

Etude Thermodynamique de l'Oxyde CeO_{2-x} pour $1.5 < \text{O/Ce} < 2$

J. CAMPSERVEUX ET P. GERDANIAN

Laboratoire des Composés non-Stoechiométriques, Université de Paris-Sud, Centre d'Orsay, 91405 Orsay-Cedex, France

Received March 26, 1977; in revised form June 13, 1977

$\Delta G(\text{O}_2)$ has been measured using the method of physicochemical equilibria between a gaseous oxidoreducing phase and an oxide sample. When CeO_2 oxide is reduced, the $\Delta G(\text{O}_2)(\text{O/Ce})$ curve first shows a sigmoid part, i.e., the fluorite-type phase field. Second, a horizontal part appears, which indicates the existence of a biphasic field. Third, one has the monophasic field of the rare earth C-type phase. This field is separated from Ce_2O_3 oxide by a very wide horizontal part. A finer study shows that (a) the lower limit of the fluorite-type phase moves toward the reduced compositions when the temperature rises, (b) there exists at 1296 and 1244°K a nonstoichiometric oxide with a formula $\text{Ce}_7\text{O}_{12 \pm x}$, (c) Ce_2O_3 oxide is slightly superstoichiometric. A statistical thermodynamics model has been built up to account for the experimental values of $\Delta H(\text{O}_2)(\text{O/Ce})$, $\Delta G(\text{O}_2)(\text{O/Ce})$, and electrical conductivity σ (O/Ce). Oxygen vacancies in their three states of ionization, $V^{\bullet\bullet}$, V^{\bullet} , V^x , and the divacancies $(VV)^x$ are taken into account. A blocking procedure is used. The predictions for $\Delta G(\text{O}_2)$ and σ are fairly good. The differences between theoretical and experimental values of $\Delta H(\text{O}_2)$ never exceed 4 kcal mole⁻¹; however, the typical shape of the experimental curve is not well reproduced.

I. Détermination de $\Delta G(\text{O}_2)$ à 1353, 1296, et 1244°K

1. Position du problème

L'oxyde de cérium, CeO_2 , cristallise dans le système cubique avec la structure de la fluorine. Comme d'autres oxydes cristallisant dans ce système, PrO_2 , TbO_2 , PuO_2 , il présente un large domaine de sous-stoechiométrie.

Dès 1955 Bevan (1) indiquait l'existence d'un certain nombre de phases ordonnées $\text{Ce}_{32}\text{O}_{58}$, $\text{Ce}_{32}\text{O}_{57}$, $\text{Ce}_{18}\text{O}_{31}$ dans les oxydes trempés de composition comprise entre Ce_2O_3 et CeO_2 .

Il semble que ce soient Brauer et coll. (2) qui aient montré les premiers, en 1960, que le système Ce-O entre les compositions $\text{CeO}_{1.67}$ et CeO_2 présente un caractère bivariant entre 700°C et 1000°C. La température étant fixée, la pression partielle d'oxygène en équilibre

avec l'oxyde varie de manière continue avec la composition de ce dernier. On peut ainsi conclure à la non-stoechiométrie de l'oxyde.

Peu après (1961) les mesures de f.e.m. de Kuznetsov et coll. (3) ont confirmé cette conclusion, mais alors que pour Brauer, les oxydes de composition comprise entre Ce_2O_3 et $\text{CeO}_{1.67}$ sont biphasés à haute température, les mesures de Kuznetsov ne permettent pas de fixer avec précision la limite du domaine d'homogénéité de l'oxyde.

Bevan et Kordis (4) ont publié en 1964 un réseau d'isothermes donnant, aux températures comprises entre 636°C et 1169°C les pressions d'oxygène en équilibre avec des oxydes de composition comprise entre Ce_2O_3 et CeO_2 . Ces auteurs admettent que le domaine d'existence de la phase fluorine s'étend jusqu'à $\text{CeO}_{1.72}$ à environ 1000°C; un domaine biphasé lui succède entre 1.72 et 1.70; puis on trouve un domaine monophasé

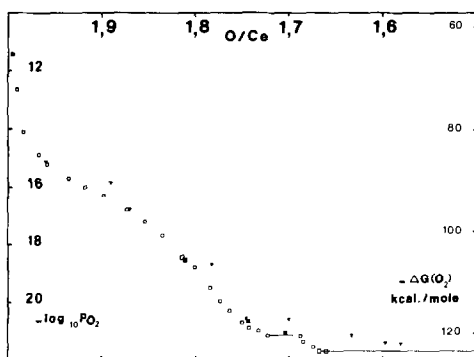


FIG. 1. Résultats antérieurs relatifs à la température de 971°C. ■: Brauer, Gingerich, et Holtschmidt; ▼: Kuznetsov, Belyi, et Rezukhina; □: Bevan et Kordis.

entre 1.70 et 1.67. Enfin on retrouve entre 1.67 et 1.50 le large domaine biphasé déjà indiqué par Brauer.

La Fig. 1 montre que si les pressions d'équilibre que l'on peut déduire de ces trois études à 971°C sont en assez bon accord, la question de l'existence d'un domaine biphasé entre $\text{CeO}_{1.70}$ et $\text{CeO}_{1.72}$ et d'une nouvelle phase entre $\text{CeO}_{1.70}$ et $\text{CeO}_{1.67}$ demeure en suspens. Les mesures de $\Delta G(\text{O}_2)$ que Markin *et al.* ont effectuées, en 1966, par la méthode des f.e.m. (5) et (6) sur l'oxyde PuO_{2-x} dont on sait que le comportement est très proche de celui de CeO_{2-x} (7) indiquent, elles aussi, l'existence d'un domaine biphasé entre $\text{PuO}_{1.70}$ et $\text{PuO}_{1.72}$ mais les mesures ultérieures sur l'oxyde CeO_{2-x} de Sørensen (1971) (8), Iwasaki et Katsura (1971) (9), Panlener et Blumenthal (1972) (10) n'ont pas permis d'éclaircir ce problème.

Nous avons donc mesuré les pressions partielles d'oxygène en équilibre avec les oxydes de cérium de composition comprises entre Ce_2O_3 et CeO_2 aux températures de 971, 1023, et 1080°C. Nous avons utilisé la méthode des équilibres physicochimiques entre phase gazeuse oxydo-réductrice et oxyde mettant en oeuvre une thermobalance. Cette méthode, très sûre, avait été appliquée avec succès au laboratoire dans le cas des oxydes Fe_{1-x}O (11), UO_{2+x} (12), et des oxydes du système $\text{WO}_2\text{--WO}_3$ (13).

2. Méthode expérimentale

2.1. Principe

L'échantillon accroché au fléau de la thermobalance, se met en équilibre à haute température avec des mélanges gazeux CO--CO_2 ou $\text{H}_2\text{--H}_2\text{O}$ de composition imposée. Nous suivons, à l'aide de la thermobalance l'établissement de l'équilibre; celle-ci permet de mesurer in situ la composition de l'oxyde et de vérifier que les états d'équilibre présumés sont bien véritables par la méthode habituelle d'encadrement.

2.2. Produits de départ et creuset

Nous utilisons 1.5 g d'oxyde CeO_2 Johnson-Matthey specpure. Les teneurs en impuretés, indiquées par le fournisseur et déterminées par fluorescence X et spectrographie d'émission, sont les suivantes:

La_2O_3 : 100 ppm; Mn: 5 ppm; Mg: 1 ppm.

La poudre est contenue dans un creuset d'alumine recristallisée Morgan. Un chauffage prolongé au cours d'une expérience préalable du creuset contenant le produit nous a permis de constater que l'alumine au contact de l'oxyde restait blanche. Nous en avons conclu que l'oxyde CeO_2 ne réagit pas sur le creuset à nos températures de travail. Un autre argument en faveur de cette conclusion sera présenté plus loin.

Le creuset est suspendu au fléau de la thermobalance par l'intermédiaire d'une tige de quartz dans la zone à haute température.

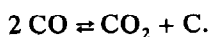
2.3. Appareillage

L'appareillage utilisé a déjà été décrit (14, 15). Rappelons qu'il se compose d'un four ADAMEL RT 2HT dans l'axe duquel se trouve le tube laboratoire en silice transparente, très étanche. La diffusion thermique dans les mélanges gazeux est éliminée grâce au dispositif décrit dans (15).

Les mélanges gazeux CO--CO_2 sont préparés à partir de gaz du commerce. Ils sont tout d'abord purifiés suivant une méthode décrite antérieurement (16). L'hydrogène est

purifié par passage sur un catalyseur DEOXO. La teneur résiduelle en oxygène est inférieure à 3×10^{-7} (16). L'oxygène à 99.998% est séché sur une colonne de perchlorate de magnésium.

Nous utilisons un ensemble de pompes doseuses Wösthoff semblable à celui qui est décrit dans (16). Il permet d'atteindre des dilutions aussi élevées que 10 v.p.m. Les teneurs en CO de nos mélanges gazeux $\text{CO}-\text{CO}_2$ peuvent atteindre une valeur maximum de CO 90%— CO_2 10%. On peut alors craindre que pendant leur passage dans la zone de température 600°C, entre l'entrée du tube et l'oxyde, l'oxyde de carbone ne se décompose par la réaction de Boudouard :



On sait qu'une augmentation de la pression totale favorise l'apparition du carbone. Nous avons donc dilué le mélange dans 90% d'azote. Nous avons de plus mis en oeuvre un analyseur d'oxyde de carbone ONERA 80 qui nous a permis de constater qu'il n'existe aucune variation appréciable de la teneur en CO lorsque nos mélanges gazeux traversent le four. Enfin, nous n'avons observé aucun dépôt de carbone sur le tube laboratoire ou le remplissage. Les gaz circulent vers le haut à la vitesse de 4 cm s⁻¹. Le débit des pompes est voisin de 22 litre/h.

Pour atteindre des pressions partielles d'oxygène encore plus basses, on peut avoir recours aux mélanges CO_2-H_2 ou $\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}$. Cependant des expériences effectuées au laboratoire (17) ont montré que des erreurs importantes, ± 0.5 , sur $\log_{10} p_{\text{O}_2}$, peuvent résulter de l'emploi des mélanges CO_2-H_2 . Nous avons donc utilisé uniquement des mélanges $\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}$ pour les très faibles valeurs des pressions partielles d'oxygène.

Ces mélanges ont été réalisés en envoyant dans le tube laboratoire des mélanges H_2-O_2 . La teneur en oxygène pouvait atteindre 1%, —mélanges envoyés purs, et 10%—mélanges dilués dans 90% d'azote. Nous avons monté une toile de platine autour du remplissage afin de catalyser la synthèse de la vapeur d'eau. Cette toile est portée à la température de

800°C. Le calcul de la pression partielle d'oxygène régnant au niveau de l'oxyde est immédiat si l'on admet que tout l'oxygène a été consommé. Nous avons vérifié qu'il en est bien ainsi en dosant l'oxygène à la sortie du tube laboratoire à l'aide d'un analyseur d'oxygène ELCOFLUX. Nous avons effectué ce dosage avant les expériences, pour tous les mélanges gazeux que nous avons l'intention d'utiliser. Nous avons ainsi pu constater que la teneur résiduelle en oxygène est trop faible pour être détectée par cet appareil; elle est donc inférieure au seuil de détection de l'ELCOFLUX, qui est de 0.1 v.p.m.

Nous avons constaté que les pressions partielles d'oxygène qu'on peut déduire des équilibres avec les mélanges $\text{CO}-\text{CO}_2$ sont en excellent accord avec celles qu'on peut obtenir avec les mélanges H_2-O_2 . Ainsi, à 1080°C pour $\text{O}/\text{Ce} = 1.850$ l'écart observé est $\Delta\text{O}/\text{Ce} = 0.0009$. Il est explicable par les incertitudes entachant les données de la littérature, et par une incertitude sur la température de 1°C.

Nous avons mis en oeuvre une thermobalance Ugine-Eyraud modèle B 60 en suivant le protocole décrit dans des publications antérieures (14) et (15). Lorsque ce protocole est appliqué le coefficient d'étalonnage se conserve à mieux que 0.03% près durant plus d'un an. La sensibilité utile de la thermobalance atteint $\pm 15 \mu\text{g}$ ce qui correspond à $\delta(\text{O}/\text{M}) = 0.0001$ pour une masse de 1.5 g de CeO_2 .

2.4. Etalonnages préliminaires

Nous commençons par déterminer, lors d'une expérience préliminaire avec un échantillon inerte les poussées exercées sur l'ensemble creuset-échantillon par les différents gaz utilisés à nos températures de travail. Ces poussées, qui ne sont pas exactement égales aux poussées d'Archimède, ne sont pas négligeables.

Nous déterminons également pour tous les gaz que nous avons l'intention d'étudier la différence de température existant entre l'échantillon et la soudure chaude du thermocouple extérieur, en remplaçant l'échantillon

par un thermocouple intérieur. Cette différence n'est pas du tout négligeable. Elle dépend de la nature des gaz envoyés et de l'épaisseur du tube laboratoire. Par exemple, avec un tube de quartz d'épaisseur 2 mm lors de nos expériences à 1023°C, cette différence vaut 14°C pour les mélanges H₂-O₂ purs, 22°C pour les mélanges H₂-O₂ dilués dans l'azote. Dans tous les cas, l'échantillon est à une température moins élevée que la soudure chaude du thermocouple extérieur.

2.5. Conduite d'une expérience

La thermobalance fournit les variations de poids de l'échantillon. Il est nécessaire de convertir ces variations de poids en variations de composition de l'oxyde. A cet effet nous mesurons la différence entre la masse de l'oxyde dont on cherche la composition et la masse d'un oxyde de formule connue. Comme tous les auteurs de la littérature (4, 8, 10), nous admettons que l'oxyde chauffé dans l'air aux températures de 1080, 1023, et 971°C a la formule CeO_{2,0000}, c'est-à-dire le degré d'oxydation maximum. Nous avons d'ailleurs vérifié que, dans ces conditions, la masse de l'oxyde est indépendante de la température. L'oxyde ainsi préparé est notre repère principal. L'indication correspondante se conserve au cours du temps. C'est une preuve supplémentaire en faveur de l'absence de réaction entre l'oxyde et le creuset. Cependant, en raison de l'importance des variations de composition de l'oxyde, nous avons utilisé un repère secondaire qui était pour chaque température, l'oxyde en équilibre avec le mélange H₂ 99%-O₂ 1%. Ce mélange gazeux fut envoyé fréquemment pour contrôler l'absence des variations accidentelles de masse de l'échantillon et la stabilité du zéro de la thermobalance.

En particulier, nous avons pu nous assurer qu'il n'existe aucune vaporisation mesurable de l'oxyde pour toutes les températures et toutes les compositions étudiées.

Ces précautions étant prises, nous envoyons dans le tube laboratoire les différents mélanges gazeux correspondant aux pressions d'équi-

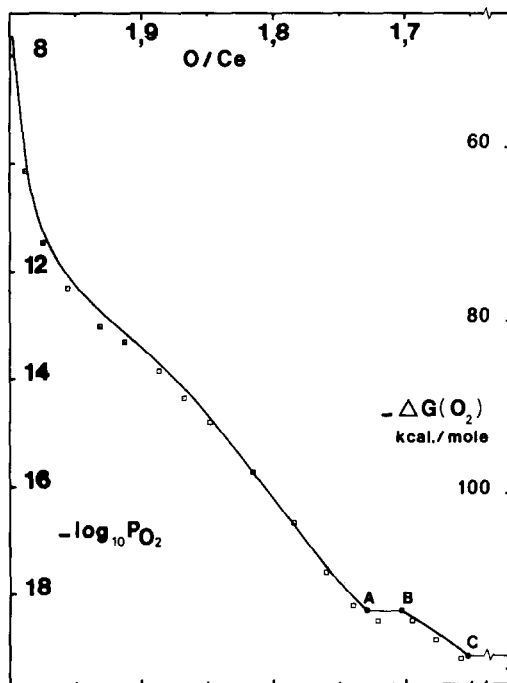


FIG. 2. $-\log_{10} p_{O_2}$ (atm), $-\Delta G(O_2)$ kcal mole⁻¹ en fonction de O/Ce à 1080°C. —: nos résultats; □: résultats de Bevan et Kordis (4).

libre pour lesquelles nous désirons mesurer la composition de l'oxyde. L'indication de la balance varie, puis finit par se stabiliser. Nous admettons qu'elle est définitive lorsqu'elle se conserve à $\pm 15 \mu\text{g}$ près durant 15 heures. Nous nous assurons que nous avons affaire à des états d'équilibre véritable en vérifiant que l'indication qui correspond à un mélange gazeux est la même, qu'elle soit obtenue au terme d'une oxydation ou d'une réduction. Nous effectuons cette vérification dans chaque phase, pour quelques mélanges gazeux. Nous admettons alors que les équilibres observés sont véritables dans toute la phase.

Nous pouvons ainsi tracer, à 1080°C par exemple, la courbe $\log_{10} p_{O_2}$ (O/Ce) (Fig. 2). On notera l'existence de deux parties horizontales. Afin de préciser les compositions des limites de phase et les pressions d'équilibre, nous avons eu recours à deux méthodes.

La méthode I consiste à s'approcher progressivement de la limite par une série de

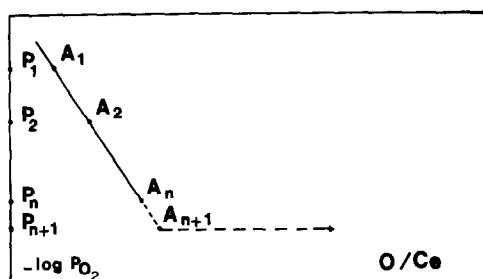


Fig. 3. Méthode I de détermination des limites de phase.

mélanges gazeux P_1, P_2, P_n (Fig. 3). Tant que l'oxyde reste monphasé les réactions sont rapides c'est-à-dire terminées en moins de 15 heures; de plus les points obtenus au voisinage de la limite se placent sur une droite. Un mélange tel que P_{n+1} au contraire provoque une variation de composition importante, prolongée, que l'on peut suivre durant plusieurs jours. Nous en déduisons que le mélange P_{n+1} n'est pas en équilibre avec la phase étudiée. La composition limite est donc comprise entre la composition du point A_n et celle du point A_{n+1} . De même la pression d'oxygène en équilibre avec le mélange biphasé soit P_L est comprise entre P_n et P_{n+1} .

La méthode II consiste à amener l'oxyde à l'intérieur du domaine biphasé. On encadre P_L entre deux valeurs très proches P_R et P_O , telles que P_R provoque une lente réduction et P_O une lente oxydation de l'échantillon. Une courte extrapolation de la courbe $\log_{10} p_{O_2}$ (O/Ce) fournit la limite cherchée par intersection avec l'horizontale d'ordonnée P_L (Fig. 4).

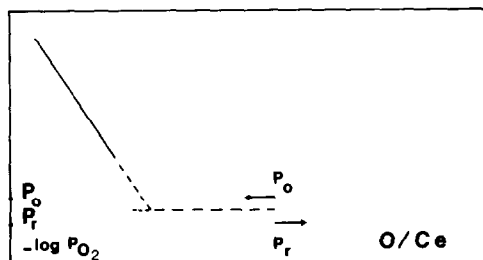


Fig. 4. Méthode II de détermination des limites de phase.

3. Résultats et discussion

3.1. Résultats

Les valeurs de $\log_{10} p_{O_2}$ (O/Ce) sont portées dans les Tableaux I, II, et III. Ils permettent de tracer les Figs. 2, 5, 6.

On voit que l'isotherme se compose de deux tronçons de courbe. Celui qui est relatif aux compositions riches en oxygène représente les pressions de dissociation des oxydes de la phase type fluorine. Aux compositions plus

TABLEAU I
LOG₁₀p_{O₂}, ΔG(O₂) EN FONCTION DE O/Ce À 1080°C

$-\log_{10} p_{O_2}$ (atm)	O/Ce	$-\Delta G(O_2)$ kcal mole ⁻¹
6.734	1.9976	41.7
7.690	1.9963	47.6
8.742	1.9937	54.1
9.352	1.9913	57.9
10.166	1.9865	62.9
10.824	1.9804	67.0
11.518	1.9698	71.3
12.028	1.9571	74.5
12.472	1.9422	77.2
12.824	1.9276	79.4
13.134	1.9128	81.3
13.468	1.8971	83.4
13.950	1.8769	86.4
14.238	1.8649	88.1
14.640	1.8504	90.6
14.644	1.8513	90.6
15.220	1.8319	94.2
15.896	1.8107	98.4
16.732	1.7843	103.6
17.348	1.7648	107.4
17.798	1.7494	110.2
18.152	1.7360	112.4
18.294	1.7306	113.3
18.346	1.7008	113.6
18.404	1.6962	113.9
18.464	1.6920	114.3
18.756	1.6737	116.1
18.950	1.6632	117.3
19.008	1.6598	117.7
19.024	1.6587	117.8
19.042	1.6574	117.9
19.102	1.6526	118.2
19.146	1.6515	118.5

pauvres en oxygène, on a affaire aux oxydes de la phase du type C des terres rares.

Trois remarques peuvent être faites en ce qui concerne les branches d'isothermes relatives à la phase type fluorine.

(a) Lorsque le rapport O/Ce tend vers 2, la pression de dissociation augmente indéfiniment. Cela est sans doute dû à ce que dans l'oxyde CeO_2 , le cérium est à son degré d'oxydation maximum, soit +4.

(b) Lorsqu'on s'approche de la frontière, l'isotherme est sensiblement rectiligne.

(c) Il existe, pour chacun de nos trois isothermes, un point d'inflexion pour la composition:

$$\text{O/Ce} = 1.915 \pm 0.005.$$

Ce phénomène peut être rapproché des résultats de Bauer et Gingerich (18) qui ont trouvé, par examen aux RX à haute température d'échantillons d'oxyde en poudre, une lacune de miscibilité qui s'annule à 685°C pour la composition $\text{CeO}_{1.915}$.

Les compositions limites des phases et les pressions de dissociation des mélanges biphasés sont données dans le Tableau IV.

Une remarque importante s'impose. A 1080°C nous avons encadré la pression d'oxygène relative au segment AB, Fig. 2, entre deux valeurs très rapprochées:

$$-18.334 < \log_{10} P_L < -18.304.$$

TABLEAU II

 $\text{LOG}_{10} P_{\text{O}_2}, \Delta G(\text{O}_2) \text{ EN FONCTION DE O/Ce À } 1023^\circ\text{C}$

$-\log_{10} P_{\text{O}_2}$ (atm)	O/Ce	$-\Delta G(\text{O}_2)$ kcal mole $^{-1}$
7.694	1.9977	45.6
8.650	1.9969	52.0
9.702	1.9952	57.5
10.312	1.9935	61.1
11.136	1.9901	66.0
11.784	1.9858	69.9
12.478	1.9785	74.0
12.988	1.9700	77.0
13.432	1.9588	79.6
13.784	1.9463	81.7
14.044	1.9346	83.9
14.428	1.9158	85.5
14.910	1.8923	88.4
15.198	1.8782	90.1
15.536	1.8651	92.1
15.600	1.8621	92.5
16.042	1.8471	95.1
16.718	1.8254	99.1
17.556	1.8003	104.1
18.170	1.7807	107.7
18.620	1.7662	110.4
18.974	1.7537	112.5
19.226	1.7450	114.0
19.420	1.7382	115.2
19.470	1.7085	115.4
19.526	1.7025	115.8
19.578	1.6990	116.1
19.670	1.6927	116.6
19.774	1.6866	117.3
19.890	1.6795	117.9
20.024	1.6715	118.7
20.182	1.6633	119.7
20.376	1.6530	120.8

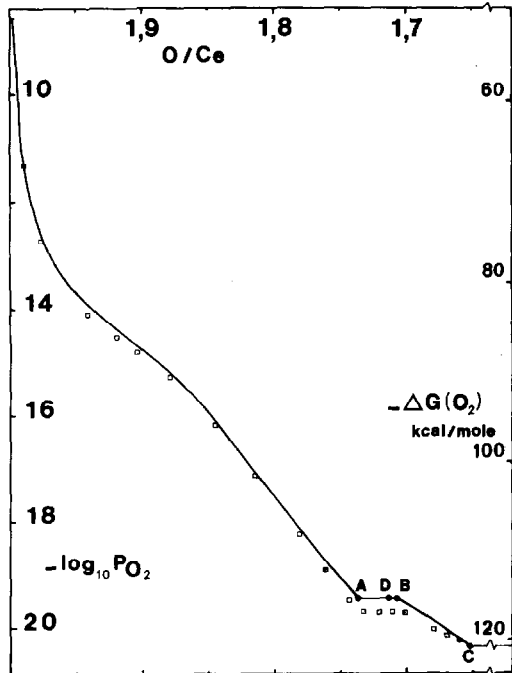


FIG. 5. $-\log_{10} P_{\text{O}_2}$ (atm), $-\Delta G(\text{O}_2)$ kcal mole $^{-1}$ en fonction de O/Ce à 1023°C . —: nos résultats; □: résultats de Bevan et Kordis (4).

TABLEAU III
 $\log_{10} p_{O_2}$, $\Delta G(O_2)$ EN FONCTION DE O/Ce À 971°C

$-\log_{10} p_{O_2}$ (atm)	O/Ce	$-\Delta G(O_2)$ kcal mole ⁻¹
8.646	1.9987	49.2
9.602	1.9982	54.6
10.654	1.9967	60.6
11.264	1.9955	64.1
12.088	1.9932	68.8
12.736	1.9903	72.5
13.430	1.9854	76.4
13.940	1.9797	79.3
14.384	1.9726	81.9
14.736	1.9639	83.9
14.996	1.9558	85.3
15.380	1.9388	87.5
15.862	1.9135	90.3
16.150	1.8969	91.9
16.528	1.8758	94.1
16.552	1.8749	94.2
16.884	1.8620	96.1
17.560	1.8388	99.9
18.396	1.8135	104.7
19.012	1.7952	108.2
19.620	1.7771	111.7
20.068	1.7628	114.2
20.420	1.7504	116.2
20.512	1.7473	116.7
20.594	1.7437	117.2
20.732	1.7051	118.0
20.866	1.6967	118.8
21.024	1.6878	119.7
21.218	1.6770	120.8
21.480	1.6620	122.3

En répétant cette expérience à 1023°C, nous avons obtenu un encadrement plus large:

$$-19.470 < \log_{10} P_L < -19.420.$$

Nous avons de plus constaté que l'encadrement de P_{LA} , pression partielle d'oxygène du point A, ne coïncide pas avec l'encadrement de P_{LB} :

$$-19.438 < \log_{10} P_{LA} < -19.420$$

mais:

$$-19.470 < \log_{10} P_{LB} < -19.458$$

on voit que les deux intervalles ne se recouvrent pas. Nous avons d'ailleurs constaté que la

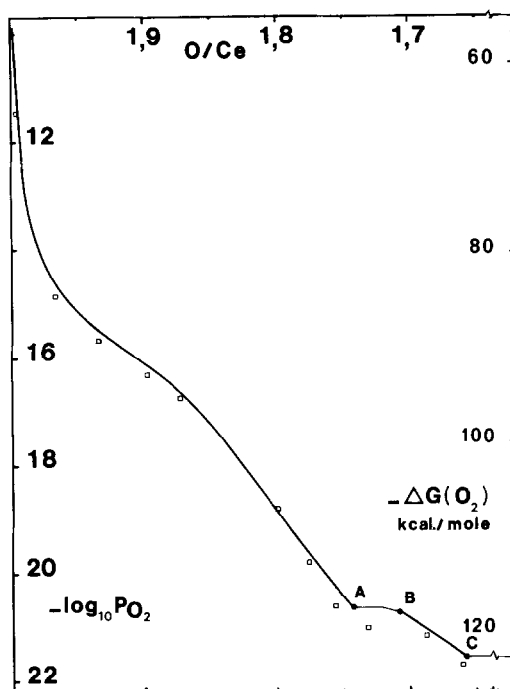


FIG. 6. $-\log_{10} p_{O_2}$ (atm), $-\Delta G(O_2)$ kcal mole⁻¹ en fonction de O/Ce à 971°C. —: nos résultats; □: résultats de Bevan et Kordis (4).

réduction à 1023°C d'un oxyde de la phase type fluorine par le mélange gazeux tel que:

$$\log_{10} p_{O_2} = -19.458$$

conduit à un oxyde de composition O/Ce = 1.7146. Le même mélange gazeux est capable d'oxyder un oxyde de la phase type C jusqu'à la composition O/Ce = 1.7109. Si de plus, ce dernier oxyde est oxydé par un mélange gazeux tel que:

$$\log_{10} p_{O_2} = -19.454$$

on obtient un oxyde de composition O/Ce = 1.7133. L'oxyde ainsi préparé ne réagit pas si on lui impose des pressions partielles d'oxygène comprises entre $10^{-19.458}$ et $10^{-19.446}$ atm mais, au contraire si nous passons de $10^{-19.446}$ à $10^{-19.438}$, il s'oxyde irréversiblement en direction du point A.

L'ensemble de ces résultats nous a suggéré l'existence d'une discontinuité de pression

TABLEAU IV
COMPOSITIONS DES LIMITES DE PHASE ET
PRESSION D'OXYGÈNE EN ÉQUILIBRE AVEC LES
MÉLANGES BIPHASÉS

$T = 1080^{\circ}\text{C}$	
$-18.334 < \log_{10} P_{LAB} < -18.304$ (méthode II)	
$1.7290 < (\text{O/Ce})_A < 1.7302$	
$1.7016 < (\text{O/Ce})_B < 1.7038$	
$-19.166 < \log_{10} P_{LC} < -19.146$ (méthode I)	
$1.6505 < (\text{O/Ce})_C < 1.6515$	
$T = 1023^{\circ}\text{C}$	
$-19.438 < \log_{10} P_{LA} < -19.420$ (méthode I)	
$1.7376 < (\text{O/Ce})_A < 1.7382$	
$-19.470 < \log_{10} P_{LB} < -19.458$ (méthode I)	
$1.7085 < (\text{O/Ce})_B < 1.7097$	
$-20.432 < \log_{10} P_{LC} < -20.376$ (méthode II)	
$1.6506 < (\text{O/Ce})_C < 1.6536$	
$T = 971^{\circ}\text{C}$	
$-20.616 < \log_{10} P_{LA} < -20.594$ (méthode I)	
$1.7428 < (\text{O/Ce})_A < 1.7437$	
$-20.682 < \log_{10} P_{LB} < -20.672$ (méthode II)	
$1.7082 < (\text{O/Ce})_B < 1.7088$	
$-21.63 < \log_{10} P_{LC} < -21.48$ (méthode II)	
$1.6540 < (\text{O/Ce})_C < 1.6620$	

partielle d'oxygène située au point *D*, Fig. 5 correspondant à l'oxyde Ce_7O_{12} pour lequel $\text{O/Ce} = 1.7143$, l'amplitude de cette discontinuité étant de l'ordre de:

$$\Delta \log_{10} p_{\text{O}_2} = 0.035.$$

Cette discontinuité est très faible. A l'intérieur de cet intervalle l'écart entre deux mélanges gazeux est de l'ordre de la variation de pression partielle d'oxygène provoquée par les fluctuations de température que nous estimons à $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$. Nous n'avons donc pas étudié plus en détail ce domaine à 1023°C .

Les phénomènes sont plus nets à 971°C . En effet:

$$-20.616 < \log_{10} P_{LA} < -20.594$$

alors que:

$$-20.682 < \log_{10} P_{LB} < -20.672$$

soit un intervalle $\Delta \log_{10} p_{\text{O}_2} = 0.072$.

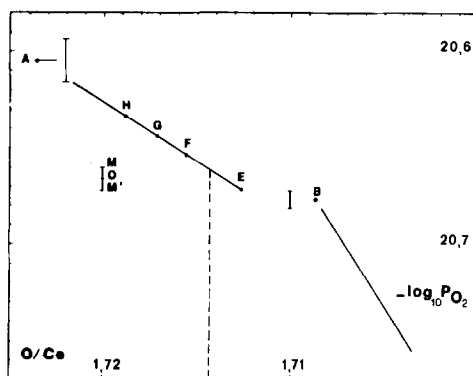


Fig. 7. $-\log_{10} p_{\text{O}_2}$ (atm) en fonction de O/Ce à 971°C pour l'oxyde $\text{Ce}_7\text{O}_{12\pm x}$ (*MOM'*: fluctuation de $\log_{10} p_{\text{O}_2}$ provoquée par une fluctuation de température de $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$).

Nous avons envoyé différents mélanges gazeux compris dans cet intervalle. Les résultats sont présentés Fig. 7 et Tableau V. On observera que les quatre points obtenus sont alignés sur une droite. De plus, l'oxyde correspondant au point *F* a été obtenu par réduction de la phase CeO_{2-x} , tandis que les autres ont été obtenus par oxydation.

Les mesures sont souvent difficiles par les fluctuations inévitables de température, de plus, pour $\text{O/Ce} \approx 1.714$, une variation de $\log_{10} p_{\text{O}_2}$ égale à 0.01 provoque une variation de composition $\Delta(\text{O/Ce})$ égale à 0.0016, tandis que dans la phase type C cette variation $\Delta(\text{O/Ce})$ devient 0.0007, et n'est plus que $\Delta(\text{O/Ce}) = 0.0004$ dans la phase type fluorine.

Nos résultats à 971°C , joints à ceux que nous avons obtenus à 1023°C nous semblent cependant suffisants pour conclure que nous sommes en présence d'un oxyde non-stoéchiométrique.

TABLEAU V
ÉTUDE DE LA PHASE Ce_7O_{12} À 971°C

$-\log_{10} p_{\text{O}_2}$	O/Ce	$-\Delta G(\text{O}_2)$ kcal mole ⁻¹
20.634	1.7188	117.46
20.644	1.7171	117.52
20.654	1.7156	117.57
20.672	1.7126	117.67

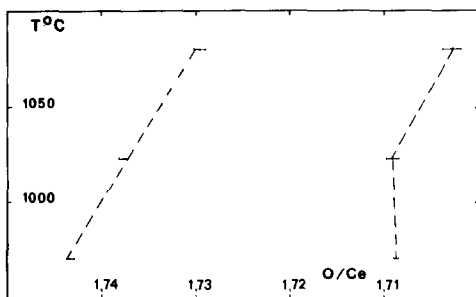


FIG. 8. Frontières du domaine biphasé phase C-phase type fluorine en fonction de la température.

métrique de formule $\text{Ce}_7\text{O}_{12\pm x}$, pour lequel à 971°C ,

$$1,7120 < \text{O/Ce} < 1,7215.$$

Nous remarquons que la valeur de la différence:

$$\log_{10} P_{LA} - \log_{10} P_{LB}$$

diminue fortement quand on passe de 971°C à 1023°C . Nous en concluons que l'oxyde $\text{Ce}_7\text{O}_{12\pm x}$ subit une décomposition péritectoïde en phase type C et phase type fluorine entre 1023 et 1080°C . Une telle décomposition doit se répercuter sur la position des frontières (19): on prévoit que les courbes représentant dans le diagramme T, x , les limites de phase présentent pour la température péritectoïde, un point anguleux saillant. Ce phénomène n'apparaît pas pour la frontière inférieure de la phase type fluorine, Fig. 8 qui semble rectiligne. Il se manifeste par contre pour la frontière supérieure de la phase type C la limite à 1080°C est nettement moins riche en oxygène que la limite à 1023°C , Fig. 8.

Nous avons suivi à la thermobalance la réduction des oxydes de la phase type C à 1080°C par un courant d'hydrogène contenant 100 v.p.m. d'oxygène. L'oxyde ainsi préparé a pour composition:

$$\text{O/Ce} = 1,5043.$$

Cette composition ne coïncide pas exactement avec la composition stoechiométrique du sesquioxyde, c'est-à-dire $\text{CeO}_{1,5000}$ alors que la pression partielle d'oxygène du mélange

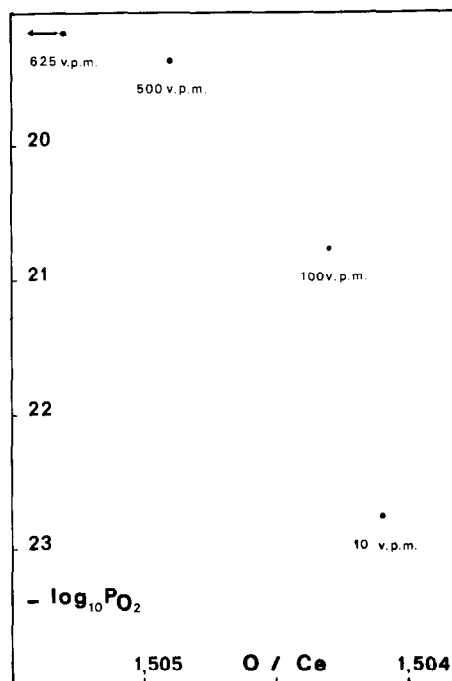


FIG. 9. $-\log_{10} p_{\text{O}_2}$ en fonction de O/Ce pour l'oxyde $\text{Ce}_2\text{O}_{3+x}$ à 1080°C . La teneur en oxygène du mélange oxygène-hydrogène est indiquée sous chaque point.

gazeux envoyé est bien inférieure à la pression d'oxygène en équilibre avec le mélange Ce_2O_3 -phase type C.

Trois explications peuvent être proposées:

(a) erreur dans la détermination de la composition due à un mauvais fonctionnement de la thermobalance. Nous pensons qu'une erreur de ce genre ne s'est pas produite, en effet:

la réduction dans l'hydrogène pur d'une plaquette frittée d'oxyde de cérium a abouti à la composition $\text{O/Ce} = 1,5020$;

à 1023°C , la réduction des oxydes de la phase type C par un courant d'hydrogène contenant 100 v.p.m. d'oxygène aboutit à la composition $\text{O/Ce} = 1,5025$.

(b) ralentissement de la cinétique de la réduction lorsque le rapport O/Ce tend vers 1,5.

Nous pensons que ce phénomène ne peut expliquer l'écart en question; la Fig. 9 montre que lorsqu'on passe de 100 à 500 v.p.m. par

exemple l'échantillon s'oxyde légèrement alors même que le mélange à 500 v.p.m. ne peut oxyder l'échantillon en oxyde "type C."

(c) Nous interprétons ce phénomène en admettant que l'oxyde Ce_2O_3 à $1080^\circ C$ présente de légers écarts à la composition stoechiométrique. La Fig. 9 montre qu'à cette température, les écarts pourraient s'étendre jusqu'à $O/Ce = 1.5053$.

Cependant, les variations de poids sont si faibles, $150 \mu g$ au total, et le pouvoir tampon des mélanges gazeux si mauvais que nous ne proposons pas d'isothermes $\log_{10} p_{O_2}$ (O/Ce).

3.2. Discussion

3.2.1. *Composition.* A l'intérieur d'un domaine monophasé nous déterminons la masse de l'oxyde à $\pm 15 \mu g$ près. Compte-tenu de la masse de notre échantillon de CeO_2 , 1.5 g environ, la composition O/Ce est déterminée à ± 0.0001 près.

3.2.2. *Température.* La température du four fluctue à $\pm 0.5^\circ C$ près. La température de l'échantillon est connue grâce à la mesure de la différence de température entre deux thermocouples. Nous admettons en conséquence que la température de l'échantillon est définie à $\pm 2^\circ C$ près.

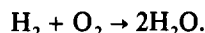
3.2.3. *Mélanges gazeux.* Chaque pompe Wösthoff définit le rapport de mélange de deux gaz à 0.2% près. Un bâti de trois pompes Wösthoff montées en série délivrera donc des mélanges gazeux dont la composition sera entachée d'une incertitude relative égale à 6×10^{-3} .

Le calcul ci-dessous montre comment ces diverses incertitudes se répercutent sur $\Delta G(O_2)$ à $1080^\circ C$, pour le mélange contenant 1% d'oxygène et 99% d'hydrogène (Repère secondaire).

Nous calculons $\Delta G(O_2)$ grâce à la relation:

$$\begin{aligned} \Delta G(O_2) &= RT \ln p_{O_2} \\ &= 2 RT \ln \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} + \Delta G_{1353}^0. \end{aligned}$$

ΔG_{1353}^0 étant la variation d'enthalpie libre standard pour la réaction:



Les tables d'Elliott et Gleiser (20) donnent ΔG^0 à ± 40 cal près.

(a) une incertitude sur la température de $+2^\circ C$ provoque une incertitude sur ΔG^0 de: $+54$ cal.

(b) dans les mêmes conditions, le facteur:

$$2 RT \ln \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} \text{ varie de } -31 \text{ cal.}$$

(c) le rapport p_{H_2O}/p_{H_2} est entaché d'une incertitude relative égale à $\pm 6 \times 10^{-3}$, qui donne naissance à une contribution supplémentaire de: ± 32 cal.

L'incertitude absolue entachant $\Delta G(O_2)$ sera donc ici:

$$40 + 54 - 31 + 32 = \pm 95 \text{ cal.}$$

De même:

$$\log_{10} p_{O_2} = 2 \log_{10} \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} + \frac{\Delta G_T^0}{4.575 T}.$$

Une fluctuation de $\pm 0.5^\circ C$ provoquera une fluctuation de $\log_{10} p_{O_2}$ égale à: ± 0.007 tandis que l'incertitude due aux pompes Wösthoff fait apparaître une incertitude sur $\log_{10} p_{O_2}$ égale à ± 0.005 .

Les Tableaux I et II montrent que la composition de l'oxyde en équilibre avec le mélange O_2 1%– H_2 99% varie de 145×10^{-4} quand T passe de 1080 à $1023^\circ C$, soit 2.5×10^{-4} par degré. On voit que la précision n'est pas limitée par les performances de la thermobalance.

4. Conclusions

Les Figs. 2, 5, 6 montrent que dans les domaines monophasés nos mesures sont en bon accord avec celles de Bevan et Kordis (4). Comme ces auteurs, nous avons mis en évidence la phase "type C," et comme eux nous avons montré que la largeur de son domaine d'existence diminue quand la température diminue.

Nous avons de plus montré que la frontière de la phase type fluorine se déplace vers les compositions pauvres en oxygène quand la température augmente; si la frontière supérieure de la phase type C reste fixée à 1.7028 au dessus de 1080°C, on calcule que la largeur du domaine biphasé, phase type fluorine phase type C, s'annule aux environs de 1300°C. Blumenthal et Panlener (10) en effet n'ont pas observé de domaine biphasé à cet endroit aux températures supérieures à 1300°C.

Nous avons mis en évidence directement le composé $\text{Ce}_7\text{O}_{12\pm x}$. Bevan et Kordis n'ont pas observé directement ce composé mais ont déduit son existence de l'examen de leur réseau de droites $\Delta G(\text{O}_2)(T)$ pour diverses compositions O/Ce. Ils admettent que ce composé disparaît à 1023°C, on notera cependant que Bevan, Hyde, et Eyring (21) fixent à 1055°C la température de décomposition de Pr_7O_{12} .

Nos résultats sont également en bon accord avec ceux qu'Iwasaki et Katsura (9) ont obtenus pour les oxydes du type fluorine à 1100°C. L'accord est beaucoup moins satisfaisant à 1000°C. Nous pensons que le désaccord est dû à l'emploi, par ces auteurs, des mélanges $\text{CO}_2\text{-H}_2$ qui, sans doute, ne sont pas en équilibre avec les oxydes CeO_{2-x} à cette température.

Enfin l'examen attentif de nos isothermes $\Delta G(\text{O}_2)(\text{O}/\text{Ce})$ ne semble pas conforter la thèse de Sørensen qui dans une publication récente (22) présente des indications de l'existence, dans le domaine de CeO_{2-x} , de toute une série de phases discrètes séparées par des domaines à deux phases.

II. Interpretation de $\Delta H(\text{O}_2)$ et $\Delta G(\text{O}_2)$ à l'Aide d'un Modèle de Thermodynamique Statistique

1. Introduction

Notre objectif est d'essayer d'interpréter nos mesures directes de $\Delta H(\text{O}_2)$ à 1353°K (23) et de $\Delta G(\text{O}_2)(\text{O}/\text{Ce})$ à 1353, 1296, et 1244°K au moyen d'un modèle de thermodynamique statistique simple.

Le formalisme adopté étant très proche de celui de travaux antérieurs (24-27) nous nous dispenserons de développer le détail des calculs et ne présenterons que les caractéristiques essentielles du modèle.

2. Nature des défauts

Afin de rendre compte des écarts à la stoechiométrie que présente l'oxyde CeO_{2-x} deux types de défauts ponctuels sont proposés dans la littérature:

les interstitiels de cérium,
les lacunes d'oxygène.

Dès 1964, Greener, Wimmer, et Hirthe (28) ont montré qu'on pouvait rendre compte de leurs mesures de conductivité électrique de l'oxyde très proche de la stoechiométrie en admettant l'existence, soit de cations interstitiels $\text{Ce}_i^{\bullet\bullet}$, soit de bilacunes d'oxygène V_o , $V_o^{\bullet\bullet}$ dans la notation de Kröger et Vink (29) que nous adopterons systématiquement par la suite.

Blumenthal et Laubach (30) ont repris ces mesures en s'écartant davantage de la composition CeO_2 . Ils admettent l'existence de deux types de lacune V_o et V_o^{\bullet} , l'énergie de deuxième ionisation d'une lacune est prise égale à 0.8 eV.

Cette dernière valeur est également adoptée par Kevane (31) qui a appliqué la loi d'action des masses aux équilibres résultant de l'apparition de lacunes d'oxygène dans leurs trois états d'ionisation, $V^{\bullet\bullet}$, V^{\bullet} , V^x .

Kofstad et Hed (32) au contraire ont tenté d'interpréter les isothermes $\log_{10} p_{\text{O}_2}(\text{O}/\text{Ce})$ de Bevan et Kordis (4) en faisant appel à des interstitiels Ce_i^{\bullet} et $\text{Ce}_i^{\bullet\bullet}$ et à un processus de blocage. Ces auteurs admettent cependant que leur modèle est difficilement compatible avec la variation en $p_{\text{O}_2}^{-1/5}$ de la conductivité électrique obtenue par Greener *et al.* Il est en effet nécessaire de faire appel à des interstitiels $\text{Ce}_i^{\bullet\bullet}$ et Ce_i^{\bullet} comme l'ont fait Blumenthal, Lee, et Panlener (33) si l'on désire interpréter les variations de la conductivité électrique en fonction de p_{O_2} en termes de cérium interstitiels.

Atlas (34) a formulé un modèle de thermodynamique statistique tenant compte des interactions entre lacunes d'une part, entre cations réduits d'autre part. Dans ce modèle, une lacune d'oxygène bloque une zone sphérique dont elle occupe le centre, le volume de la sphère diminuant quand on s'écarte de la stoechiométrie. Ce modèle prévoit bien que le rapport O/Ce doit tendre vers une limite lorsque p_{O_2} diminue indéfiniment; cependant la forme sigmoïde caractéristique de la courbe $\Delta G(O_2)(O/Ce)$ n'apparaît pas.

On rencontre une situation similaire avec le modèle récent de Manes et Manes-Pozzi (51) qui s'inspire d'ailleurs de celui d'Atlas.

Steele et Floyd (35) ont montré par leurs mesures du coefficient d'auto-diffusion de l'oxygène dans CeO_{2-x} que les lacunes d'oxy-

gène sont responsables du processus de diffusion dans l'oxyde.

Enfin, les expériences de Ban et Nowich (36) ont considérablement contribué à éclaircir la question. Ces auteurs ont mesuré l'épaisseur, orientée 111, d'un monocristal d'oxyde réduit à la composition $CeO_{1.81}$. Comparant leurs résultats avec leurs propres mesures du paramètre cristallin ils ont conclu que les lacunes d'oxygène sont responsables d'au moins 97% de l'écart à la stoechiométrie.

Ces conclusions sont entièrement confirmées par les travaux récents de diffraction de RX et de neutron de Faber, Seitz, et Mueller (37).

L'examen de notre propre isotherme à 1353°K, Fig. 10, où nous avons porté $\log x$ en fonction de $\log p_{O_2}$, révèle une région AB telle que $(\partial \log x / \partial \log p_{O_2})_T = -\frac{1}{4}$, signalant l'existence de lacunes d'oxygène une fois ionisées, V^{\cdot} . Afin de rendre compte de la partie BC, de pente plus forte, nous admettons l'existence de lacunes neutres, V^x . Ces lacunes neutres ont d'ailleurs été signalées par Land (38).

Nous admettons donc que les défauts responsables de la non-stoechiométrie de l'oxyde de cérium sont des lacunes d'oxygène dans leurs trois états d'ionisation, $V^{\cdot\cdot}$, V^{\cdot} , V^x , ces dernières lacunes pouvant s'associer en bilacunes $(VV)^x$. Ce choix comporte une part d'arbitraire, mais c'est évidemment le propre de tout modèle.

3. Présentation du modèle

Lorsqu'on a affaire à de grands écarts à la stoechiométrie, comme c'est le cas ici, il est naturel de penser que les défauts interagissent.

Cependant l'étude précédente nous a montré qu'il existe au moins quatre types de défauts dans l'oxyde CeO_{2-x} . Nous serions alors amenés à introduire dix paramètres énergétiques ajustables d'interaction entre défauts, ce qui ôterait beaucoup de sa crédibilité au modèle.

Nous avons donc élaboré un modèle sans interaction, dans lequel on tient compte des interactions éventuelles dans le formalisme de Kröger (39). Ce formalisme consiste à traiter

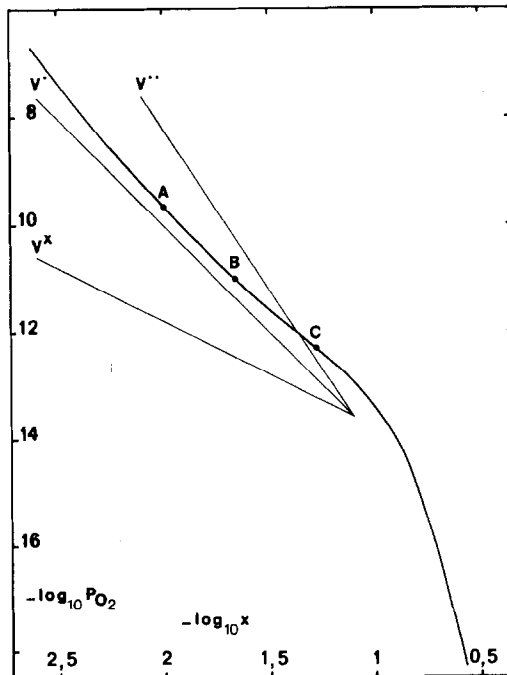
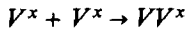


FIG. 10. $\log_{10} p_{O_2}$ (atm) en fonction de $\log_{10} x$ à 1080°C. La pente de la droite V^{\cdot} par exemple est celle qu'on peut calculer à l'aide de la loi d'action des masses pour la courbe $\log_{10} p_{O_2} - \log_{10} x$ en supposant que le défaut V^{\cdot} existe seul.

deux individus, par exemple V^x , en interaction mutuelle comme un nouvel individu,



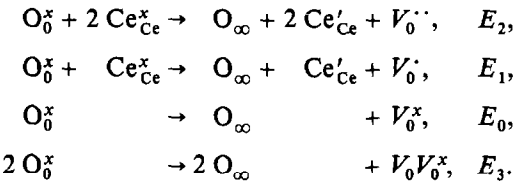
l'énergie d'interaction étant égale à :

$$H_I = H_{VV^x} - 2 H_{V^x}$$

Nous admettons qu'en raison des interactions répulsives entre lacunes, les sites normaux premiers et deuxièmes voisins d'une lacune sont bloqués. Les sites troisièmes voisins, direction 111, peuvent devenir lacunaires; une bilacune apparaît alors et son énergie de création est telle que H_I soit positif.

Nous prenons comme état standard le cristal parfait stoechiométrique avec N sites cérium et $2N$ sites d'oxygène. Le zéro des énergies correspond aux atomes Ce et O dispersés à l'infini, au repos dans leur plus bas niveau d'énergie.

Les réactions de formation des défauts s'écrivent:



Les O_∞ désignent des atomes d'oxygène dispersés à l'infini; tous les Ce et tous les O sont au repos dans leur plus bas niveau d'énergie. Les E_i sont positifs; ce sont les quantités d'énergie nécessaires pour créer les défauts à volume constant: on admet qu'ils sont indépendants de la température et de la composition.

Les nombre des défauts sont respectivement N_2, N_1, N_0, N_3 et on pose:

$$\begin{aligned} \theta_2 = N_2/2N; \quad \theta_1 = N_1/2N; \quad \theta_0 = N_0/2N; \\ \theta_3 = N_3/2N. \end{aligned}$$

Adoptons pour variables indépendantes T , la température, V , le volume, λ_0 , l'activité absolue de l'oxygène et N . La fonction utile est alors la semigrande fonction de partition des défauts \mathcal{E} qui contient:

1. E l'énergie supplémentaire du cristal, par rapport au cristal parfait stoechiométrique, à N_i donné ($N_i = N_2, N_1, N_0, N_3$).

2. les fonctions de partition de vibration et électronique des individus Ce^{3+} , Ce^{4+} , et O_0^x soit respectivement $q_{M'}$, q_M , et q_0 ainsi que les fonctions de partition totale de n électrons piégés dans une lacune soit $(q_{el})_n$ où $n = 1, 2$ et 4.

3. Ω le nombre de configurations distinctes du système à N_i et N donnés, de même valeur de E .

Dans le cadre d'un modèle sans interaction on peut écrire:

$$E = N_2 E_2 + N_1 E_1 + N_0 E_0 + N_3 E_3$$

Pour calculer Ω nous admettons que les différents défauts sont répartis au hasard sur les sites qui leurs sont accessibles. Cette hypothèse est justifiée dans le cadre d'un modèle sans interaction. Nous admettons de plus, et c'est une des hypothèses constitutives du modèle, que la distribution des cations réduits est entièrement indépendante de celle des lacunes.

Nous appliquons la méthode de calcul approché qui consiste à introduire, à partir du cristal parfait, tout d'abord les N_3 bilacunes, puis les $(N_0 + N_1 + N_2)$ monolacunes. Ω ainsi approché se met alors sous la forme d'un produit de 3 facteurs:

$$\begin{aligned} \Omega = & \frac{\alpha^{N_3} (2N/\alpha)! 4^{N_3}}{((2N/\alpha) - N_3)! N_3!} \\ & \times \frac{[(2N - \alpha N_3)/\beta]! (\beta)^{N_0 + N_1 + N_2}}{\left\{ \frac{((2N - \alpha N_3/\beta) - N_0 - N_1 - N_2)!}{! N_0! N_1! N_2!} \right\}} \\ & \times \frac{N!}{[N - (2N_2 + N_1)]! \times (2N_2 + N_1)!} \quad (1) \end{aligned}$$

Dans cette expression:

$$\beta = 1 + \delta; \quad \alpha = 2\beta,$$

où δ est le nombre de sites d'oxygène bloqués par monolacune. Le premier facteur est relatif aux bilacunes, le second aux monolacunes, le

dernier aux cérium réduits. Dans le cas où on introduit d'abord les monolacunes, l'expression de Ω change. Cependant des calculs préliminaires nous ont montré que l'effet de cette modification sur les prévisions de $\Delta G(O_2)(O/Ce)$ et $\Delta H(O_2)(O/Ce)$ est faible. $\Delta H(O_2)$ varie au maximum de 3 kcal mole⁻¹, $\Delta G(O_2)$ varie de moins de 2 kcal mole⁻¹. Nous adopterons donc l'expression ci-dessus de Ω .

Les valeurs de N_2 , N_1 , N_0 , et N_3 à l'équilibre sont obtenues par la condition de maximisation bien connue:

$$\left(\frac{\partial \ln \mathcal{E}}{\partial N_i} \right)_{TV\lambda_0 N_j} = 0, \quad i = 0, 1, 2, 3$$

On obtient ainsi 4 équations qui permettent de calculer les θ_i en fonction de T et λ_0 à condition que les énergies de formation des défauts et les fonctions de partition précédentes q_i soient connues.

On en déduit: O/Ce , $\Delta G(O_2)$, et $\Delta H(O_2)$ au moyen des relations suivantes:

$$1. O/Ce = 2 - x = 2 - 2(\theta_0 + \theta_1 + \theta_2 + 2\theta_3),$$

$$2. RT \ln p_{O_2} = \Delta G(O_2) = 2 RT \ln \lambda_0 + RT \ln kTQ + D_{O_2}$$

où D_{O_2} est l'énergie de dissociation de la molécule O_2 à 0°K et $R \ln kTQ$ la fonction énergie libre relative à 0°K. Nous adoptons pour D_{O_2} la valeur 117,960 cal mole⁻¹ de Brix et Herzberg (40) et les valeurs de Stull et Sinke (41) pour kTQ .

$$3. \Delta H(O_2) = \Delta U(O_2) + P\Delta V(O_2).$$

Cette relation à l'avantage de ne faire intervenir que des différenciations à volume constant. En procédant comme dans une étude précédente on obtient (26):

$$\Delta H(O_2) = 2R \left(\frac{\partial \ln \lambda_0}{\partial (1/T)} \right)_{Vx} + T \frac{\alpha}{\chi} \left(\frac{\partial V}{\partial n_{O_2}} \right)_{TPn_{Ce}} - \Delta H^0(O_2).$$

$\Delta H^0(O_2)$ est l'enthalpie standard d'une mole d'oxygène à la température T , $\alpha = (1/V)(\partial V/\partial T)_{PN}$, $\chi = -(1/V)(\partial V/\partial P)_{TN}$.

Pour calculer le 2ème terme de l'expression précédente de $\Delta H(O_2)$ nous faisons l'hypothèse que sa valeur est indépendante de la composition.

La littérature fournit pour l'oxyde CeO_2 :

$$\alpha = 25.5 \cdot 10^{-6} + 16.5 \cdot 10^{-9} t \text{ K}^{-1} \quad (42)$$

$$1/\chi = 1.72 \cdot 10^{+6} - 620 t \text{ atm} \quad (42)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n_{O_2}} \right)_{TPn_{Ce}} = -12.9 \cdot 10^{-3} \text{ litre mole}^{-1} \quad (18)$$

à 1353°K on trouve:

$$T \frac{\alpha}{\chi} \left(\frac{\partial V}{\partial n_{O_2}} \right)_{TPn_{Ce}} = -19 \text{ kcal mole}^{-1}.$$

En raison des incertitudes sur α , χ , et $(\partial V/\partial n_{O_2})_{TPn_{Ce}}$, ce terme est sans doute connu à $\pm 20\%$ près.

4. Résultats et discussion

Pour exploiter ce modèle, il est nécessaire de connaître les énergies de formation des défauts E_i ainsi que les fonctions de partition q_i . En l'absence de mesures physicochimiques permettant de déterminer directement ces grandeurs, nous avons choisi leur valeur de manière à obtenir un bon accord entre les mesures expérimentales de $\Delta G(O_2)$ et $\Delta H(O_2)$ et les prévisions théoriques.

Nous avons tout d'abord considéré qu'une lacune ne bloque aucun site normal d'oxygène. Dans ces conditions $\beta = 1$, Eq. (1). Nous avons obtenu la variation de $\Delta G(O_2)(O/Ce)_{1353}$ représentée par la courbe I, Fig. 11. On voit que, pour $\log p_{O_2} = -13.4$ par exemple, l'écart à la stoechiométrie prévu par le modèle est plus du double de la valeur expérimentale. Aucun jeu de E_i , q_i ne permet d'améliorer ces résultats. Nous avons donc admis que chaque lacune bloque les six sites d'oxygène normaux premiers voisins, chaque site normal n'étant alors bloqué que par une seule lacune. Dans ces conditions, $\beta = 7$, Eq. (1). Nous avons obtenu la variation de $\Delta G(O_2)(O/Ce)_{1353}$ représentée par la courbe II, Fig. 11. On voit que lorsque la composition tend vers 1.7143 (Ce_7O_{12}), $\log_{10} p_{O_2}$ augmente

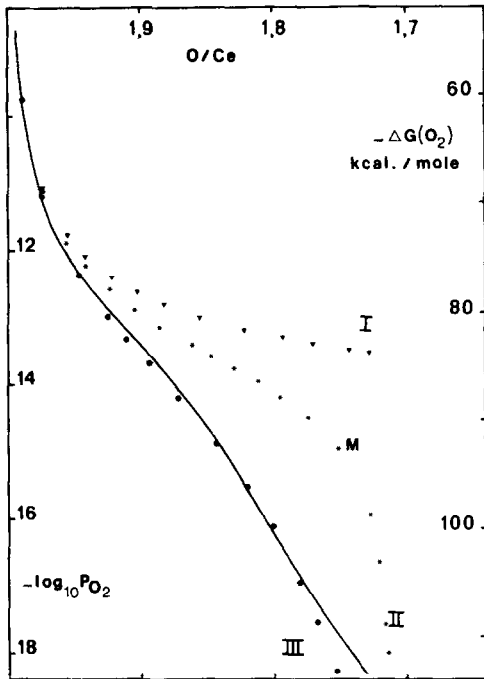


FIG. 11. Comparaison des prévisions de notre modèle pour $\Delta G(\text{O}_2)$ avec nos résultats expérimentaux à 1080°C . —: Résultats expérimentaux. Notre modèle: ∇ : Courbe I, $\beta = 1$; $*$: Courbe II, $\beta = 7$; \bullet : Courbe III, $\beta = \beta(x)$.

indéfiniment. On voit également que l'application d'un processus de blocage permet de réduire considérablement les écarts à la stoechiométrie prévus pour une valeur donnée de $\Delta G(\text{O}_2)$. Cependant la Fig. 11 montre que, pour un point tel que *M*, le blocage n'est pas assez énergique. Là encore, aucun jeu de E_p , q_i ne permet d'améliorer ces résultats. Nous avons donc admis qu'une lacune d'oxygène bloque, outre les six sites normaux premiers voisins les douze sites normaux seconds voisins. L'examen d'un réseau type fluorine montre alors que, si pour $x = 0$, $\beta = 19$, pour $x = \frac{2}{3}$, $\beta = 7$; car on peut considérer que dans l'oxyde Ce_2O_{12} chaque site est bloqué simultanément par trois lacunes. β devient donc une fonction de x . Pour calculer $\beta(x)$ nous avons utilisé une méthode simple et élégante due à G. Boureau. Les calculs étant assez longs nous nous bornerons à renvoyer le lecteur intéressé

par cette méthode à un article où ils sont exposés en détails (27).

Nous avons ainsi obtenu la variation $\Delta G(\text{O}_2)(\text{O/Ce})_{1353}$ représentée par la courbe III, Fig. 11. On voit que l'accord réalisé entre les prévisions du modèle et les résultats expérimentaux est excellent dans tout le domaine sauf près de la frontière.

Les Figs. 12 et 13 comparent les prévisions du modèle aux résultats expérimentaux aux températures de 1296 et 1244°K . On voit que là encore, l'accord est satisfaisant.

Sur la Fig. 14, nous avons comparé les valeurs de $\Delta H(\text{O}_2)(\text{O/Ce})_{1353}$ à nos résultats expérimentaux. Les prévisions du modèle ne s'écartent jamais de plus de 4 kcal mole^{-1} des valeurs expérimentales. Cependant, la forme caractéristique de la courbe expérimentale avec son minimum et son maximum, n'est pas reproduite. On observera que les divers blocages adoptés conduisent à des prévisions de $\Delta H(\text{O}_2)$ très voisines.

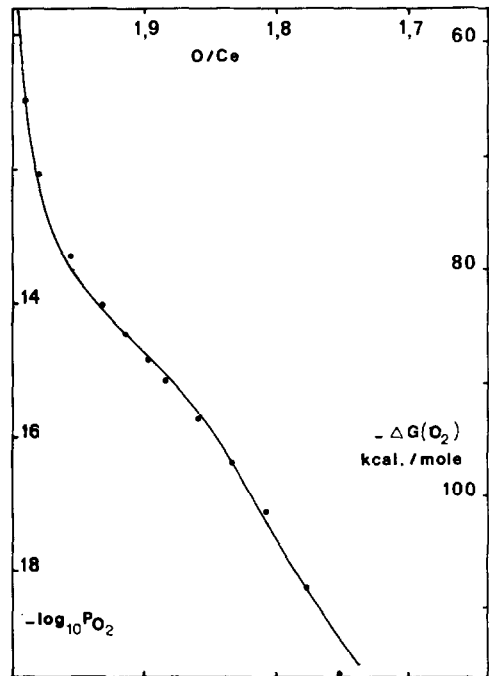


FIG. 12. Comparaison des prévisions de notre modèle pour $\Delta G(\text{O}_2)$ avec nos résultats expérimentaux à 1023°C . —: Résultats expérimentaux; \bullet : notre modèle.

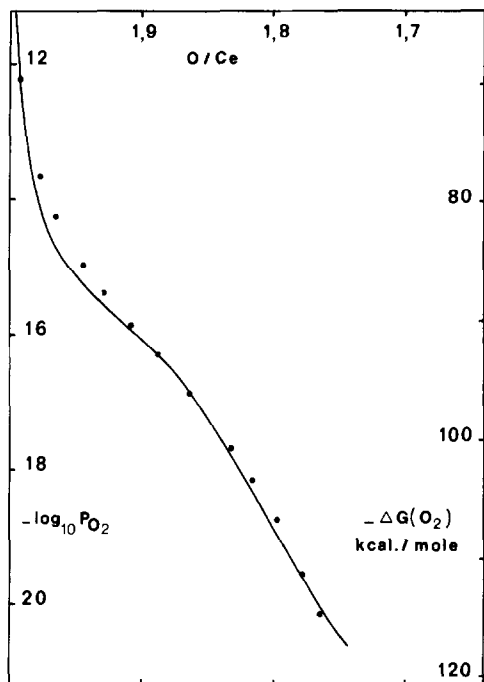


FIG. 13. Comparaison des prévisions de notre modèle pour $\Delta G(\text{O}_2)$ avec nos résultats expérimentaux à 971°C . —: Résultats expérimentaux; ●: notre modèle.

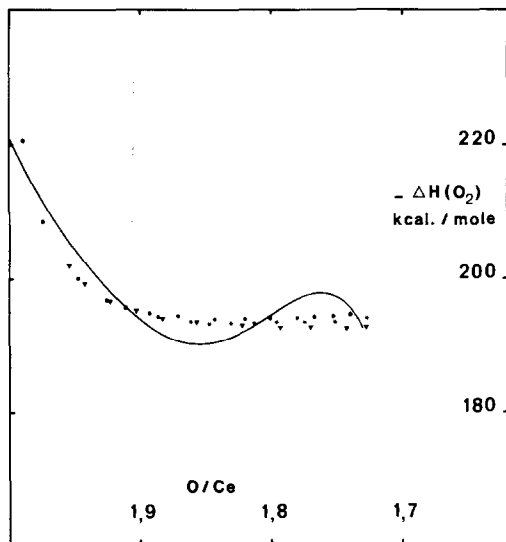


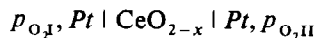
FIG. 14. Comparaison des prévisions de notre modèle pour $\Delta H(\text{O}_2)$ avec nos résultats expérimentaux. —: Résultats expérimentaux (23). Notre modèle: ▼: $\beta = 1$; * : $\beta = 7$; ●: $\beta = \beta(x)$.

Outre nos valeurs expérimentales de $\Delta H(\text{O}_2)$ et $\Delta G(\text{O}_2)$, nous avons tenté d'expliquer les variations de la conductivité électrique σ en fonction de la température T et de la pression d'oxygène p_{O_2} en utilisant notre modèle.

Les résultats expérimentaux pris en considération sont ceux de Blumenthal, Lee, et Panlener (33); ces résultats sont en effet les plus complets en ce qui concerne l'étendue des pressions partielles d'oxygène étudiées.

Afin de comparer les prévisions du modèle et les résultats expérimentaux il est en principe nécessaire de connaître la nature des porteurs de charge et leurs mobilités.

En ce qui concerne la nature des porteurs, le problème est simplifié par les résultats de Van Handel (43). Cet auteur a en effet montré par des mesures de f.e.m. des piles:



que le nombre de transport ionique t_i pour l'oxyde de cérium à 1000°C et pour: $-17 < \log_{10} p_{\text{O}_2} < -2$ est compris entre 0.10 et 0.05.

Cet auteur montre de plus que la conductivité électronique σ_{e1} de l'oxyde chauffé dans l'air passe par un minimum pour $\bar{T} \approx 800^\circ\text{C}$ lorsque la température croît de 600 à 1000°C . Aux pressions d'oxygène inférieures, la température pour laquelle le minimum apparaît est encore plus basse.

Or, on sait que pour un tel minimum, la conductivité par électrons: $\sigma_e \propto p_{\text{O}_2}^{-1/n}$ qui augmente quand la pression p_{O_2} diminue est égale à la conductivité par trous: $\sigma_e \propto p_{\text{O}_2}^{+1/n'}$ qui diminue quand p_{O_2} diminue.

Nous admettons en conséquence que dans le domaine de température et de pression d'oxygène qui nous intéresse les porteurs de charge dans l'oxyde de cérium sont des électrons.

A notre connaissance, il n'existe pas de mesure de la mobilité des électrons dans l'oxyde de cérium non-stoechiométrique. Blumenthal et Panlener (44) ont calculé cette mobilité à partir des mesures du rapport O/Ce en fonction de T , p_{O_2} en supposant qu'il n'existe qu'un seul type de défaut, Ce_i^{\dots} . Ces

auteurs ont trouvé que la variation de la mobilité μ des électrons avec la température dépend d'une énergie d'activation: $\Delta E = 0.15$ eV. De plus les valeurs de μ sont faibles: $\mu \approx 10^{-2}$ cm²/V s à 1100°C. En raison de l'ordre de grandeur de μ et de l'existence d'une énergie d'activation, nous admettrons que la conductivité électronique se fait par sauts des électrons de cation en cation; on sait en effet qu'une conduction par bande donnerait lieu à une mobilité cent fois plus élevée (45). En l'absence d'autres données nous admettrons que la mobilité des électrons est indépendante de la composition O/Ce.

Cette hypothèse, ainsi que l'incertitude de lecture de la Fig. 3 de l'article de Blumenthal, Lee, et Panlener (33) soit: $\delta \log_{10} \sigma = \pm 0.02$ nous amène à négliger les variations du paramètre de la maille de l'oxyde CeO_{2-x} en fonction de la température et de la composition, les variations du nombre de transport ionique entre 0.05 et 0.1, et les variations de μ en fonction de la température 1000°C et 1200°C.

Sur la Fig. 15 nous avons porté les résultats expérimentaux de Blumenthal, Lee, et Panlener (33). D'après les hypothèses qui précèdent: $\sigma = k(2\theta_2 + \theta_1)$. Dans cette expression, θ_1 et θ_2 sont fournis par notre modèle.

Le coefficient k a été ajusté de manière à ce que la valeur de σ ainsi prévue à l'aide de notre

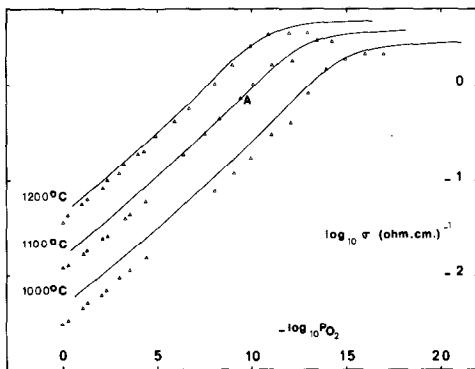


FIG. 15. $\log_{10} \sigma$ en fonction de $\log_{10} p_{\text{O}_2}$ à 1000, 1100, et 1200°C. ∇ : Résultats expérimentaux de Blumenthal, Lee, et Panlener (33). —: Prévissions de notre modèle.

modèle pour: $T = 1100^\circ\text{C}$, $\log_{10} p_{\text{O}_2} = -9.4$ soit égale à celle du point expérimental A.

On voit que les prévisions de notre modèle s'accordent de manière satisfaisante avec les résultats expérimentaux.

En effet:

pour: $-5 < \log_{10} p_{\text{O}_2} < 0$, la courbe expérimentale $\log \sigma - \log p_{\text{O}_2}$ présente à 1000, 1100, et 1200°C une pente égale à $-\frac{1}{2}$; il en est de même de notre modèle:

pour $\log_{10} p_{\text{O}_2} \approx -8$, $T = 1100^\circ\text{C}$, la courbe expérimentale présente une pente de $-\frac{1}{2}$, comme notre modèle:

enfin, en-dessous d'une certaine valeur de p_{O_2} , la valeur expérimentale de σ est constante. Dans cette zone, notre modèle fournit des valeurs de σ qui augmentent de plus en plus lentement avec $-\log_{10} p_{\text{O}_2}$; Ce léger désaccord peut éventuellement s'expliquer par une diminution de 25% de la mobilité des électrons pour ces pressions partielles d'oxygène.

Pour obtenir les résultats ci-dessus, nous avons utilisé le jeu des paramètres suivants:

$$E_2 = 186.5 \text{ kcal mole}^{-1},$$

$$E_0 = 138.5 \text{ kcal mole}^{-1},$$

$$E_1 = 168.5 \text{ kcal mole}^{-1},$$

$$E_3 = 299 \text{ kcal mole}^{-1},$$

$$\log_{10} \left(\frac{q_{M'}}{q_M} \right)^2 - \log_{10} q_0 = 3.3 - 3 \log_{10} \frac{T}{1353},$$

$$\log_{10} \frac{q_{M'}}{q_M} (q_{e1})_1 - \log_{10} q_0 = 2.6 - 3 \log_{10} \frac{T}{1353},$$

$$\log_{10} (q_{e1})_2 - \log_{10} q_0 = -0.9 - 3 \log_{10} \frac{T}{1353},$$

$$\frac{1}{2} \log_{10} (q_{e1})_4 - \log_{10} q_0 = 1.1 - 3 \log_{10} \frac{T}{1353}.$$

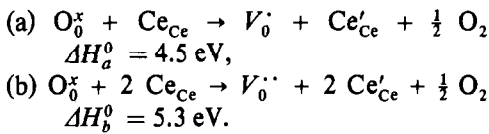
Dans ces expressions, les énergies sont données à ± 2 kcal mole⁻¹ près, tandis que les constantes sont données à ± 0.2 près.

Afin de comparer nos valeurs de E_i aux résultats de Blumenthal et Laubach (30) nous rappelons que nos E_i sont définis par:

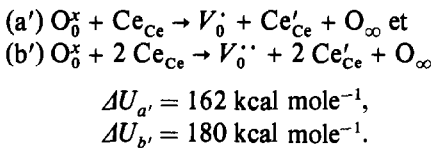
$$E_i = \left(\frac{\partial E}{\partial n_i} \right)_{TVn_j n_c}, \quad i = 0, 1, 2, 3,$$

où n_i représente le nombre de moles de lacunes i et n_{ce} représente le nombre de moles de cérium.

Blumenthal et Laubach ont lissé leurs résultats expérimentaux concernant la variation de la conductivité électrique en fonction de la pression partielle d'oxygène en appliquant la loi d'action des masses aux réactions:



De ces valeurs on peut déduire que pour les réactions:



Nous identifions $\Delta U_{a'}$ à $(\partial E/\partial n_1)_{TPn_2, n_{ce}}$, et $\Delta U_{b'}$ à $(\partial E/\partial n_2)_{TPn_1, n_{ce}}$, où n_1 est le nombre de moles de défauts V_0^{\cdot} et n_2 le nombre de moles de défauts $V_0^{\cdot\cdot}$.

De nos valeurs de E_i on peut déduire $(\partial E/\partial n_i)_{TPn_1, n_{ce}}$ suivant un calcul classique (26, 46)

$$\left(\frac{\partial E}{\partial n_i} \right)_{TPn_1, n_{ce}} = E_i - \frac{1}{2} \left(\frac{T\alpha}{\chi} - P \right) \left(\frac{\partial V}{\partial n_{O_2}} \right)_{TPn_{ce}}$$

Aux pressions pour lesquelles les études expérimentales ont été menées, P est négligeable devant $T\alpha/\chi$. Donc:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial n_1} \right)_{TPn_1, n_{ce}} = E_i - \frac{1}{2} \frac{T\alpha}{\chi} \left(\frac{\partial V}{\partial n_{O_2}} \right)_{TPn_{ce}}$$

$$= E_i + 9.5 \text{ kcal mole}^{-1}.$$

Nous trouvons ainsi:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial n_2} \right)_{TPn_1, n_{ce}} = 186.5 + 9.5 = 196 \text{ kcal mole}^{-1}$$

au lieu de 180 kcal mole⁻¹, et

$$\left(\frac{\partial E}{\partial n_1} \right)_{TPn_1, n_{ce}} = 168.5 + 9.5 = 178 \text{ kcal mole}^{-1}$$

au lieu de 162 kcal mole⁻¹.

Nous retrouvons donc à environ 10% près les résultats de Blumenthal et Laubach. De plus la différence $\Delta U_b - \Delta U_a = 18 \text{ kcal mole}^{-1}$ a pu être conservée dans notre modèle, puisque: $E_2 - E_1 = 18 \text{ kcal mole}^{-1}$.

Il est difficile d'attribuer des valeurs aux fonctions de partition q_i car de nombreux paramètres mal connus entrent en ligne de compte:

fonction de partition $(q_{el})_n$, $n = 1, 2, 4$, de n électrons piégés dans les mono ou bilacunes;

variation de la fonction de partition de vibration des atomes d'oxygène premiers voisins d'une lacune;

la température d'Einstein intervenant dans le calcul de q_0 n'est pas connue, pas plus que $q_{M'}$ et q_M .

Afin de mener le calcul, nous admettons que l'atome d'oxygène normal se comporte comme un oscillateur d'Einstein à trois degrés de liberté, avec: $\Theta_E \cong 500^\circ\text{K}$, une température d'Einstein de cet ordre a été en effet obtenue par Thorn et Winslow (50) dans le cas de l'oxyde d'uranium.

Comme, dans le cas de O^{2-} , la dégénérescence de l'état électronique fondamental est de 1 on peut donc poser:

$$\log_{10} q_0 = 3 \log_{10} (T/500)$$

soit, à 1353°K: $\log_{10} q_0 = 1.3$. Nous admettons en outre que le rapport $q_{M'}/q_M$ est égal au rapport des dégénérescences des états électroniques fondamentaux des ions Ce^{3+} et Ce^{4+} , soit: $q_{M'}/q_M = 14/1$ (47, 48).

Nous admettons de plus avec Mott et Gurney (49) que l'apparition d'une lacune dans le réseau des oxygènes modifie la fréquence ν de vibration des six oxygènes premiers voisins dans le direction joignant cet atome à la lacune. D'après ces auteurs il est courant que la fréquence ν soit dans un tel cas divisée par deux.

Dans le cas du défaut V_0^{\cdot} c'est alors la somme:

$$\log_{10}(\nu/\nu')^6 + \log_{10}(q_{M'}/q_M)^2 - \log_{10} q_0$$

qui doit être comparée à 3.3. Si les approximations faites sont valables, cette somme vaut:

$$6 \log_{10} 2 + 2 \log_{10} 14 - 1.3 = 2.8$$

Compte tenu des approximations faites, cet accord peut être considéré comme satisfaisant.

En ce qui concerne les termes relatifs au défaut V_0 il faut écrire:

$$\log_{10}(v/v') + \log_{10}(q_{M^i}/q_M) + \log_{10}(q_{el})_1 - \log_{10}q_0 = 2.6.$$

Soit:

$$1.8 + 1.14 + \log_{10}(q_{el})_1 - 1.3 = 2.6$$

$\log_{10}(q_{el})_1$ serait de l'ordre de 1, ce qui semble vraisemblable.

Pour les termes relatifs au défaut V_0^x , il vient:

$$\log_{10}(v/v')^6 + \log_{10}(q_{el})_2 - \log_{10}q_0 = -0.9$$

c'est-à-dire:

$$1.8 + \log_{10}(q_{el})_2 - 1.3 = -0.9$$

on aboutirait alors à:

$$\log_{10}(q_{el})_2 = -1.5.$$

Nous voyons que dans ce cas la tentative d'interprétation effectuée ne fournit pas de résultat vraisemblable pour $(q_{el})_2$.

Dans le cas des bilacunes on obtiendrait:

$$\log_{10}(v/v')^6 + \frac{1}{2}\log_{10}(q_{el})_4 - 1.3 = 1.1$$

soit:

$$1.8 + \frac{1}{2}\log_{10}(q_{el})_4 - 1.3 = 1.1$$

donc:

$$\log_{10}(q_{el})_4 = 1.2$$

ce qui semble vraisemblable.

En tout état de cause une incertitude considérable est introduite par le terme: $\log_{10}(v/v')^{z \times n}$ où z est le nombre de sites normaux premiers voisins d'une lacune et n est le nombre de degrés de liberté de vibration modifiés par oscillateur. Le terme: $\log_{10}(v/v')^{z \times n}$ peut par suite de variations éventuelles de n et v/v' varier du simple au triple.

Cette réserve étant faite, les calculs qui

précèdent montrent que l'ordre de grandeur des constantes introduites dans le modèle n'est pas absurde.

L'énergie de création H_i d'une bilacune à partir de deux monolacunes neutres, soit ici 22 kcal mole⁻¹ peut sembler élevée. Elle est cependant cohérente avec l'hypothèse selon laquelle une lacune bloque les sites normaux premiers et seconds voisins: il est en effet nécessaire que: $H_i \gg RT$ ici: $H_i \approx 8RT$.

5. Validité et limites du modèle

Le présent modèle rend compte des variations de $\Delta G(\text{O}_2)(\text{O}/\text{Ce})$ aux très grands écarts, et en particulier de la forme sigmoïde caractéristique de la courbe expérimentale. Dans le formalisme relativement simple qui est celui de Kröger, nous n'avons fait intervenir que les défauts dont l'existence a été reconnue, c'est-à-dire des lacunes d'oxygène dans leurs différents états d'ionisation et en tenant compte de la condensation en bilacunes. Ceci a l'inconvénient de rendre l'accord entre les valeurs expérimentales et théoriques de $\Delta H(\text{O}_2)$ seulement approximatif: le relief est insuffisant parce que les défauts V^{\cdot} , V^x , et VV^x sont en proportions comparables dès que $\text{O}/\text{Ce} < 1.88$. L'insuffisance du modèle sans interaction aux très grands écarts est ainsi révélée par le manque de relief de $\Delta H(\text{O}_2)$ théorique. On voit à ce propos qu'il est indispensable de disposer de valeurs expérimentales très précises de $\Delta H(\text{O}_2)$ que seule une mesure directe peut fournir.

Ce modèle permet cependant de conclure que:

la décroissance de $-\Delta H(\text{O}_2)$ lorsque O/Ce passe de 2 à 1.90 est due à la transition $V^{\cdot\cdot} \rightarrow V^{\cdot} \rightarrow V^x$, et non pas à une attraction entre défauts;

dès que $\text{O}/\text{Ce} < 1.86$, les défauts neutres sont responsables de 60% au moins de l'écart à la stoechiométrie;

l'augmentation ultérieure de $-\Delta H(\text{O}_2)$ est alors due à des interactions répulsives, qui s'exercent donc en grande partie entre défauts neutres, puisque le poids relatif des défauts V^{\cdot} ne cesse de décroître.

Bibliographie

1. D. J. M. BEVAN, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1**, 49 (1955).
2. G. BRAUER, K. A. GINGERICH, AND U. HOLTSCHMIDT, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **16**, 77 (1960).
3. F. A. KUZNETSOV, V. I. BELYI, AND T. N. REZUKHINA, *Dokl. Akad. SSSR* **139**, 1405 (1961).
4. D. J. M. BEVAN AND J. KORDIS, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **26**, 1509 (1964).
5. T. L. MARKIN AND M. H. RAND, "Thermodynamics," Vol. 1, p. 145, IAEA Vienne (1966).
6. T. L. MARKIN, R. J. BONES, AND E. R. GARDNER, U.K.A.E.A. Rep. AERE-R, p. 4724 (1964).
7. H. BLANK, European Atomic Energy Community, Eur. 3563 E (1967).
8. O. SØRENSEN, in "Thermal Analysis," Vol. 2, Proceedings of the Third ICTA, Davos (1971).
9. B. IWASAKI AND T. KATSURA, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **44**, 1297 (1971).
10. R. J. PANLENER AND R. N. BLUMENTHAL, U.S.A.E.C. Report COO-1441-18, available from NTIS, Springfield, Virginia (1972).
11. P. GERDANIAN AND M. DODE, *J. Chim. Phys.* **62**, 1010 (1965).
12. A. KOTLAR, P. GERDANIAN AND M. DODE, *J. Chim. Phys.* **64**, 1135 (1967).
13. J. F. MARUCCO, P. GERDANIAN, AND M. DODE, *J. Chim. Phys.* **62**, 674 (1969).
14. C. THOMAS, P. GERDANIAN, AND M. DODE, *J. Chim. Phys.* **65**, 1349 (1968).
15. J. CAMPERVEUX, P. GERDANIAN, C. PICARD, AND J. F. MARUCCO, "Progress in Vacuum Microbalance Techniques" (C. Eyraud, Ed.), Vol. 3.
16. A. KOTLAR AND P. GERDANIAN, *Bull. Soc. Chim. France* **3**, 628 (1965).
17. C. PICARD, Communication privée.
18. G. BRAUER AND K. A. GINGERICH, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **16**, 87 (1960).
19. L. S. DARKEN AND R. W. GURRY, "Physical Chemistry of Metals," McGraw-Hill, New York (1953).
20. J. F. ELLIOTT AND M. GLEISER, "Thermochemistry for Steelmaking," p. 176, Addison-Wesley, Reading, Mass. (1960).
21. D. J. M. BEVAN, B. G. HYDE, AND L. EYRING, *Phil. Trans. Roy. Soc. London, Ser. A* **259**, 583 (1966).
22. O. SØRENSEN, *J. Solid State Chem.* **18**, 217-233 (1976).
23. J. CAMPERVEUX AND P. GERDANIAN, *J. Chem. Thermodyn.* **6**, 795 (1974).
24. P. GERDANIAN, *J. Chem. Solids* **35**, 163 (1974).
25. C. PICARD AND P. GERDANIAN, *J. Solid State Chem.* **11**, 190-202 (1974).
26. J. F. MARUCCO, R. TETOT, P. GERDANIAN, AND C. PICARD, *J. Solid State Chem.* **18**, 97-110 (1976).
27. G. BOUREAU AND J. CAMPERVEUX, *Philos. Mag.* **36**, 9-17 (1977).
28. E. H. GREENER, J. M. WIMMER, AND W. M. HIRTHE, "Electrical Conductivity of Near-Stoichiometric α -CeO₂, Rare-Earth Research" (K. S. Vorres, Ed.) Vol. 2, p. 539, Gordon and Breach, New York (1964).
29. F. A. KRÖGER AND H. J. VINK, "Solid State Physics," Vol. 3, p. 307, Academic Press, New York (1956).
30. R. N. BLUMENTHAL AND J. E. LAUBACH, "The Defect Structure of Nonstoichiometric CeO_{2-x}," U.S.A.E.C. Report COO 1441-4 (1956).
31. C. J. KEVANE, *Phys. Rev.* **133**, A1431 (1964).
32. P. KOFSTAD AND A. Z. HED, *J. Amer. Ceram. Soc.* **50**, 681 (1967).
33. R. N. BLUMENTHAL, P. W. LEE, AND R. J. PANLENER, *J. Electro. Chem. Soc.* **118**, 123 (1971).
34. L. M. ATLAS, *J. Phys. Chem. Solids* **29**, 91 (1968).
35. B. C. H. STEELE AND J. M. FLOYD, *Proc. British Ceram. Soc.* **19**, 55 (1971).
36. Y. BAN AND A. S. NOWICH, "Solid State Chemistry, Proceedings of 5th Materials Research Symposium," N.B.S. Special Publication 364 (1972).
37. J. FABER, M. A. SEITZ, AND M. H. MUELLER, *J. Phys. Chem. Solids* **37**, 903-907, 909-915 (1976).
38. P. L. LAND, Thermoluminescence and Color Centers in Rare Earth Doped Ceria Crystals, A.R.L. 73-0171. Aerospace Research (1973).
39. F. A. KRÖGER, "The Chemistry of Imperfect Crystals," North-Holland, Amsterdam (1964).
40. P. BRIX AND G. HERZBERG, *Canad. J. Phys.* **32**, 110 (1954).
41. D. R. STULL AND G. C. SINKE, "Thermodynamics Properties of the Elements," Amer. Chem. Soc. Washington, D.C. (1956).
42. ZHURAVLEV, *Poroshkovaya Met. Ak. Nauk. Ukr. SSR*, **6(10)**, 36; compilé par Gmelin, Traduit dans *Soviet Powder Met.* 793 (1966).
43. G. VAN HANDEL, "A Study of the Ionic Conductivity of Pure and Calcia-Doped Cerium Dioxide," Ph.D., Marquette University, Milwaukee, Wisc. (1972). (73-8303).
44. R. N. BLUMENTHAL AND R. J. PANLENER, *J. Phys. Chem. Solids* **31**, 1190 (1970).
45. J. B. GOODENOUGH, "Les oxydes dans les métaux de transition," Gauthier-Villars, 1937, Paris (1973).
46. C. WAGNER, *Acta Met.* **19**, 843 (1971).
47. N. V. STAROSTIN, P. F. GRUZDEV, V. A. GANIN, AND T. E. CHEBOTAREVA, *Opt. Spectrosc.* **35**, 277 (1973).
48. A. P. BAYANOV AND YU. A. AFANAS'EV, *Russ. J. Phys. Chem.* **47**, 796 (1973).
49. N. F. MOTT AND R. W. GURNEY; *Electronic Processes in Ionic Crystals*, 2nd ed., p. 31, Oxford Univ. Press (Clarendon), London (1948).
50. R. J. THORN AND G. H. WINSLOW, *J. Chem. Phys.* **44**, 2632 (1966).
51. L. MANES AND B. MANES-POZZI, in "Proceedings of the 5th International Conference on Plutonium and Other Actinides 1975, Baden-Baden, Sept. 10-13, p. 145, North-Holland, Amsterdam (1976).