	82,666	82,444	(mol.m^{-3})
Oxygen chemical diffusion coefficient in LSCF ($\tilde{D}_{\text{chem}}$)	$1.51 \cdot 10^{-11}$	$5.1 \cdot 10^{-11}$	$0.9 \cdot 10^{-10}$	($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
Oxygen adsorbates diffusion coefficient ($D_{\text{O-sLSCF}}$)	$2.52 \cdot 10^{-7}$	$7.7 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-6}$	($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
Kinetic constant for adsorption (R4) (k_{ads})	$1.25 \cdot 10^6$	$1.6 \cdot 10^6$	$2.8 \cdot 10^6$	($\text{m}^2.\text{mol}^{-1}.\text{atm}^{-1}.\text{s}^{-1}$)
Kinetic constant for oxygen exorporation (R2) ($k_{\text{ox}}^{\text{LSCF/gas}}$)	$2.17 \cdot 10^{-5}$	$2.8 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	($\text{m}^8.\text{mol}^{-3}.\text{s}^{-1}$)
Kinetic constant for oxidation at TPBs (R3) ($k_{\text{ox}}^{\text{TPB}}$)	0.354	2.61	7	($\text{m}^3.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$)

Discussion

Influence of polarization on the reaction pathway

As proposed in reference [20], the relative proportion of the surface to the bulk paths can be expressed through the indicator ξ defined as the ratio between the kinetic rates of direct oxidation/reduction at TPBs (**R3**) and oxygen incorporation/excorporation from LSCF (**R2**):

$$\xi = \frac{v_{R3}}{\int_{z=\ell_{\text{CGO}}}^{z=\ell_{\text{LSCF}}} v_{R2} dz} \quad (1)$$

It is reminded that the reaction at the TPBs occurs only at the LSCF/CGO interface ($z = \ell_{\text{CGO}}$), while the incorporation/excorporation reaction is liable to occur all over the electrode thickness ($\ell_{\text{CGO}} < z < \ell_{\text{LSCF}}$). For this reason, the ratio between the two reaction rates has to be calculated integrating the velocity of **R2** on the whole electrode thickness. A value of ξ lower than one corresponds to a reaction mechanism dominated by the bulk path while a ratio higher than one indicates a mechanism controlled by the surface path.

Once the model validated, the ratio has been computed as function of the current density (**Figure 9a**). For example at 750°C, it can be seen that the ratio becomes higher than the unity at low anodic current ($i_{\text{dc}} \approx 15 \text{ mA.cm}^{-2}$) corresponding to an overpotential of 0.016 V/air. This result confirms that the change observed in the experimental polarization curves at low anodic overpotential (**Figure 5**) is explained by the transition from the bulk to the surface path. Moreover, at the same temperature, the modification of the EIS shape from the Gerischer-type element to a flattened semi-circle is detected experimentally between $i_{\text{dc}} = 10 \text{ mA.cm}^{-2}$ and $i_{\text{dc}} = 50 \text{ mA.cm}^{-2}$ (**Figure 6b** and **Figure 6c**, respectively). This range of current for which the shape of the EIS changes is thus fully consistent with the computed current of $\approx 15 \text{ mA.cm}^{-2}$ for which the dominant reaction mechanism is changed from the bulk to the surface path.

The transition from the bulk to the surface path in anodic polarization can be explained with the evolution of the oxygen vacancies content in LSCF [20]. To highlight this dependency, the concentration of oxygen vacancies in the LSCF at the interface with the CGO has been plotted as function of the current density in **Figure 9b**. A strong decrease in oxygen vacancies concentration is found increasing the anodic overpotential. Indeed, under anodic polarization, a depletion of oxygen vacancies in the LSCF lattice is expected ($C_{V_o^{\bullet\bullet}} \ll C_{V_o^{\bullet\bullet}}^{\text{eq}}$), due to the slower kinetic of oxygen excorporation (**R2**) with respect to ionic transfer (**R1**) ($v_{R2} \ll v_{R1}$). When the

vacancy concentration tends to zero, the ionic transfer and the overall bulk path are limited all together in such a way that the surface path with the oxidation at TPBs becomes predominant.

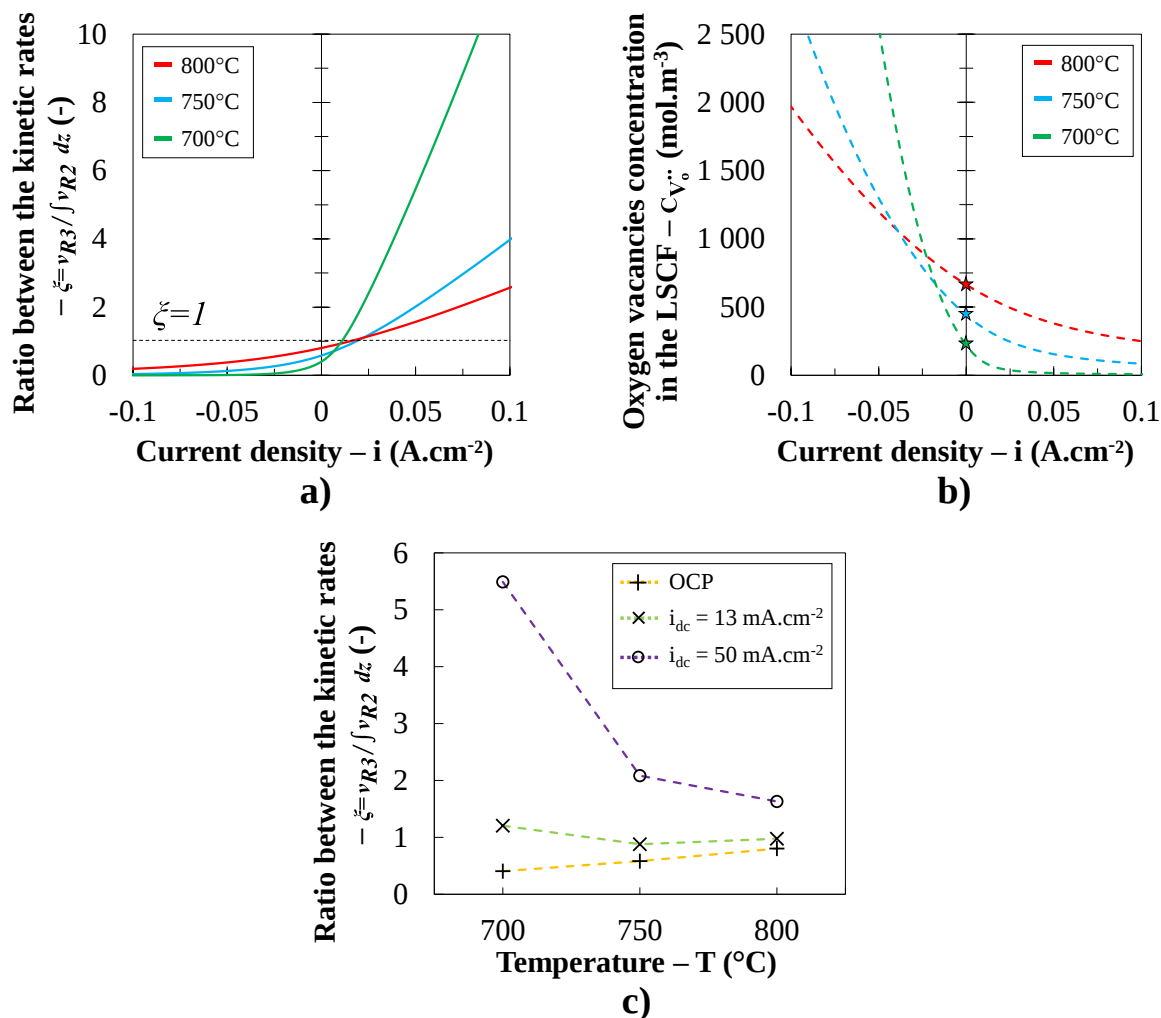


Figure 9. a) Ratio calculated with the model between the kinetic rate of R3 and R2 – b) Oxygen vacancies concentration in the LSCF lattice, $\star = C_{V_o}^{eq}$ – c) Comparison of the ratio at OCP and under anodic polarization at different temperatures.

Influence of temperature on the reaction mechanism

The influence of temperature on the ratio of the surface to the bulk path is illustrated in **Figure 9a** at 700°C, 750°C and 800°C. Over this range of temperature at OCP, the ratio is found to be lower than the unity meaning that the reaction mechanism remains controlled by the bulk path. Conversely, when the anodic current density is increased, the contribution of the surface path becomes progressively more important until becoming predominant ($\xi > 1$). To study the electrode thermal behavior when the bulk or the surface path is activated, the ratio has been plotted in **Figure 9c** for different dc current densities from OCP ($\xi < 1$) to +50 mA.cm⁻² ($\xi > 1$).

It can be seen in **Figure 9c** that the ratio at OCP increases with the temperature. Therefore, even if the bulk path remains predominant, this evolution points out that the contribution of the oxidation at TPBs in the global reaction mechanism is enhanced with increasing the operating temperature. Since the oxygen surface and bulk diffusivities evolve roughly similarly with the temperature (cf. **Table III**), the electrode behavior at OCP is basically explained by the characteristics of the thermally-activated reaction kinetics. Indeed, as shown in **Table III**, the temperature dependence of the kinetic constant for the oxidation at TPBs is found to be higher than the one for oxygen excoorporation/incorporation. In this condition, the relative weight of the surface path at OCP is enhanced with increasing the temperature. This statement is consistent with the plot of the experimental polarization resistance in **Figure 5b**. Indeed, at 700°C, the maximum of the polarization resistance, which is linked to the transition in the reaction mechanism, is reached under anodic polarization, while, at 800°C, it is found very close to the OCP. Furthermore, this result is also confirmed by the impedance spectra acquired at OCP. At 700°C, a well-defined Gerischer-type diagram is observed (**Figure 7a**) which indicates a bulk path dominated mechanism ($\xi_{\text{OCP}}=0.4$, cf. **Figure 9c**) as deeply discussed in Adler et al. [17,57]. Conversely, at 800°C, the experimental diagram (**Figure 7b**) becomes to be slightly flattened and convoluted indicating a non-negligible contribution of the oxidation/reduction at TPBs ($\xi_{\text{OCP}}=0.8$, cf. **Figure 9c**). This evolution of the impedance spectra with the temperature is in good agreement with the experimental results reported in Kournoutis et al. [58]. Moreover, this statement is also consistent with the studies of Liu et al. [18,28] who have proposed a likely contribution of TPBs even at OCP.

It can be noticed that the error on the frequency distribution at OCP between the simulations and the experiments discussed in section 3.2.2 increases with increasing the temperature (Fig. 6 and 7). This discrepancy seems to be correlated to a more depressed impedance spectrum in the Nyquist representation at 800°C (cf. Fig 7b). From this point of view, it could be possible that a higher contribution of the charge transfer at TPBs would improve the agreement between the model results and the experiments at 800°C. This remark means that, in the present simulations, the role of TPBs at OCP could even be slightly underestimated at high temperature.

In contrast to the evolution at OCP, as illustrated in **Figure 9c** for $i_{\text{dc}}=+50 \text{ mA.cm}^{-2}$, the ratio at ‘high’ anodic current density increases steeply by decreasing the temperature. This behavior is explained since the oxygen under-stoichiometry at equilibrium for the LSCF material is strongly decreased when the temperature is lowered [49,59]. Therefore, as the concentration of

oxygen vacancies at equilibrium is decreased ($T \downarrow \Rightarrow C_{V_o}^{eq} \downarrow$), the oxygen vacancies depletion within the LSCF lattice under anodic current ($C_{V_o} \rightarrow 0$) is reached more rapidly at lower temperature. As a consequence, the bulk path is more easily blocked under current when the temperature is decreased. In this condition, despite the thermal effect on the kinetics, the potential-activated charge transfer at TPBs is favored so that the surface path is promoted at low temperature under anodic polarization (at 700°C, $\xi_{i_{dc}=50 \text{ mA.cm}^{-2}}=5.5$ and at 800°C, $\xi_{i_{dc}=50 \text{ mA.cm}^{-2}}=1.6$, cf. **Figure 9c**). This explanation is consistent with the variation of the experimental polarization resistance in anodic polarization (**Figure 5b**). Indeed, at 700°C, the curve exhibits a steep potential-dependent decrease in anodic polarization while at 800°C, the curve is more symmetric indicating a smoother transition.

Finally, at low anodic current between OCP and $i_{dc}=+50 \text{ mA.cm}^{-2}$, the impacts of temperature on the kinetics and on the oxygen vacancies concentration counteract each other leading to a roughly constant value for the ratio. It can be noticed in **Figure 9c** that, at low anodic current for $i_{dc}=+13 \text{ mA.cm}^{-2}$, the ratio ξ is roughly equal to one independently of the temperature. This remark means that the transition from the bulk to the surface path occurs approximatively at the same current density whatever the temperature between 700°C and 800°C. However, it is reminded that the polarization curve is strongly activated by the temperature (**Figure 5a**) so that the threshold ($\xi=1$) for a given current density appears at different electrode overpotential. Therefore, the transition happens at higher anodic overpotential decreasing the temperature ($\eta_{\xi \approx 1}^{800^\circ\text{C}} < \eta_{\xi \approx 1}^{750^\circ\text{C}} < \eta_{\xi \approx 1}^{700^\circ\text{C}}$), in agreement with the experimental results previously discussed in section 0.

Value of the LSCF/CGO double layer capacitance

As reported in section 0 for Cell I, the LSCF/CGO interfacial capacitance has been evaluated to $\approx 10 \text{ } \mu\text{F.cm}^{-2}$ by fitting the experimental EIS with the physically-based model. This result is consistent with the value estimated for Cell II at OCP on both electrodes. Indeed, in this case, a capacitance comprised between 1 and 100 $\mu\text{F.cm}^{-2}$ has been obtained by fitting the experimental data with the equivalent electrical circuit described in **Figure 4** in the temperature range 400°C – 700°C. For both cells, the double layer capacitance is found to be roughly independent of temperature. This range of values (10-100 $\mu\text{F.cm}^{-2}$) corresponds to a classical capacitance due to the electrostatic double layer for a metal-solid electrolyte interface [60,61]. This behavior for the LSCF/CGO system is expected considering the LSCF as a good electronic

conductor and the CGO as a good ionic conductor. Nevertheless, some authors [27,62] have reported higher value for the LSCF/CGO interfacial layer capacitance ranging between 100 and 1000 $\mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$. From this point of view, further studies are needed to better analyze the nature of the LSCF/CGO interface.

Conclusion

In order to validate the reaction mechanism of the classical porous LSCF electrodes, a set of experiments has been conducted on two symmetrical cells with different microstructures. The cells, which have been tested in two separate setups, have been found to exhibit consistent electrochemical behaviors. In both cases, the η - i curves present a clear dissymmetry between anodic and cathodic polarizations. The transition occurs at a low anodic overpotential threshold that decreases with increasing the operating temperature. This electrode behavior is confirmed by a modification of the electrochemical impedance spectra from a classical Gerischer-type element at OCP to a flattened semicircle under anodic dc current. All these results indicate a change in electrode reaction mechanism occurring at low anodic polarization.

In order to interpret the experimental results, a micro-scale physically-based electrode model has been used. This model includes two parallel multi-step reaction pathways with an oxygen incorporation/excorporation at the gas/LSCF interface (bulk path) and a direct oxidation/reduction at TPBs (surface path). For one of the two studied cells, a 3D electrode reconstruction has been obtained to determine all the microstructural properties required for the simulations. With a reduced number of unknown parameters, the model has been found to reproduce perfectly the dissymmetry of the electrode polarization curves at different temperatures. Furthermore, the model simulates accurately the impedance spectra reproducing the evolution of the diagrams from OCP to anodic polarization. The good agreement between the simulated curves and experimental data allows validating the main model assumptions. The analyses of the computed electrode kinetic rates have shown that the transition detected at low anodic polarization is due to a change of dominant reaction pathway passing from the bulk to the surface path.

Once validated, the model has been used to unravel the complex electrode operating mechanisms. The analysis of the local quantities in the electrode has revealed that the change in electrode reaction pathways is driven by a depletion of oxygen vacancies in LSCF under anodic polarization. Moreover, the relative contribution of the bulk and the surface paths has

been investigated as a function of temperature. The simulations at OCP have shown that the weight of the surface path is reinforced increasing the temperature even if the bulk path remains dominant. Conversely, under ‘high’ anodic current, the surface path is always prevalent and its contribution is enhanced when the temperature is lowered. In between, the surface and the bulk paths are equally activated at a ‘low’ anodic current corresponding to different overpotentials depending on the temperature. This thermal behavior at OCP and under current is explained by the combination of two opposite effects of temperature on the global reaction mechanism: the temperature-dependent evolution of the oxygen under-stoichiometry in LSCF at equilibrium and the thermal activation of reaction kinetics.

Finally, the LSCF/CGO double layer capacitance fitted on the impedance spectra at high frequency has been found to be consistent with an electrostatic double layer capacitance for a metal-solid electrolyte interface. This result has been compared to previously published values.

Acknowledgment

The research leading to these results has received funding from European Horizon 2020 - Research and Innovation Framework Program (H2020-JTI-FCH-2015-1) under grant agreement n° 699892 (ECO project) and n° 735918 (INSIGHT project). The work has also been supported by the French National Research Agency (ANR) (DJANGO project).

List of Symbols

Roman Symbols:

C_{dl}	Double layer capacitance	(F.m ⁻²)
$C_{O_o^x}$	Concentration of neutral oxygen atoms in LSCF	(mol.m ⁻³)
$C_{O_o^x}^{eq}$	Concentration of neutral oxygen atoms in LSCF at equilibrium	(mol.m ⁻³)
$C_{V_o^{**}}$	Vacancies concentration in LSCF	(mol.m ⁻³)
$C_{V_o^{**}}^{eq}$	Vacancies concentration in LSCF at equilibrium	(mol.m ⁻³)
$\tilde{D}_{chem}$	Oxygen chemical diffusion coefficient in LSCF	(m ² .s ⁻¹)
$D_{i,j}$	Binary diffusion coefficient for species i,j	(m ² .s ⁻¹)
D_{k,O_2}	Oxygen Knudsen diffusion coefficient	(m ² .s ⁻¹)
$D_{O-s_{LSCF}}$	Oxygen adsorbates diffusion coefficient on LSCF	(m ² .s ⁻¹)
E	Local potential in the electrode	(V)
F	Faraday's constant	(C.mol ⁻¹)
$h^{\bullet}$	Hole defect in LSCF	(-)
$\vec{i}_{io/e'}$	Ionic current density in CGO/Electric current density in LSCF	(A.m ⁻²)
k_+	Forward reaction kinetic constants for R1	(mol.m ⁻² .s ⁻¹)
$k_{ox}^{LSCF/gas}$	Forward reaction kinetic constants for R2	(m ⁸ .mol ⁻³ .s ⁻¹)
k_{ox}^{TPB}	Forward reaction kinetic constants for R3	(m ³ .mol ⁻¹ .s ⁻¹)
k_{des}	Forward reaction kinetic constants for R4	(m ² .mol ⁻¹ .s ⁻¹)
ℓ_{LSCF}	LSCF electrode thickness	(m)
M_{O_2}	Oxygen molar mass	(kg.mol ⁻¹)
$\vec{N}_{(i)}$	Molar flux for species (i)	(mol.m ⁻² .s ⁻¹)
O_o^x	Oxygen atom in the LSCF lattice	(-)
$O-s_{LSCF}$	Oxygen adsorbate on LSCF surface	(-)
P_{O_2}	Oxygen partial pressure	(bar)
P_t	Total pressure	(bar)
$\bar{r}_{pores}$	Mean pores radius	(m)
R	Universal gas constant	(J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)
s_{LSCF}	Adsorption site on LSCF surface	(-)
$S_p^{CGO/LSCF}$	Specific surface area between CGO and LSCF	(-)
$S_p^{LSCF/gas}$	Specific surface area between LSCF and gas phase	(m ⁻¹)
T	Absolute temperature	(K)
V_o^{**}	Oxygen vacancy in the LSCF lattice	(-)
$y_{(i)}$	Molar fraction of species (i)	(-)

Greek Symbols:

$\alpha_{(Ri)}^{ox/red}$	Transfer coefficient for reaction i	(-)
Γ	Surface density of available sites on LSCF	(mol.m ⁻²)
δ	Oxygen under-stoichiometry in LSCF	(-)
$\varepsilon_{(i)}$	Volume fraction of phase (i)	(-)
$\theta_{O-s_{LSCF}}$	Coverage rate of oxygen atoms on LSCF	(-)
$v_{(i)}$	Kinetic rate of chemical/Electrochemical reaction (i)	(mol.m ⁻² .s ⁻¹) or (mol.m ⁻³ .s ⁻¹)
ξ_{TPBs}	Density of triple phase boundaries	(m ⁻¹)
$\sigma_{h_{LSCF}}$	Hole conductivity (electric conductivity) of LSCF	(S.m ⁻¹)
$\sigma_{io,CGO}$	Ionic conductivity of CGO	(S.m ⁻¹)
$\tau_{(i)}$	Tortuosity of phase (i)	(-)
$\varphi_{CGO/LSCF}$	Local ionic potential in CGO/Local electric potential in LSCF	(V)

List of Abbreviations

CE	Counter Electrode
CGO	Ceria doped Gadolinium Oxide
EIS	Electrochemical Impedance Spectroscopy
FIB-SEM	Focused Ion Beam-Scanning Electron Microscopy
LSCF	Lanthanum Strontium Cobalt Ferrite
LSM	Lanthanum doped Strontium Manganite
MIEC	Mixed Electronic and Ionic Conductor
OCP	Open Circuit Potential
RE	Reference Electrode
SEM	Scanning Electron Microscopy
SOC	Solid Oxide Cells
TPB	Triple Phase Boundary
WE	Working Electrode
YSZ	Yttria Stabilized Zirconia

Bibliography

- [1] M. Lehner, R. Tichler, M. Koppe, *Power-to-Gas : Technology and Business Models*, Springer, Springer, 2014. doi:10.1007/978-3-319-03995-4.
- [2] K. Kendall, M. Kendall, *High-Temperature Solid Oxide Fuel Cells for the 21st Century - Fundamentals, Design and Applications*, Elsevier Ltd., 2016.
- [3] C. Graves, S.D. Ebbesen, S.H. Jensen, S.B. Simonsen, M.B. Mogensen, Eliminating degradation in solid oxide electrochemical cells by reversible operation, *Nat Mater.* 14 (2015) 239–244. doi:10.1038/nmat4165.
- [4] S.B. Adler, Factors governing oxygen reduction in solid oxide fuel cell cathodes, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4791–4843. doi:10.1021/Cr020724o.
- [5] N.H. Menzler, F. Tietz, S. Uhlenbruck, H.P. Buchkremer, D. Stöver, Materials and manufacturing technologies for solid oxide fuel cells, *J. Mater. Sci.* 45 (2010) 3109–3135. doi:10.1007/s10853-010-4279-9.
- [6] S.Y. Gómez, D. Hotza, Current developments in reversible solid oxide fuel cells, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 61 (2016) 155–174. doi:10.1016/j.rser.2016.03.005.
- [7] M.A. Laguna-Bercero, Recent advances in high temperature electrolysis using solid oxide fuel cells: A review, *J. Power Sources.* 203 (2012) 4–16. doi:10.1016/j.jpowsour.2011.12.019.
- [8] J. Laurencin, M. Hubert, D.F. Sanchez, S. Pylypko, M. Morales, A. Morata, B. Morel, D. Montinaro, F. Lefebvre-Joud, E. Siebert, Degradation mechanism of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}/\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$ composite electrode operated under solid oxide electrolysis and fuel cell conditions, *Electrochim. Acta.* 241 (2017) 459–476. doi:10.1016/j.electacta.2017.05.011.
- [9] D. The, S. Grieshammer, M. Schroeder, M. Martin, M. Al Daroukh, F. Tietz, J. Schefold, A. Brisse, Microstructural comparison of solid oxide electrolyser cells operated for 6100 h and 9000 h, *J. Power Sources.* 275 (2015) 901–911. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.10.188.
- [10] G. Rinaldi, S. Diethelm, E. Oveisi, P. Burdet, J. Van herle, D. Montinaro, Q. Fu, A. Brisse, Post-test Analysis on a Solid Oxide Cell Stack Operated for 10,700 Hours in Steam Electrolysis Mode, *Fuel Cells.* (2017) 1–9. doi:10.1002/fuce.201600194.
- [11] F. Tietz, V.A.C. Haanappel, A. Mai, J. Mertens, D. Stöver, Performance of LSCF cathodes in cell tests, *J. Power Sources.* 156 (2006) 20–22. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.08.015.
- [12] N. Grunbaum, L. Dessemond, J. Fouletier, F. Prado, A. Caneiro, Electrode reaction of

- Sr_{1-x}La_xCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} with $x = 0.1$ and 0.6 on Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95} at $600 \leq T \leq 800$ °C, *Solid State Ionics*. 177 (2006) 907–913. doi:10.1016/j.ssi.2006.02.009.
- [13] F.S. Baumann, J. Fleig, G. Cristiani, B. Stuhlhofer, H.-U. Habermeier, J. Maier, Quantitative Comparison of Mixed Conducting SOFC Cathode Materials by Means of Thin Film Model Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) B931. doi:10.1149/1.2752974.
- [14] N. Grunbaum, L. Dessemond, J. Fouletier, F. Prado, L. Mogni, A. Caneiro, Rate limiting steps of the porous La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} electrode material, *Solid State Ionics*. 180 (2009) 1448–1452. doi:10.1016/j.ssi.2009.09.005.
- [15] Z. Zhan, W. Kobsiriphat, J.R. Wilson, M. Pillai, I. Kim, S. a. Barnett, Syngas Production By Co-electrolysis of CO₂/H₂O: The Basis for a Renewable Energy Cycle, *Energy & Fuels*. 23 (2009) 3089–3096. doi:10.1021/ef900111f.
- [16] Y.T. Kim, Z. Jiao, N. Shikazono, Evaluation of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃-Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{1.95} composite cathode with three dimensional microstructure reconstruction, *J. Power Sources*. 342 (2017) 787–795. doi:10.1016/j.jpowsour.2016.12.113.
- [17] S.B. Adler, J.A. Lane, B.C.H. Steele, Electrode Kinetics of Porous Mixed-Conducting Oxygen Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 3554. doi:10.1149/1.1837252.
- [18] M. Liu, Significance of interfaces in solid-state cells with porous electrodes of mixed ionic–electronic conductors, *Solid State Ionics*. 107 (1998) 105–110. doi:10.1016/S0167-2738(97)00528-6.
- [19] J. Deseure, Y. Bultel, L. Dessemond, E. Siebert, Modelling of dc and ac responses of a planar mixed conducting oxygen electrode, *Solid State Ionics*. 176 (2005) 235–244. doi:10.1016/j.ssi.2004.07.018.
- [20] J. Laurencin, M. Hubert, K. Couturier, T. Le Bihan, P. Cloetens, F. Lefebvre-Joud, E. Siebert, Reactive Mechanisms of LSCF Single-Phase and LSCF-CGO Composite Electrodes Operated in Anodic and Cathodic Polarisation, *Electrochim. Acta*. 174 (2015) 1299–1316. doi:10.1016/j.electacta.2015.06.080.
- [21] M. Hubert, J. Laurencin, P. Cloetens, J.C. da Silva, F. Lefebvre-Joud, P. Bleuet, A. Nakajo, E. Siebert, Role of microstructure on electrode operating mechanisms for mixed ionic electronic conductors: From synchrotron-based 3D reconstruction to electrochemical modeling, *Solid State Ionics*. 294 (2016) 90–107. doi:10.1016/j.ssi.2016.07.001.
- [22] N.J. Simrick, A. Bieberle-Hütter, T.M. Ryll, J.A. Kilner, A. Atkinson, J.L.M. Rupp, An investigation of the oxygen reduction reaction mechanism of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃

- using patterned thin films, *Solid State Ionics*. 206 (2012) 7–16. doi:10.1016/j.ssi.2011.10.029.
- [23] M. Prestat, J.F. Koenig, L.J. Gauckler, Oxygen reduction at thin dense $\text{La}_{0.52}\text{Sr}_{0.48}\text{Co}_{0.18}\text{Fe}_{0.82}\text{O}_{3-\delta}$ electrodes: Part I. Reaction model and faradaic impedance, *J. Electroceramics*. 18 (2007) 87–101. doi:10.1007/s10832-007-9012-y.
- [24] J. Fleig, R. Merkle, J. Maier, The $p(\text{O}_2)$ dependence of oxygen surface coverage and exchange current density of mixed conducting oxide electrodes: model considerations, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 (2007) 2713. doi:10.1039/b618765j.
- [25] V. Yurkiv, R. Costa, Z. Ilhan, A. Ansar, W.G. Bessler, Impedance of the surface double layer of LSCF/CGO composite cathodes: An elementary kinetic model, *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) F480–F492. doi:10.1149/2.070404jes.
- [26] J.E. Mortensen, M. Søgaard, T. Jacobsen, Analytical, 1-Dimensional Impedance Model of a Composite Solid Oxide Fuel Cell Cathode, *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) 161–175. doi:10.1149/2.077401jes.
- [27] F.S. Baumann, J. Fleig, H.U. Habermeier, J. Maier, Impedance spectroscopic study on well-defined $(\text{La},\text{Sr})(\text{Co},\text{Fe})\text{O}_{3-\delta}$ model electrodes, *Solid State Ionics*. 177 (2006) 1071–1081. doi:10.1016/j.ssi.2006.02.045.
- [28] M. Liu, Equivalent Circuit Approximation to Porous Mixed-Conducting Oxygen Electrodes in Solid-State Cells, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 142. doi:10.1149/1.1838227.
- [29] M. Liu, J. Winnick, Fundamental issues in modeling of mixed ionic-electronic conductors (MIECs), *Solid State Ionics*. 118 (1999) 11–21. doi:10.1016/S0167-2738(98)00451-2.
- [30] E. Siebert, a. Boréave, F. Gaillard, T. Pagnier, Electrochemical and Raman study of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ reduction, *Solid State Ionics*. 247–248 (2013) 30–40. doi:10.1016/j.ssi.2013.05.006.
- [31] H. Wiemhöfer, H.G. Bredes, U. Nigge, W. Zipprich, Studies of ionic transport and oxygen exchange on oxide materials for electrochemical gas sensors, *Solid State Ionics*. 150 (2002) 63–77. doi:10.1016/S0167-2738(02)00264-3.
- [32] G.W. Coffey, L.R. Pederson, P.C. Rieke, Competition Between Bulk and Surface Pathways in Mixed Ionic Electronic Conducting Oxygen Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) A1139. doi:10.1149/1.1591758.
- [33] E. Siebert, C. Roux, a. Boréave, F. Gaillard, P. Vernoux, Oxido-reduction properties of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite oxide catalyst, *Solid State Ionics*. 183 (2011) 40–47. doi:10.1016/j.ssi.2010.11.012.

-
- [34] S.B. Adler, Limitations of charge-transfer models for mixed-conducting oxygen electrodes, *Solid State Ionics*. 135 (2000) 603–612. doi:10.1016/S0167-2738(00)00423-9.
- [35] N. Vivet, S. Chupin, E. Estrade, T. Piquero, P.L. Pommier, D. Rochais, E. Bruneton, 3D Microstructural characterization of a solid oxide fuel cell anode reconstructed by focused ion beam tomography, *J. Power Sources*. 196 (2011) 7541–7549. doi:10.1016/j.jpowsour.2011.03.060.
- [36] E. Lay-Grindler, J. Laurencin, J. Villanova, I. Kieffer, F. Usseglio-Viretta, T. Le Bihan, P. Bleuët, A. Mansuy, G. Delette, Degradation Study of the La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ Solid Oxide Electrolysis Cell (SOEC) Anode after High Temperature Electrolysis Operation, *ECS Trans.* 57 (2013) 3177–3187. doi:10.1149/05701.3177ecst.
- [37] J. Laurencin, R. Quey, G. Delette, H. Suhonen, P. Cloetens, P. Bleuët, Characterisation of Solid Oxide Fuel Cell Ni-8YSZ substrate by synchrotron X-ray nano-tomography: From 3D reconstruction to microstructure quantification, *J. Power Sources*. 198 (2012) 182–189. doi:10.1016/j.jpowsour.2011.09.105.
- [38] Y. Nishida, S. Itoh, A modeling study of porous composite microstructures for solid oxide fuel cell anodes, *Electrochim. Acta*. 56 (2011) 2792–2800. doi:10.1016/j.electacta.2010.12.055.
- [39] G. Delette, J. Laurencin, F. Usseglio-Viretta, J. Villanova, P. Bleuët, E. Lay-Grindler, T. Le Bihan, Thermo-elastic properties of SOFC/SOEC electrode materials determined from three-dimensional microstructural reconstructions, *Int. J. Hydrogen Energy*. 38 (2013) 12379–12391. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.07.027.
- [40] A. V. Virkar, J. Chen, C.W. Tanner, J.W. Kim, Role of electrode microstructure on activation and concentration polarizations in solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics*. 131 (2000) 189–198. doi:10.1016/S0167-2738(00)00633-0.
- [41] A. Bertei, B. Nucci, C. Nicolella, Microstructural modeling for prediction of transport properties and electrochemical performance in SOFC composite electrodes, *Chem. Eng. Sci.* 101 (2013) 175–190. doi:10.1016/j.ces.2013.06.032.
- [42] J. Rutman, I. Riess, Placement of reference electrode in solid state electrolyte cells, *Solid State Ionics*. 179 (2008) 913–918. doi:10.1016/j.ssi.2008.01.071.
- [43] R. Krishna, J.A. Wesselingh, The Maxwell-Stefan approach to mass transfer, *Chem. Eng. Sci.* 52 (1997) 861–911. doi:10.1016/S0009-2509(96)00458-7.
- [44] T. Kanit, S. Forest, I. Galliet, V. Mounoury, D. Jeulin, Determination of the size of the representative volume element for random composites: Statistical and numerical approach, *Int. J. Solids Struct.* 40 (2003) 3647–3679. doi:10.1016/S0020-

- 7683(03)00143-4.
- [45] J.P. Diard, B. Le Gorrec, C. Montella, Handbook of Electrochemical Impedance Spectroscopy, in: www.bio-logic.net, Paris, 2017. <http://www.bio-logic.net/en/applications/eis>.
 - [46] J. Jamnik, Treatment of the Impedance of Mixed Conductors - Equivalent Circuit Model and Explicit Approximate Solutions, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 4183. doi:10.1149/1.1392611.
 - [47] O.A. Marina, L.R. Pederson, M.C. Williams, G.W. Coffey, K.D. Meinhardt, C.D. Nguyen, E.C. Thomsen, Electrode Performance in Reversible Solid Oxide Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) B452. doi:10.1149/1.2710209.
 - [48] R. Suwanwarangkul, E. Croiset, M.W. Fowler, P.L. Douglas, E. Entchev, M.A. Douglas, Performance comparison of Fick's, dusty-gas and Stefan-Maxwell models to predict the concentration overpotential of a SOFC anode, *J. Power Sources*. 122 (2003) 9–18. doi:10.1016/S0378-7753(02)00724-3.
 - [49] S.R. Bishop, K.L. Duncan, E.D. Wachsman, Surface and Bulk Defect Equilibria in Strontium-Doped Lanthanum Cobalt Iron Oxide, *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009) B1242. doi:10.1149/1.3194783.
 - [50] A.M. Svensson, S. Sunde, K. Nişancıoğlu, Mathematical Modeling of Oxygen Exchange and Transport in Air-Perovskite-Yttria-Stabilized Zirconia Interface Regions II. Direct Exchange of Oxygen Vacancies, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 1390. doi:10.1149/1.1838471.
 - [51] M. Gong, R.S. Gemmen, X. Liu, Modeling of oxygen reduction mechanism for 3PB and 2PB pathways at solid oxide fuel cell cathode from multi-step charge transfer, *J. Power Sources*. 201 (2012) 204–218. doi:10.1016/j.jpowsour.2011.11.002.
 - [52] H.J.M. Bouwmeester, M.W. Den Otter, B.A. Boukamp, Oxygen transport in $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$, *J. Solid State Electrochem.* 8 (2004) 599–605. doi:10.1007/s10008-003-0488-3.
 - [53] K. Yashiro, I. Nakano, M. Kuhn, S. Hashimoto, K. Sato, J. Mizusaki, Electrical Conductivity and Oxygen Diffusivity of Perovskite-Type Solid Solution $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y=0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8$), *ECS Trans.* 35 (2011) 1899–1907. doi:10.1149/1.3570179.
 - [54] M. Sogaard, P.V. Hendriksen, T. Jacobsen, M. Mogensen, Modelling of the Polarization Resistance from Surface Exchange and Diffusion Coefficient Data, in: 7th Eur. SOFC Forum, Lucerne, Switzerland, 2006.
 - [55] V.C. Kournoutis, F. Tietz, S. Bebelis, Cyclic voltammetry characterization of a

- La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} electrode interfaced to CGO/YSZ, *Solid State Ionics*. 197 (2011) 13–17. doi:10.1016/j.ssi.2011.06.007.
- [56] T.C. Geary, D. Lee, Y. Shao-Horn, S.B. Adler, Nonlinear Impedance Analysis of La_{0.4}Sr_{0.6}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} Thin Film Oxygen Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 163 (2016) F1107–F1114. doi:10.1149/2.0851609jes.
- [57] S.B. Adler, Mechanism and kinetics of oxygen reduction on porous LaSrCoO electrodes, *Solid State Ionics*. 111 (1998) 125–134. doi:S0167-2738(98)00179-9.
- [58] V.C. Kournoutis, F. Tietz, S. Bebelis, AC impedance characterisation of a La_{0.8}Sr_{0.2}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} electrode, *Fuel Cells*. 9 (2009) 852–860. doi:10.1002/fuce.200800120.
- [59] A. Hartley, M. Sahibzada, M. Weston, I.S. Metcalfe, D. Mantzavinos, La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ as the anode and cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells, *Catal. Today*. 55 (2000) 197–204. doi:10.1016/S0920-5861(99)00239-4.
- [60] R. Armstrong, B.R. Horrocks, The double layer structure at the metal-solid electrolyte interface, *Solid State Ionics*. 94 (1997) 181–187. doi:10.1016/S0167-2738(96)00603-0.
- [61] A. Mitterdorfer, L.J. Gauckler, Reaction kinetics of the Pt, O₂(g)|c-ZrO₂ system: precursor-mediated adsorption, *Solid State Ionics*. 120 (1999) 211–225. doi:10.1016/S0167-2738(98)00472-X.
- [62] D. Marinha, L. Dessemond, E. Djurado, Electrochemical investigation of oxygen reduction reaction on La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} cathodes deposited by Electrostatic Spray Deposition, *J. Power Sources*. 197 (2012) 80–87. doi:10.1016/j.jpowsour.2011.09.049.

LISTE DES ABREVIATIONS ET DES ACRONYMES

Général

SOFC	Pile à combustible à oxyde solide
SOEC	Electrolyseur à oxyde solide
MIEC	Conducteur ionique/électronique mixte
TEC	Coefficient de dilatation thermique
ALS	Modèle Adler-Lane-Steele
TPB	Point triple

Matériaux

LSM	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$
YSZ	Zircone yttrée
LSCF	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$
LSC	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$
LSF	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$
CGO	Cérine dopée au gadolinium, $\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{2-\square}$

Techniques

ESD	Electrostatic Spray Deposition
SP	Screen Printing (sérigraphie)
DRX	Diffraction des Rayons X
MEB	Microscopie Électronique à Balayage
BET	Théorie Brunauer–Emmett–Teller
ICP-AES	Spectroscopie d'Emission Atomique à Plasma à Couplage Inductif
FIB	Focused Ion Beam
SIE	Spectroscopie d'Impédance Electrochimique
PVD	Dépôt physique en phase vapeur

Impédance

OCV	Open Circuit Voltage
CA	Courant Alternatif
CPE	Capacitive Constant Phase Element

SYMBOLES ET UNITES

$\ddot{V}_O$	-	Lacune d'oxygène
$p(O_2)$	atm	Pression partielle d'oxygène
T	K	Température
R_s	$\Omega.cm^2$	Résistance en série
R_s^{CGO}	$\Omega.cm^2$	Résistance d'électrolyte CGO calculée de la littérature
R_{pol}	$\Omega.cm^2$	Résistance de polarisation
C_{dl}	$F.m^{-2}$	Capacité double couche (double layer)
f_0	Hz	Fréquence au sommet du spectre d'impédance
Im Z	$\Omega.cm^2$	Partie imaginaire de l'impédance
Re Z	$\Omega.cm^2$	Partie réelle de l'impédance
I	A	Courant
t	s	Temps
E	V	Potentiel appliqué
j	$A.cm^{-2}$	Densité de courant
j_{lim}	$A.cm^{-2}$	Densité de courant limite
η	V/air ou argon	Surtension (potentiel corrigé de la chute ohmique)
δ	-	Ecart à la stœchiométrie d'oxygène
η_p	V/ 1 atm	Potentiel de pic du voltammogramme cyclique corrigé de la chute ohmique
I_p	A	Courant de pic du voltammogramme cyclique

E_{pc}	V	Potentiel de pic cathodique relevé à l'extrémum du voltammogramme cyclique
E_{pa}	V	Potentiel de pic anodique relevé à l'extrémum du voltammogramme cyclique
I_{pc}	A	Courant de pic cathodique mesuré pendant le balayage aller
I_{pa}	A	Courant de pic anodique mesuré pendant le balayage retour par rapport à la ligne de base
D	$m^2.s^{-1}$	Coefficient de diffusion de l'oxygène dans le matériau
k	$m.s^{-1}$	Constante d'échange globale d'oxygène en surface
S_{pc}	mC	Aire du pic cathodique du voltammogramme cyclique
S_{pa}	mC	Aire du pic anodique du voltammogramme cyclique
v	$mV.s^{-1}$	Vitesse de balayage
$a_{LSCF/gaz}$	$\mu m^{-2}.\mu m^{-3}$	Surface spécifique LSCF/gaz
ϵ_{LSCF}	%	Fraction volumique de LSCF
τ_{LSCF}	-	Facteur de tortuosité de LSCF
τ_{gaz}	-	Facteur de tortuosité de la phase gaz
e	μm	Epaisseur d'électrode
E_c	V	Borne de potentiel cathodique
C_v	$mol.m^{-3}$	Concentration en lacune
Θ_O	$mol.m^{-3}$	Concentration en oxygène de surface
GH	-	Grande hystérésis
Id	-	Épaulement ou pic difficile à identifier
$R = 8,314$	$J.K^{-1}.mol^{-1}$	Constante des gaz parfaits
$F = 9,649.10^4$	$C.mol^{-1}$	Constante de Faraday