

Propriétés électrochimiques des solutions solides $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{SrO}$

F. VANBAELINGHEM, A. PELLOUX, C. DEPORTES

Laboratoire de Cinétique Electrochimique Minérale (E.R.A. 384) Ecole Nationale Supérieure d'Electrochimie et d'Electrometallurgie, B.P. 44, Domaine Universitaire, 38041 St. Martin d'Heres, France

Received 6 January 1975

Les matériaux à base d'oxyde de lanthane préparés renferment de 0 à 35% en mole d'oxyde de strontium. Seule la phase La_2O_3 a pu être mise en évidence lors de l'analyse radiocristallographique. La conductivité électrique a été mesurée en fonction de la température (600-1200°C) et de la pression partielle d'oxygène: entre 1 et 10^{-7} atm la conduction est mixte (ionique et électronique), au dessous elle est purement ionique. L'énergie d'activation de conduction ionique est pratiquement indépendante de la composition, elle est égale à $E = 0.55$ eV. La détermination du nombre de transport ionique et du domaine de stabilité redox a été effectuée par la méthode de l'électrode ponctuelle. Les résultats obtenus permettent de situer la limite inférieure de stabilité redox de l'électrolyte à 10^{-27} atm à 1000°C.

Les caractéristiques de l'électrolyte étudié sont comparées à celles de quelques électrolytes classiques.

The La_2O_3 based materials which have been prepared contained 0-35 mol % SrO. Only the La_2O_3 phase could be seen by X-ray diffraction analysis.

Electrical conductivity was measured as a function of temperature (600-1200°C) and partial oxygen pressure: from $1-10^{-7}$ atm, the conduction is mixed (ionic and electronic); below 10^{-7} it is purely ionic.

The activation energy for ionic conduction is nearly independent of composition, ~ 0.55 eV. The determination of the ionic transport number and of redox stability domain was carried out by the point electrode method. The results allow the location of the lower limit of redox stability of the electrolyte at 10^{-27} atm at 1000°C.

The characteristics of the studied electrolyte are compared with those of some classical electrolytes.

1. Introduction

L'oxyde de lanthane est à la fois basique, réfractaire et difficilement réductible; il est de plus susceptible de dissoudre des quantités importantes d'oxydes étrangers tels que Nd_2O_3 , CeO_2 , CaO , BaO ou SrO par exemple.

Il résulte de ces additions une modification profonde de certaines propriétés de l'oxyde de lanthane: la vitesse d'hydratation de chacune des phases obtenues est beaucoup plus lente que celle de La_2O_3 pur, en outre, l'adjonction d'oxydes alcalino-terreux conduit à une solution solide lacunaire en ions oxyde comparable de ce fait à celles des électrolytes classiques à base de zirconne ou de thorie.

Le dopage de La_2O_3 par un oxyde alcalino-terreux en particulier SrO ($r_{\text{Sr}^{2+}} = 1,12 \text{ \AA}$, $r_{\text{La}^{3+}} = 1,14 \text{ \AA}$ selon Arhens) est donc susceptible de conduire à des électrolytes solides présentant une bonne stabilité à la réduction et résistant convenablement aux agents atmosphériques.

Le présent travail est consacré à la préparation et à l'étude des propriétés électrochimiques de tels électrolytes.

2. Préparation des matériaux

Elle a été réalisée en deux temps: préparation de solutions solides en poudre puis pressage et frittage.

2.1. Choix d'une méthode de préparation de la poudre

Il existe plusieurs méthodes de préparation afin d'obtenir une solution solide constituée d'oxyde de lanthane et d'oxyde alcalino-terreux. En accord avec les travaux de Foex [1] nous avons choisi la méthode de coprécipitation des oxalates car elle permet d'obtenir un oxyde dopé finement divisé résistant mieux aux agents atmosphériques.

L'analyse et la provenance des produits utilisés pour nos préparations sont résumées dans le tableau suivant:

Tableau 1.

Produits	Origine	Pureté (% poids)	Principales espèces résiduelles (% poids)
La ₂ O ₃	Pechiney	99.9	Pr ₆ O ₁₁ 9.40 10 ⁻² Nd ₂ O ₃ 3 10 ⁻³ CeO ₂ 3 10 ⁻³
SrCO ₃	Prolabo	98	Fe = 2 10 ⁻³ , Métaux lourds 2 10 ⁻³ Cl = 10 ⁻² , NO ₃ 5 10 ⁻²
HNO ₃	Merck	65	Cl = 5 10 ⁻⁵ , SO ₄ 10 ⁻⁴ Pb + Cu + Ni = 1.5 10 ⁻⁵ Fe = 2 10 ⁻⁵ , Zn = 10 ⁻⁵
(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ ·H ₂ O	Merck	99.5	SO ₄ = 5 10 ⁻³ , Cl 5 10 ⁻⁴ NO ₃ = 5 10 ⁻⁴ Métaux lourds 1.10 ⁻³

2.2. Méthode de préparation par coprécipitation d'oxalates

Le mélange approprié de La₂O₃ et SrCO₃ est dissous dans HNO₃. La solution de nitrates obtenue est versée goutte à goutte dans une solution d'oxalate d'ammonium fortement agitée et maintenue à 45°C.

La quantité d'oxalates utilisée est 30% supérieure à celle nécessaire pour obtenir une précipitation totale des ions Sr²⁺ et La³⁺. Au cours de l'opération de précipitation le pH de la solution est maintenu à la valeur 6 par addition d'une solution d'ammoniac. Le décantat est filtré sur Buchner, puis lavé successivement à l'eau distillée et à l'acétone; il est ensuite porté à 50°C dans une étuve. Les oxalates ainsi séchés sont calcinés à 1000°C. La poudre obtenue est constituée de la solution solide recherchée.

2.3. Elaboration des matériaux

Les poudres obtenues précédemment sont pressées en moule métallique à double effet (1tcm⁻²). Les échantillons ainsi mis en forme sont placés en dessiccateur dès leur sortie de la presse. Le frittage est effectué sous air dans un creuset de zircone à l'aide four électrique Super Kanthal. Le palier de frittage est situé à 1650°C, et dure 3 h.

2.4. Caractéristiques des matériaux obtenus

L'analyse radiocristallographique des matériaux

frittés montre que l'augmentation de la teneur en SrO entraîne une faible augmentation des paramètres a et c de la maille hexagonale (Tableau 2).

D'autre part, jusqu'à une teneur correspondant à 35% de SrO, les diagrammes de rayons X obtenus correspondent uniquement à la phase La₂O₃.

La densité a été mesurée par picnométrie à mercure [2] et la détermination des compacités (cf. Tableau 2) a été établie dans l'hypothèse où la solution solide obtenue est lacunaire en ions oxyde. Compte tenu des remarques structurales de Caro [3] concernant La₂O₃, il est raisonnable de penser que la distribution de ces lacunes n'est pas aléatoire.

2.5. Usinage et platinage des échantillons

Afin d'éviter les risques d'hydratation l'usinage est effectué sous alcool absolu. Les divers platinages

Tableau 2.

Mol % SrO	a (Å)	c (Å)	Densité théorique	Densité expérimentale	Compacité (%)
0	3.934	6.13	6.50	6.29	97
5	3.938	6.14	6.33	6.22	98.2
10	3.943	6.15	6.08	5.94	97.7
15	3.947	6.16	5.83	5.65	96.9
18	3.95	6.17	5.68	5.415	95.3

assurant les contacts ont été obtenus par dépôt d'une suspension de platine Degussa Mat 414 suivi d'une calcination sous air sec à 850°C.

3. Appareillage de mesures électriques

3.1. Conductivité totale

Le principe, la méthode et l'appareillage de mesures de conductivité électrique totale ont été précédemment décrits [4, 5]. Les atmosphères gazeuses sont obtenues à l'aide d'une installation génératrice d'atmosphère contrôlées [6] permettant d'obtenir des pressions partielles d'oxygène par mélange approprié d'argon et d'oxygène (1 à 10^{-4} atm) ou de monoxyde et dioxyde de carbone (10^{-4} – 10^{-20} atm).

3.2. Détermination du nombre de transport ionique moyen t_i et du domaine de stabilité

La détermination du nombre de transport ionique moyen t_i a été effectué par la méthode de la f.e.m. mise en oeuvre dans la technique de l'électrode ponctuelle en métal oxydable mise au point par Fabry et Kleitz [7] (cf. Fig. 1). La comparaison des f.e.m. expérimentales E_{mes} et théorique E_{th} permet de calculer le nombre de transport ionique moyen t_i obtenu par la relation $t_i = E_{\text{mes}}/E_{\text{th}}$.

Pour la détermination des intervalles de stabilité redox, la méthode utilisée (cf. Fabry et Kleitz [8]) consiste à réduire l'électrolyte à l'aide d'une électrode ponctuelle en platine. Après rupture du courant de réduction on suit la réoxydation chimique de l'électrolyte par un gaz pauvre en oxygène, en enregistrant la tension de l'électrode en fonction du temps.

Les tensions des électrodes de travail décrites précédemment sont mesurées par rapport à une contre électrode constituée dans le cas présent par

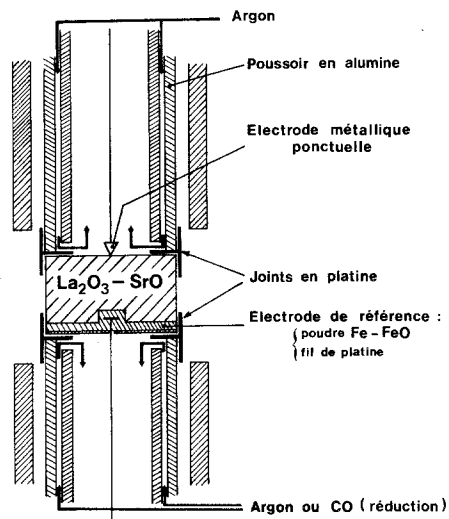


Fig. 1. Schéma de la cellule de mesure de nombre de transport.

le système Fe-FeO (Fig. 1). Le fer est progressivement oxydé par l'oxygène résiduel contenu dans l'argon U , cette oxydation est totale au bout de 48 h. L'oxyde formé est alors réduit à l'aide d'oxyde de carbone à 1000°C; le fer ainsi régénéré est remis en contact avec l'argon U . Une électrode de travail en fer permet de vérifier que l'électrode de référence est à nouveau à l'équilibre désiré ($E_{\text{mes}} = 0$).

4. Mesure de la conductivité des électrolytes préparés

L'ensemble des mesures électriques a été effectué entre 600 et 1220°C. Pour les températures inférieures à 895°C l'étude n'a pu être intégralement conduite du fait de l'apparition de phénomènes parasites comme nous le verrons plus loin.

A 600°C l'angle de déphasage relevé lors de nos mesures d'impédance n'excède pas 2° à la fré-

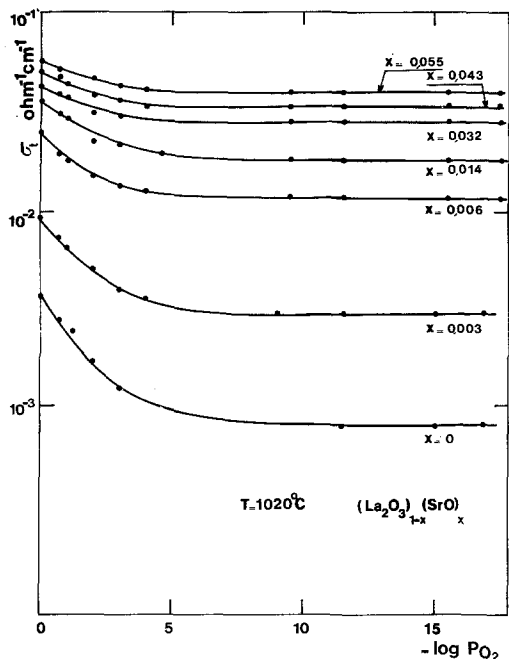


Fig. 2. Variation de la conductivité électrique totale avec la pression partielle d'oxygène à 1020°C.

quence de 10^4 Hz. Pour les températures plus élevées cet angle est nul.

Les Figs. 2 et 3 représentent pour plusieurs compositions la variation des isothermes de conductivité totale $\log \sigma_t = f(-\log p_{O_2})$ avec la pression partielle d'oxygène. Sur la Fig. 4, nous avons tracé plusieurs isothermes correspondant à la composition qui présente la plus forte conductivité: $(La_2O_3)_{0.945}(SrO)_{0.055}$.

Les résultats obtenus sont analogues à ceux relatifs à la solution solide La_2O_3-CaO établis par Etsell et Flenglas [9]. Dans tous les cas la conductivité totale diminue lorsque la pression d'oxygène passe de 1 à 10^{-8} atm. Ce comportement est analogue à celui observé par Lasker et Rapp [10] et par Hammou [6] pour le système $ThO_2-Y_2O_3$. Lorsque la pression partielle diminue la décroissance de la conductivité totale est suivie d'un palier qui s'étend dans un domaine de pression d'autant plus large que la température est plus basse et la teneur en SrO plus élevée.

Au dessous de 895°C, lorsque les échantillons sont au contact d'une atmosphère riche en dioxyde de carbone (90% CO_2 , 10% CO) on constate (Fig. 5) une décroissance de la conductivité au cours du temps. Le phénomène est dû à la constitution pro-

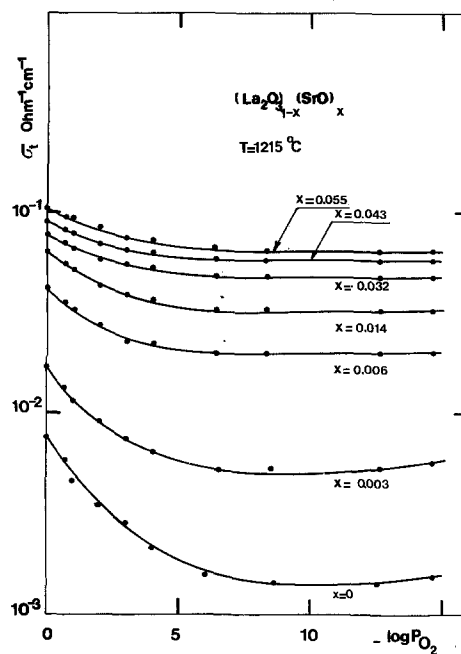


Fig. 3. Variation de la conductivité électrique totale avec la pression partielle d'oxygène à 1215°C.

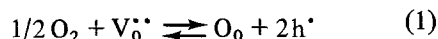
gressive d'une couche isolante d'oxycarbonate de lanthane $(LaO)_2 CO_3$ décelable par analyse radio-cristallographique. Comme l'a noté Head [11], cet oxysel est lentement détruit par inversion de la composition de la phase gazeuse (90% CO , 10% CO_2); dans le même temps, la conductivité revient alors à sa valeur initiale.

4.1. Etude de la conductivité électronique σ_{el}

A température et pression d'oxygène fixées, nous avons déduit les valeurs de conductivité électronique σ_{el} de celles de conductivité totale σ_t en effectuant l'opération

$$\sigma_{el} = \sigma_t - \sigma_i$$

dans laquelle σ_i est la conductivité déduite du palier observé où elle est supposée purement ionique: cette dernière est pratiquement indépendante de la pression d'oxygène dans l'hypothèse classique où les lacunes mises en jeu dans l'équilibre avec la phase gazeuse:



sont toujours en concentration négligeable devant les lacunes créées par dopage.

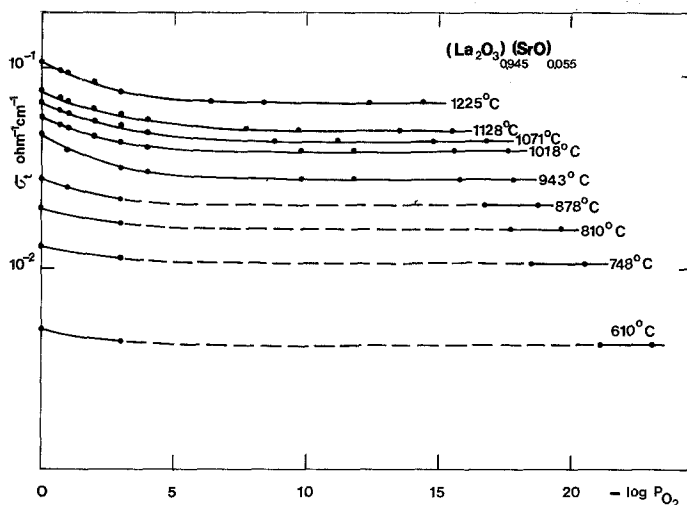


Fig. 4. Variation de la conductivité électrique totale avec la pression partielle d'oxygène pour diverses températures.

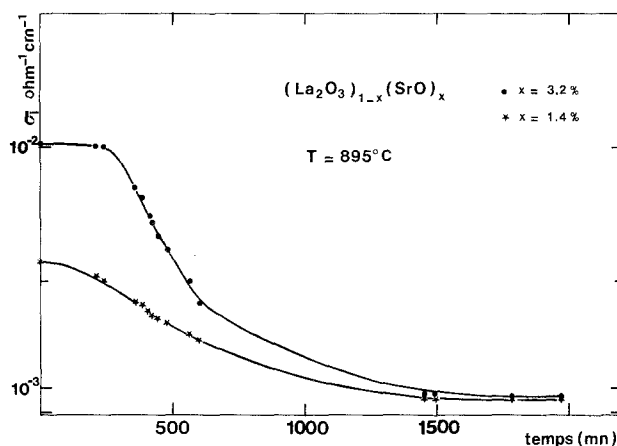


Fig. 5. Variation de la conductivité ionique en fonction du temps lors de la 'carbonatation'.

L'application de la loi d'action de masse à l'équilibre 1 conduit à la relation

$$\{h^{\bullet}\} = K P_{O_2}^{\frac{1}{2}} |V_{O^{\bullet\bullet}}^{\bullet}|^{\frac{1}{2}} \tag{2}$$

ou

$$p = K P_{O_2}^{\frac{1}{2}} \{V_{O^{\bullet\bullet}}^{\bullet}\}^{\frac{1}{2}} \tag{2}$$

A température fixée et pour une même composition, la variation de conductivité électronique de type *p* est donc de la forme:

$$\sigma_{\oplus} = K_1 P_{O_2}^{\frac{1}{2}} \tag{3}$$

La Fig. 6 montre que la pente des droites expérimentales établies pour quelques compositions correspond à la valeur théorique seulement pour les faibles taux de dopage (*x* SrO < 2%).

De même à température et pression fixées, la dépendance théorique de σ_{el} avec le taux de dopage est d'après [2]:

$$\sigma_{\oplus} \simeq K_2 |V_{O^{\bullet\bullet}}^{\bullet}|^{\frac{1}{2}} \sim K_3 |x \text{ SrO}|^{\frac{1}{2}} \tag{4}$$

La relation [4] (cf. Fig. 7) n'est également suivie que pour les matériaux contenant une teneur inférieure à 2% de SrO. Dans le cas de l'électrolyte La₂O₃-CaO, Etsell et Flengas [9] ont estimé cette valeur à 5%.

Enfin l'influence de la température sur la mobilité des trous d'électron a été étudiée: l'examen de la Fig. 8 montre que l'énergie d'activation qui lui est liée est comprise entre 0.64 et 0.70 eV (pour La₂O₃-CaO $E \simeq 0.82$ eV [9]).

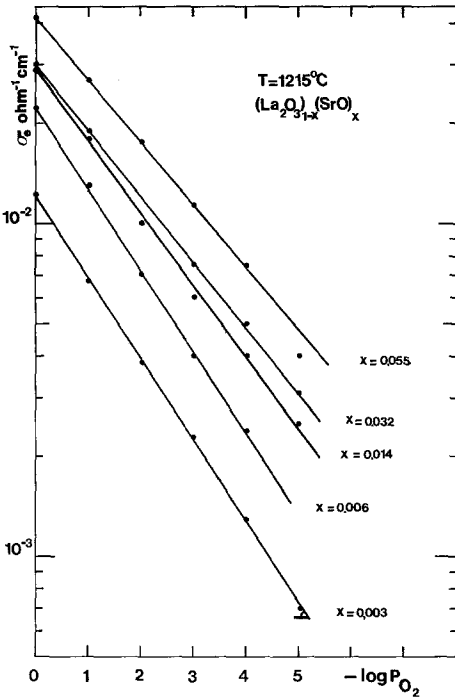


Fig. 6. Variation de la conductivité électronique avec la pression partielle d'oxygène.

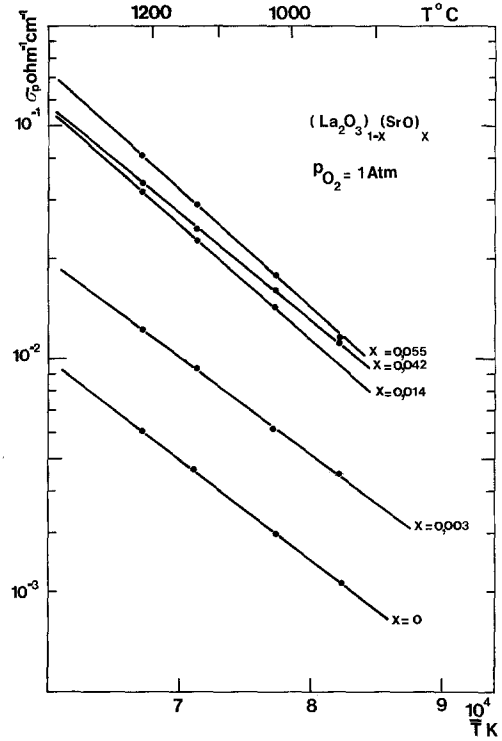


Fig. 8. Variation de la conductivité électronique avec la température.

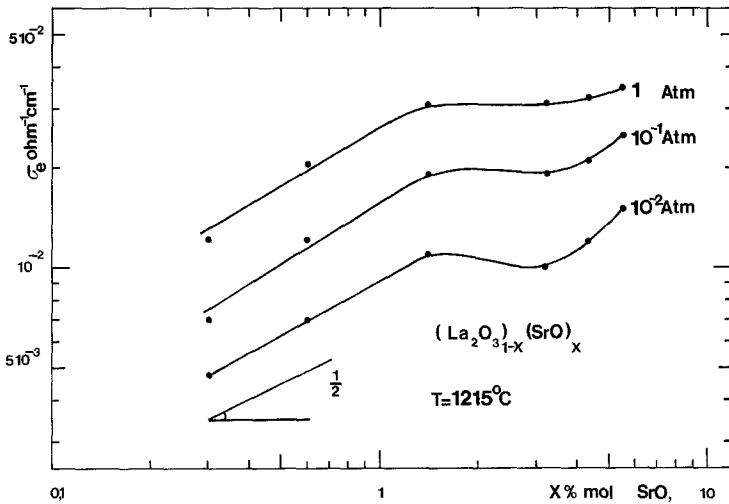


Fig. 7. Variation de la conductivité électronique avec la concentration en SrO.

4.2. Etude de la conductivité ionique

La conductivité ionique σ_i est liée à la concentration volumique en lacunes V_0^{**} et à leur mobilité par la relation:

$$\sigma_i = 2e\mu\{V_0^{**}\} \tag{5}$$

où $2e$ est la charge d'une lacune exprimée en coulombs; μ mobilité de la lacune en $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$; V_0^{**} nombre de lacunes par cm^3 .

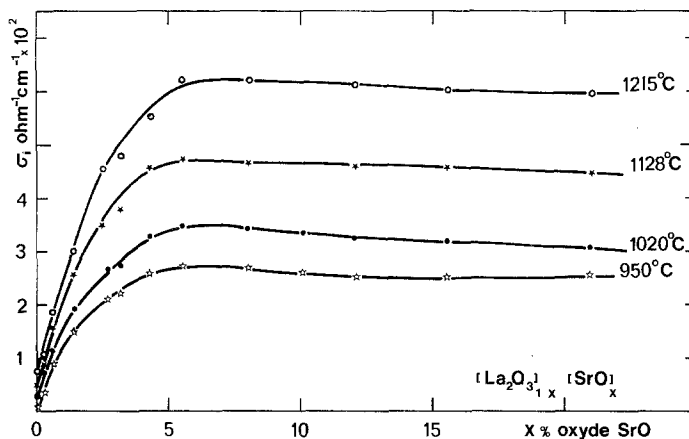


Fig. 9. Variation de la conductivité ionique avec la concentration en SrO.

La Fig. 9 représente la variation de conductivité ionique avec la concentration en oxyde dopant. On remarque que lorsque cette dernière dépasse 1% la relation [5] n'est plus suivie. La conductivité ionique passe ensuite par un maximum compris entre 5 et 6% de SrO; au delà elle décroît lentement.

L'évolution de la conductivité de quelques échantillons avec la température a été reportée sur la Fig. 10. L'énergie d'activation déduite des droites obtenues est comprise entre 0.55 et 0.57 eV. Cette valeur est inférieure à celle déterminée dans les mêmes conditions par Etsell et Flengas [9] pour la solution solide $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CaO}$.

Contrairement à ce que l'on observe généralement pour les solutions solides de structure fluoritique, l'énergie d'activation liée à la mobilité des lacunes oxyde dans les systèmes $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO}$ et $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ est pratiquement indépendante de la composition en oxyde dopant.

5. Mesure du nombre de transport, détermination du domaine d'électroactivité

5.1. Mesure du nombre de transport électronique

Nous avons utilisé les électrodes ponctuelles constituées des métaux suivants: Cu, Nb, Ta, Si, Ti, Zr. Une électrode de chrome n'a pas donné de résultats exploitables du fait d'une trop rapide réoxydation dans les conditions de nos mesures.

Les résultats sont les suivants:

Tableau 3.

Electrode de travail	E_{th} (mV)	$E_{mesurée}$ (mV)	t_e
Cu-Cu ₂ O	+ 540*	+ 540	0
Nb-NbO	- 629 (19)	- 460	0.02
Ta-Ta ₂ O ₅	- 609*	- 590	0.025
Si-SiO ₂	- 728*	- 715	0.02
Ti-TiO	- 1180*	- 970	-
Zr-ZrO ₂	- 1259*	- 970	-
		- 1050	

* Les valeurs de E_{th} ont été calculées à partir des données thermodynamiques de J. P. Elliot et M. Gleiser, 'Thermochemistry for steelmaking', Vol. 1 (Ed. Addison) Wesley publ. Cie. (1960).

Sauf dans le cas de l'électrode de niobium on constate qu'à 995°C la part de conduction électronique reste faible ($t_e < 3\%$) pour les pressions partielles d'oxygène comprises entre $6 \cdot 10^{-7}$ atm (Cu-Cu₂O) et $3 \cdot 10^{-27}$ atm (Si-SiO₂).

Les valeurs mesurées avec les électrodes de titane et zirconium correspondent à la réoxydation de l'électrolyte comme on le verra plus loin.

D'après les valeurs mesurées lors de l'étude du domaine d'électroactivité, les oxydes de titane et zirconium sont plus difficilement réductibles que l'électrolyte; lors du passage du courant, c'est donc ce dernier qui est réduit.

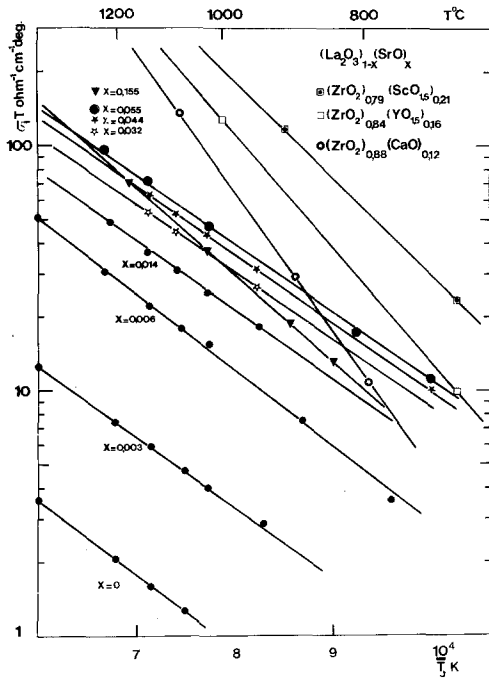


Fig. 10. Variation de la conductivité ionique avec la température.

5.2. Domaine d'électroactivité

A 995°C, nous avons établi plusieurs courbes de réoxydation de l'électrolyte avec des électrodes de Pt, Cr, Ti, Zr. Nous avons noté la présence de 2 ou 3 vagues selon la nature de l'électrode. La tension caractéristique de chacune d'elles a été reportée dans le Tableau 4.

Tableau 4.

Nature du métal de l'électrode	1 ^{ère} vague (mV)	Deuxième vague (mV)	Troisième vague (mV)
Pt	1080	952	805
	1110	975	800
			750 780
Cr	1050	970	Non visible
Zr	1050	980	Non mesurée
Ti	1050	970	Non visible

Les deux premières vagues observées font nécessairement intervenir des systèmes redox appartenant à l'électrolyte puisqu'ils sont présents avec des électrodes de nature différent et notam-

ment constituées par les systèmes Ti-TiO₂ et Zr-ZrO₂.

En ce qui concerne la troisième vague, il ne nous a pas été possible de conclure si le système redox appartient ou non à l'électrolyte. Le fait qu'elle n'ait pas été visible avec des électrodes de chrome et titane n'est pas déterminant. En effet les courbes $E(t)$ observées sont beaucoup trop 'étirées' pour ces métaux car la pression partielle fixée localement au cours de leur oxydation est beaucoup plus faible que celle obtenue avec une électrode de platine.

Enfin l'influence de la température sur les tensions caractéristiques des deux premières vagues a été reportée sur le Tableau 5. Ces valeurs ont été exprimées en prenant comme référence à la température considérée une électrode à oxygène ($p_{O_2} = 1$ atm).

Ces premières mesure indicatives permettent de conclure que le système La₂O₃-SrO est un conducteur purement ionique pour des pressions partielles d'oxygène comprises entre 10⁻⁸ et 10⁻²⁷ atm environ à 1000°C. Pour les pressions inférieures à 10⁻²⁷ atm l'électrolyte est réduit.

6. Comparaison de l'électrolyte étudié avec d'autres électrolytes

6.1. Electrolytes solides à base d'oxyde de lanthane

Le Tableau 6, et la Fig. 11 permettent de comparer les propriétés de quelques électrolytes à base d'oxyde de lanthane étudiés jusqu'à lors. On remarque que les solutions solides La₂O₃-CaO et SrO possèdent les mêmes caractéristiques: la conductivité ionique croît très rapidement jusqu'à 3 à 5% d'oxyde dopant, la variation est ensuite très lente.

6.2. Electrolytes à base d'oxydes trivalents Sc₂O₃, V₂O₃, Sm₂O₃

Après dopage par CaO, ces oxydes isotopes de Ti₂O₃ possèdent une conductivité beaucoup plus faible que celle de La₂O₃-CaO [9] et La₂O₃-SrO.

Comme l'ont remarqué Etsell et Flengas [15] il apparaît donc que la mobilité des lacunes d'ion oxyde semble favorisée dans la structure hexagonale A. Ceci est à rapprocher de la récente étude

Tableau 5.

T (°C)	905	995	1040	1120
Première vague (mV)	2100	2030	1980	1950
Deuxième vague (mV)	~ 1920	1890	~ 1850	~ 1820

Tableau 6.

Oxyde M_2O_3	Oxyde dopant	Nature de la phase, structure	σ_t ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) ($p\text{O}_2 = 1 \text{ atm}$) ($T = 1000^\circ\text{C}$)	$\sigma_i \text{ max}$ ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) ($T = 1000^\circ\text{C}$)	Composition (%M'O) correspondante	E_a (eV)	Référence
La_2O_3	CaO	ss hexagonal A	5×10^{-2}	1.75×10^{-2}	15%	—	[12]
La_2O_3	CaO	ss hexagonal A	4.45×10^{-2}	2.23×10^{-2}	5-15%	0.88	[9]
La_2O_3	SrO	ss hexagonal A	5×10^{-2}	Non dét	Non dét	—	[13]
La_2O_3	SrO	ss hexagonal A	5.6×10^{-2}	2.84×10^{-2}	5.5%	0.55	Présent travail
	BeO	$\langle \text{La}_2\text{O}_3 \rangle + \langle \text{BeO} \rangle$	—	—	—	—	[12]

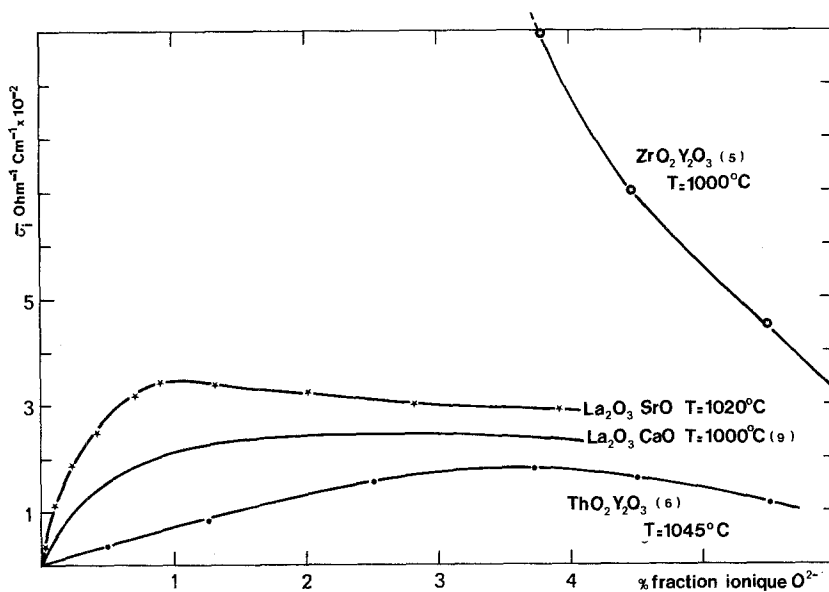


Fig. 11. Variation de la conductivité ionique avec le taux de lacunes pour différents électrolytes.

de Caro [3] concernant la description structurale des oxydes lanthanides. Dans l'oxyde de lanthane les ions oxyde sont répartis de deux manières distinctes:

(1) 2/3 des ions oxyde possèdent une liaison fortement covalente au sein de couches $(\text{LaO})_n^{2+}$: la distance La-O est 2.42 \AA .

(2) Les autres ions oxyde sont répartis en plans hexagonaux; ils assurent la cohésion entre les couches précédentes par interaction ionique

(distance La-O = 2.70 \AA). La faiblesse de cette cohésion qui explique certaines propriétés chimiques bien connues (facilité d'hydrolyse, oxysels) est sans doute également à l'origine d'une plus grande mobilité des ions oxyde dans les feuillets hexagonaux; ceux-ci assureraient alors la conductivité ionique d'une manière prépondérante. Cette hypothèse pourrait être vérifiée par l'étude de la conductivité ionique d'échantillons monocristallins.

La diminution de conductivité due à la form-

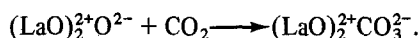
Tableau 7.

Electrolyte	Concentration en lacunes (%)	$\sigma_{ionique\ max}$ à 1000°C ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	E (eV)	Référence
$(\text{ThO}_2)_{0.85}(\text{YO}_{1.5})_{0.15}$	3.75	1.60×10^{-2}	0.95	[6]
$(\text{ZrO}_2)_{0.88}(\text{CaO})_{0.12}$	6	5×10^{-2}	1.06	[16]
$(\text{ZrO}_2)_{0.852}(\text{YO}_{1.5})_{0.148}$	3.7	11×10^{-2}	0.82	[16]
$(\text{HfO}_2)_{0.852}(\text{YO}_{1.5})_{0.148}$	3.7	2.9×10^{-2}	1.12	[4]
$(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.945}(\text{SrO})_{0.055}$	0.8	2.84×10^{-2}	0.55	Présent travail

Tableau 8.

Electrolyte	$(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.97}(\text{SrO})_{0.03}$	$(\text{ZrO}_2)_{0.91}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.09}$ [8]	$(\text{HfO}_2)_{0.91}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.09}$ [8]	LaOF [17]
Tensions caractéristiques (mV)	2030 1890 1730	1935 1755 1435	2005 1845 1490	2195 2025 1724 1644

ation d'oxycarbonate de lanthane décrite plus haut pourrait alors s'expliquer par la carbonation du feuillet hexagonal selon la réaction:



On conçoit qu'au sein du feuillet hexagonal les ions carbonate ainsi constitués possèdent une mobilité inférieure à celle des ions oxyde.

6.3. Electrolytes de structure fluoritique

Nous avons comparé les énergies d'activation (Fig. 10), les conductivités ioniques (Fig. 11 et Tableau 7) et les domaines d'électroactivité (Tableau 8) des oxydes électrolytes solides traditionnels avec le matériau étudié.

D'une manière générale la solution solide étudiée présente une conductivité ionique du même ordre de grandeur que celle des solutions solides de structure fluoritique, elle est plus élevée à basse température et plus faible à haute température du fait de la faible énergie d'activation.

Pour toutes les solutions solides de structure fluoritique la valeur de l'énergie d'activation passe par un minimum pour une concentration en lacunes correspondant à la valeur maximale de la conductivité ionique. *Ce phénomène n'apparaît pas dans le système étudié.* L'énergie d'activation

est ici sensiblement constante jusqu'au maximum de conductivité qui apparaît pour un taux de lacunes très faible: 0.8% contre 3.4% dans le cas $\text{ThO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ (Fig. 11). Comparée à celles déterminées pour plusieurs systèmes d'oxyde de structure fluoritique (Fig. 10) la valeur de cette énergie d'activation est faible: on peut penser que la structure anisotrope de la phase La_2O_3 favorise la mobilité des ions O^{2-} au sein des plans hexagonaux.

Nous avons, à titre indicatif porté dans le Tableau 8 les valeurs de tension des vagues caractéristiques pour différents électrolytes étudiés à 995°C avec une électrode à oxygène (1 atm) pour référence.

L'examen du Tableau 8 permet de conclure que la pression limite inférieure au-delà de laquelle l'électrolyte se réduit est plus faible pour $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO}$ que pour les électrolytes classiques: cet électrolyte semble en effet rester stable jusqu'à une pression de l'ordre de 10^{-27} atm à 995°C, à cette même température les pressions limites d'utilisation de LaOF et $(\text{ZrO}_2)_{0.91}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.09}$ sont respectivement 10^{-25} et 10^{-23} atm d'oxygène. Pour $\text{ThO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ il n'existe pas de données obtenues par la même méthode de mesure, cependant d'après les valeurs publiées par Patterson [18] le domaine d'électroactivité se situe entre 10^{-5} et 10^{-23} atm à 1000°C. L'utilisation de cet électrolyte pour des mesures thermodynamiques sur des

métaux très réducteurs n'est plus possible (par exemple pour la tantale et le silicium) alors que $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO}$ reste utilisable.

7. Conclusion

Dès les faibles additions d'oxyde dopant SrO, les phases obtenues présentent une conduction ionique prédominante en-dessous d'une pression partielle d'oxygène de l'ordre de 10^{-8} atm. Cette conductivité passe par un maximum pour une concentration de 5-6% en mole de SrO (0.8% en taux de lacunes d'ions oxyde).

La conductivité ionique maximale est plus faible à haute température (1000-1200°C) que celle des zircons dopées par Y_2O_3 . Par contre, pour les températures inférieures (800°C environ) elle devient plus élevée du fait d'une plus faible valeur de l'énergie d'activation.

La structure particulière de l'oxyde de lanthane permet de penser que cette conductivité ionique s'effectue d'une manière prépondérante par les ions oxyde du feuillet hexagonal beaucoup plus mobiles.

La solution solide étudiée présente une bonne stabilité redox: la pression limite inférieure au-delà de laquelle la conductivité électronique apparaît est d'environ 10^{-27} atm à 1000°C.

Au point de vue pratique, l'électrolyte La_2O_3 pourrait donc être utilisé en présence de milieux à la fois plus basiques et plus réducteurs que les électrolytes à base de thorine. En particulier il devrait être possible de l'utiliser pour des mesures thermodynamiques mettant en jeu le silicium.

References

- [1] M. Foex, *Bull. Soc. Chim. France* 1 (1961) 109.
- [2] M. DuClot, G. Vitter and C. Deportes, *Mat. Res. Bull. Vol. 4* (1969) 185.
- [3] P. E. Caro, *J. Less Common Metals* 16 (1968) 367.
- [4] G. Robert, Thèse Faculté des Sciences, Université de Grenoble Juillet (1967).
- [5] M. Forestier, Thèse troisième cycle, Faculté des Sciences de l'Université de Grenoble, Juillet (1969).
- [6] A. Hammou, Thèse, Université Scientifique et Médicale de Grenoble, Juin (1973).
- [7] P. Fabry, M. Kleitz and C. Deportes, *J. Solid State Chem.* 5 (1972) 1.
- [8] *Idem, ibid* 6 (1973) 230.
- [9] T. H. Etsell and S. N. Flengas, *J. Electr. Soc.* 6 (1969) 771.
- [10] M. F. Lasker and R. A. Rapp, *J. Phys. Chem.* 49 (1966) 198.
- [11] E. I. Head and C. E. Holley Jr, Proceedings of the third conf. on Rare Earth Research, April 21-24 (1963) Ed. Le Roy Eyring, Gordon and Breach Science Publishers, p. 51-63.
- [12] S. F. Palgu'ev and Z. S. Volchenkova 'Electrochemistry of Molten and Solid Electrolytes' trans. No. 9 Inst. Electrochem. Urals Acad. Sc. 6 (1968) 108.
- [13] Z. S. Volchenkova and S. F. Palgu'ev, *Tr. Inst. Elektrokhim. Ural Filial Akad Nauk SSSR* 16 (1970) 122.
- [14] B. C. H. Steele, B. E. Powell and P. M. R. Moody, *Brit. Ceram. Soc.* 10 (1968) 87.
- [15] T. H. Etsell and S. N. Flengas, *Chem. Rev.* 70 (1970) 339.
- [16] J. M. Dixon, L. D. La Grange, V. Merten, C. F. Miller and J. T. Porter, *J. Electr. Soc.* (1962) 110.
- [17] A. Pelloux, P. Fabry and C. Deportes, *C.R. Acad. Sci. Paris t.* 276 (1973) 241.
- [18] J. W. Patterson, *J. Elec. Soc.* 7 (1971) 1033.
- [19] B. C. H. Steele and C. B. Alcock, *Trans Metal. Soc. (A.I.M.E.)* 233 (1965) 1359.