

Sur l'Utilisation d'une Electrode Ponctuelle dans les Cellules à Oxyde Electrolyte Solide

I. Application aux Mesures Thermodynamiques et à la Détermination du Nombre de Transport Electronique de l'Electrolyte*

P. FABRY, M. KLEITZ, AND C. DEPORTES

Groupe de Recherche "Electrochimie des Solides," U.E.R. Chimie et Physico-Chimie des Matériaux, Université Scientifique et Médicale de Grenoble, E.N.S. d'Electrochimie—Domaine Universitaire, 38-Saint Martin D'Hères France

Received July 6, 1971

Sous faible pression gazeuse, les réactions d'échange d'oxygène entre le contact triple d'une électrode du type: métal, O₂/oxyde électrolyte et la phase gazeuse environnante sont très lentes. Nous avons pu vérifier que ce phénomène peut conduire à des erreurs dans le calcul des nombres de transport électronique des oxydes solides lorsque des systèmes gazeux sont utilisés pour effectuer la mesure. Par suite de cette lenteur de la réaction d'échange d'oxygène, les réactions locales au niveau du contact triple restent généralement équilibrées. Dans de telles conditions, l'électrode peut être utilisée pour effectuer une micropotentiométrie. Nous avons mis au point cette technique sur des électrodes ponctuelles. Son application à différentes réactions particulières permet d'améliorer notablement les conditions des mesures thermodynamiques et des nombres de transport électronique.

Under low oxygen pressures, the oxygen exchange rate is very low between the triple contact of an electrode of the type: metal, O₂/solid oxide electrolyte and the surrounding gas. We confirmed that this low exchange rate may cause erroneous calculations of the electronic transport number of solid oxides when gaseous systems are involved in the measurement. Also, for this low exchange rate, local equilibrium often prevails at the triple contact. Under such conditions the electrode can be used for micropotentiometric measurements. We have perfected the technique using point electrodes. Its application to different particular reactions allows a significant improvement in thermodynamic and electronic transport measurements.

Introduction

Les recherches entreprises dans notre laboratoire, à partir de 1963 (2-4), sur la cinétique des réactions d'électrode sur les oxydes électrolytes solides, ont conduit à étudier les caractéristiques électrochimiques de cellules associant, de part et d'autre d'une même paroi d'électrolyte (cf. Fig. 1):

une électrode de grande surface dite contre électrode, réalisée à l'aide d'un revêtement métallique poreux (platinage par exemple);

une électrode "ponctuelle" dite électrode de travail, obtenue par simple mise en contact d'une pointe métallique avec l'électrolyte solide.

* Partie de la thèse de spécialité de Fabry (1).

Un tel montage a été repris depuis par Guillou et al. (5).

Les résultats obtenus ont montré que lorsque la contre électrode est maintenue sous une pression partielle d'oxygène suffisamment élevée, la surtension globale de la cellule est pratiquement égale à la surtension de l'électrode de travail, la contre électrode jouant le rôle d'électrode de comparaison impolarisable. L'étude de la surtension, en régime stationnaire ou transitoire, de l'électrode ponctuelle O₂-Pt/zircone stabilisée a permis de proposer une interprétation du mécanisme de la réaction d'électrode à oxygène (3, 4, 6).

L'extension de cette étude à d'autres types d'électrodes ponctuelles, en particulier à l'élec-

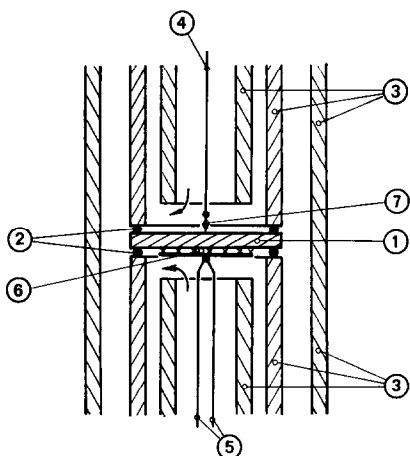


FIG. 1. Schéma de principe de la cellule de mesure: (1) pastille d'électrolyte solide; (2) joint métallique; (3) tube d'alumine étanche; (4) fil de platine; (5) couple Pt/Pt-Rh_{10%}; (6) platinage et plaquette de platine (contre électrode); (7) pointe métallique étudiée (électrode de travail).

trode Pt, CO-CO₂/zirconne stabilisée, a permis de dégager une propriété intéressante de ces électrodes: la surtension apparaissant sous courant est due presque exclusivement à la lenteur des réactions d'échange de matière entre la zone de contact triple et la phase gazeuse. En d'autres termes, les processus réactionnels qui interviennent au niveau du contact triple sont généralement beaucoup plus rapides que les processus d'apport des espèces gazeuses (adsorption et diffusion). La zone de contact triple de l'électrode peut donc être considérée, dans ces conditions, comme un micro-système redox (s) en équilibre électrochimique, lentement alimenté en une espèce oxydante ou réductrice

présente dans le gaz environnant (G). Nous avons schématisé un tel système sur la Fig. 2 dans le cas où le gaz environnant est constitué par un mélange argon-oxygène (Fig. 2a) et CO-CO₂ (Fig. 2b).

Une telle électrode permet donc en principe d'effectuer une micropotentiométrie au niveau du contact triple.

Dans la présente étude, nous nous sommes proposés d'abord de vérifier que cette propriété de l'électrode ponctuelle pouvait être conservée dans le cas où elle était réalisée avec un métal oxydable. Nous avons ensuite appliqué cette propriété à la mise au point d'une nouvelle méthode de détermination de grandeurs thermodynamiques et du nombre de transport électronique de l'électrolyte. Nous montrerons à cette occasion que la lenteur des processus d'échange de matière entre la phase gazeuse et l'électrode peut être à l'origine d'erreurs dans les mesures de f.e.m. sous courant nul. Dans une deuxième publication (7) nous présenterons les résultats obtenus en appliquant cette même méthode à la mesure des tensions d'oxydoréduction des défauts ponctuels dans les oxydes électrolytes solides.

I. Dispositif Expérimental

L'ensemble de la cellule de mesure et des circuits de gaz fait l'objet d'une autre publication (8). Nous rappellerons simplement ici le principe de cette cellule qui est schématisée sur la Fig. 1.

L'électrolyte solide utilisé est préparé sous forme de disque fritté. L'étanchéité entre l'atmosphère de référence et l'atmosphère de travail est réalisée à l'aide de joints métalliques

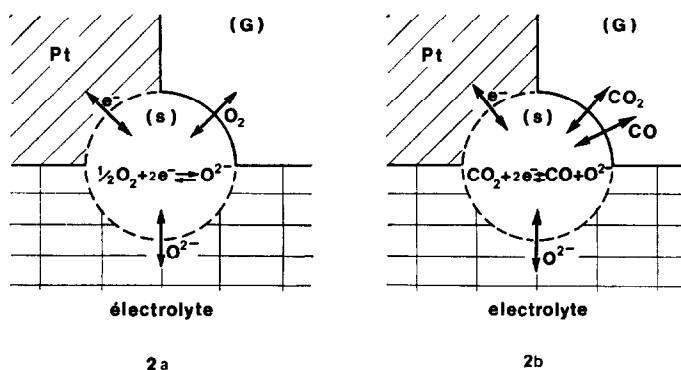


FIG. 2. Représentation symbolique du contact triple: (a) le gaz environnant (G) est un mélange argon-oxygène; (b) le gaz environnant (G) est un mélange CO-CO₂.

(or, platine) pressés en permanence. La pointe métallique qui fait l'objet de l'étude est simplement posée en contact avec l'électrolyte solide; un fil de platine relie cette pointe à l'extérieur de la cellule. La composition du gaz de travail est mesurée en amont et en aval de l'appareil à l'aide de jauges à oxygène à électrolyte solide; on s'assure ainsi qu'il n'y a pas de variation notable de cette composition lors du passage du gaz dans la cellule.

II. Application d'une Electrode Ponctuelle aux Mesures Thermodynamiques

1. Description de la Méthode

La mesure consiste à enregistrer en fonction du temps la f.e.m. E_m de la chaîne électrochimique:

$O_2(P)$, Pt/Me/électrolyte solide/Pt, $O_2(P_{ref})$ (I)
(électrode ponctuelle) (contre électrode)

durant l'oxydation du métal Me par l'oxygène contenu dans le gaz environnant (cas de l'étude d'un système Me-MeO). La pression d'oxygène P est choisie suffisamment faible pour que l'apport d'oxygène à l'interphase Me/électrolyte soit lent.

Si les conditions initiales correspondent à une interphase Me/électrolyte libre de tout oxyde du métal Me, on observe différentes parties sur la courbe $E_m(t)$ enregistrée (cf. Fig. 3). Ces différentes parties correspondent à l'augmentation progressive de l'activité de l'oxygène au niveau du contact triple. On distinguera essentiellement trois étapes:

l'étape initiale (I) correspond à l'adsorption d'oxygène sur le métal et l'électrolyte au voisinage

du contact triple, et à sa dissolution dans le métal,

la deuxième étape (II) correspond à l'existence d'un équilibre local entre l'oxygène adsorbé, le métal et son oxyde; durant cette étape la vitesse de formation de l'oxyde est nettement supérieure à la vitesse d'apport de l'oxygène,

la troisième étape (III) est atteinte lorsque la vitesse de formation de l'oxyde devient inférieure à la vitesse d'apport de l'oxygène par suite de l'accroissement de la couche d'oxyde formé: il n'y a plus équilibre local.

Lorsque le métal, son oxyde et l'oxygène adsorbé sont en équilibre (étape II), ils constituent un système monovariant; à une température donnée, l'activité locale de l'oxygène est fixée et la f.e.m. de la chaîne électrochimique (I) est constante. L'étape (II) est donc caractérisée par une valeur constante de la f.e.m. et réciproquement, l'existence d'une f.e.m. constante pendant un certain intervalle de temps constitue une preuve de l'existence d'un équilibre local du type considéré.

Pour réaliser des conditions initiales convenables, c'est-à-dire une interphase Me/électrolyte libre de tout oxyde, deux techniques peuvent être utilisées:

soit un nettoyage mécanique de la pointe métallique suivi éventuellement d'une réduction chimique des traces d'oxyde restant,

soit une réduction électrochimique in situ de l'oxyde présent à l'interphase.

Dans le premier cas, la pointe polie immédiatement avant la mesure doit être introduite rapidement dans la cellule; la réduction chimique

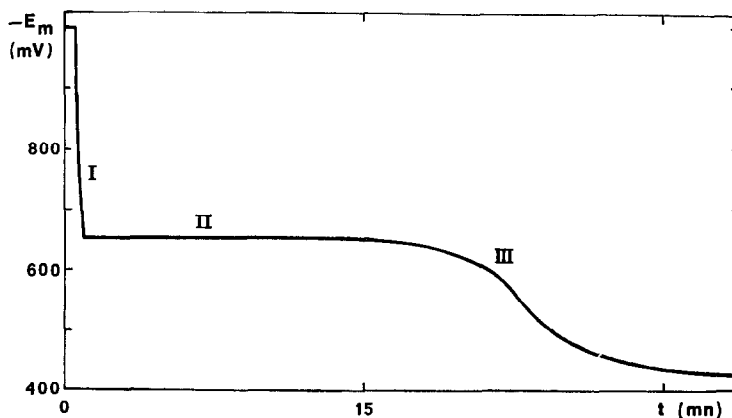


FIG. 3. Variation de la f.e.m. de la cellule: $(Ar-O_2)Pt$, $Ni/(ZrO_2)_{0.91}(Y_2O_3)_{0.09}/Pt$, (air) au cours de l'oxydation du nickel ($T = 906^\circ$).

complémentaire peut éventuellement s'effectuer dans la cellule elle-même en utilisant un premier gaz de travail réducteur dans lequel la pression d'oxygène est inférieure à la pression de dissociation de l'oxyde étudié.

La réduction électrochimique in situ peut être simplement obtenue en appliquant à la chaîne électrochimique

$O_2 (P)$, Pt/Me/MeO/électrolyte/Pt, $O_2 (P_{ref})$, (II)

une différence de potentiel supérieure à la f.e.m. de la chaîne correspondant à l'équilibre Me–MeO et inférieure à la différence de potentiel pour laquelle l'électrolyte utilisé serait réduit [cf. Réf. (7)]. Cette différence de potentiel devra être appliquée pendant un temps suffisant pour que tout l'oxyde présent entre le métal Me et l'électrolyte soit effectivement réduit; dans des conditions convenablement choisies, ce temps est généralement de l'ordre de quelques minutes. La contre électrode étant impolarisable, les variations de la f.e.m. mesurée E_m traduisent dès l'interruption du courant de réduction, les variations de la tension de l'électrode de travail.

Ce deuxième procédé de régénération des conditions initiales est particulièrement aisé à mettre en œuvre puisqu'il ne nécessite que l'application d'une ddp aux bornes de la cellule de mesure, à l'exclusion de toute autre opération (modification de l'atmosphère gazeuse, refroidissement de la pointe métallique, démontage de la cellule. . .).

Cette technique de réduction électrochimique d'un système oxydoréducteur à l'électrode a déjà été utilisée par plusieurs auteurs. Diaz et Richardson (9) ont utilisé cette méthode pour régénérer une électrode de référence (Ni–NiO) utilisée lors de la mesure de l'activité de l'oxygène dans le cuivre fondu. Barbi (10–12)¹ a effectué des mesures thermodynamiques à partir de courbes de dépolarisation de chaînes électrochimiques du type:

Pt/Me–MeO_x/ThO₂–LaO_{1,5}/Me'–Me'O_y/Pt.
(III)

(où: Me= Fe, Al, Ni, Nb et: Me' = Fe, Nb.)

Dans les expériences décrites par Barbi les deux électrodes Me–MeO_x et Me'–Me'O_y sont massives, traversées par la même densité de courant lors de la réduction électrochimique et

¹ Depuis la rédaction de notre manuscrit, Barbi a publié des résultats de travaux récents où cette technique a été utilisée dans des conditions d'application bien définies (31).

environnées par le même gaz de travail; dans de telles conditions, une difficulté essentielle réside dans le choix d'une électrode de référence qui ne soit pas polarisable.

Remarque. La méthode que nous avons décrite peut évidemment être utilisée pour étudier un équilibre entre deux oxydes. Les conditions initiales correspondront alors à la chaîne:

$O_2 (P)$, Pt/Me/MeO_a/électrolyte solide/Pt,
 $O_2 (P_{ref})$,
(électrode ponctuelle) (contre électrode)

et l'on observera l'apparition d'un deuxième oxyde MeO_b recouvrant MeO_a. Toutefois, cette mesure n'est correcte que si l'oxyde MeO_a est conducteur électronique (1).

2. Application à l'Etude de l'Equilibre Ni–NiO

Nous nous sommes essentiellement préoccupés de vérifier la validité de la méthode précédemment décrite en étudiant l'équilibre Ni–NiO dont les données thermodynamiques sont actuellement connues avec une bonne précision.

Cette étude a été effectuée dans les conditions suivantes:

électrolyte: (ZrO₂)_{0,91} (Y₂O₃)_{0,09} (pureté des oxydes 99,9%)

pointe métallique: nickel pur (99,99%)

gaz de référence: air à la pression atmosphérique

gaz de travail: mélange argon–oxygène de composition variable ($10^{-7} < P_{O_2} < 10^{-3}$ atm)

température comprise entre 515 et 1150°.

Dans une première série d'expériences, nous avons étudié en détail l'influence de différents facteurs susceptibles d'intervenir dans la détermination du palier de f.e.m. représentatif de l'équilibre Ni–NiO sur la courbe $E_m = f(t)$.

a. Réalisation des conditions initiales. Nous avons comparé les résultats obtenus respectivement:

avec une pointe de nickel polie par usinage et introduite rapidement dans la cellule de mesure

avec une pointe plus ou moins oxydée, soumise in situ à une réduction électrochimique préalable. A 940°, par exemple, les conditions de réduction électrochimique étaient les suivantes: ddp appliquée 1 V, temps de réduction 1 mn.

Sous une pression d'oxygène de travail de 10^{-6} atm, nous avons obtenu des valeurs de f.e.m. correspondant aux paliers égales à moins d'un

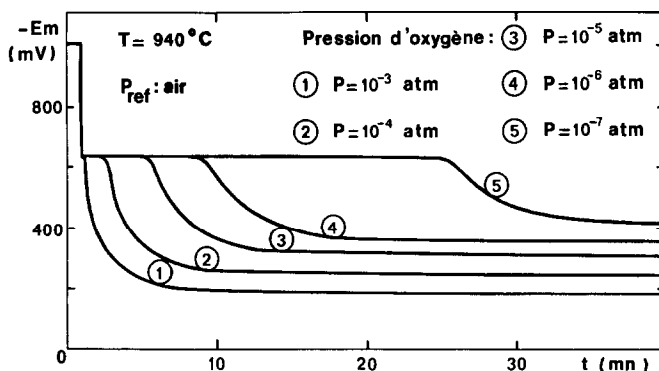


FIG. 4. Variation de la f.e.m. de la cellule: $(\text{Ar-O}_2)\text{Pt}$, $\text{Ni}/(\text{ZrO}_2)_{0.91}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.09}/\text{Pt}$, (air) au cours de l'oxydation du nickel pour différentes pressions d'oxygène dans le gaz de travail.

mV près (633 mV). Ce résultat montre que la réduction électrochimique permet bien de réaliser la réduction de tout l'oxyde présent entre le métal et l'électrolyte.

b. Valeur de la ddp appliquée durant la réduction électrochimique initiale. Si cette ddp n'est pas trop supérieure à $E_0 + RI$ (E_0 étant la f.e.m. correspondant à l'équilibre Ni-NiO, RI la chute ohmique de la cellule), elle n'a pas d'influence sur la mesure. Nos expériences ont portées sur des ddp comprises entre 800 et 1500 mV par rapport à une électrode à air. Ce résultat permet en particulier d'affirmer qu'aucune polarisation ne subsiste à la contre électrode.

c. Durée de la réduction électrochimique initiale. Au-delà du temps nécessaire à la réduction de tout l'oxyde présent entre le métal et l'électrolyte, la durée de réduction n'a aucune influence sur la f.e.m. mesurée. Nos expériences ont portées sur des durées de réduction comprises entre 30 sec et 30 min.

d. Pression d'oxygène (P) dans le gaz de travail. Nous avons reproduit sur la Fig. 4 les courbes d'oxydation obtenues après des polarisations identiques (ddp appliquée 1 V, temps de réduction 1 min) pour différentes pressions partielles d'oxygène de travail. Les f.e.m. correspondant aux paliers sont indiquées sur le Tableau I. La précision des mesures semble meilleure lorsque

TABLE I

P_{O_2} (atm)	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}
$-E_0$ (mV)	630	630	631	633	634
	après polarisation de 5 min				

l'on utilise un gaz épuré à quelques ppm d'oxygène; les écarts observés sont de l'ordre de quelques millivolts.

e. Comparaison avec les résultats publiés. Nous avons déterminé les valeurs de E_0 à différentes températures comprises entre 515 et 1152°. Nous avons déduit des valeurs numériques de nos mesures, en appliquant la méthode des moindres carrés, l'enthalpie libre de formation de l'oxyde NiO (γ) en équilibre avec le métal Ni (β) dans l'intervalle de température (788°–1425°K):

$$\Delta G^0 (788-1425^\circ\text{K}) = -111\,435 + 40.344T \pm 200 \text{ cal.}$$

Ce résultat est représenté sur la Fig. 5. A titre de comparaison, nous avons porté sur cette même figure les valeurs expérimentales obtenues par Kiukkola et Wagner (13). Par ailleurs, les droites d'interpolation proposées par différents auteurs sont:

Rizzo et al. (14):

$$\Delta G^0 (973-1273^\circ\text{K}) = -112\,900 + 41.50T$$

Steele (15):

$$\Delta G^0 (900-1400^\circ\text{K}) = -111\,930 + 40.58T \pm 260$$

Charette et Flengas (42):

$$\Delta G^0 (911-1376^\circ\text{K}) = -111\,688 + 40.58T \pm 100$$

Fischer et Pateisky (16):

$$\Delta G^0 (873-1713^\circ\text{K}) = -110\,200 + 39.33T$$

Nos résultats sont en excellent accord avec ceux proposés par ces auteurs.

3. Avantages de la Méthode

Un premier avantage de la méthode réside dans la grande "souplesse" de la mesure. La

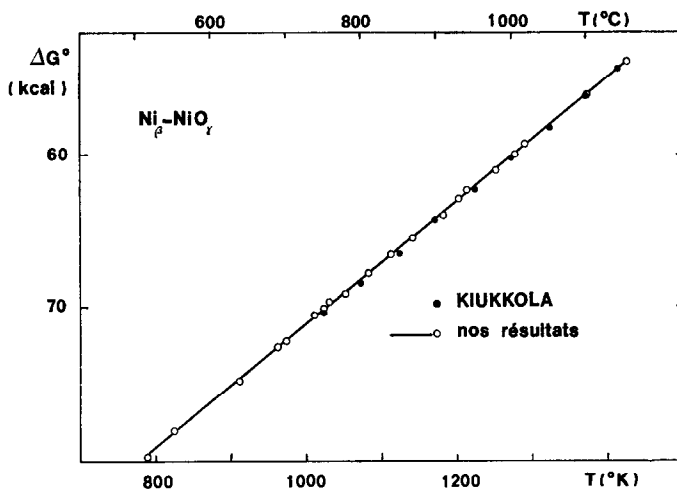


FIG. 5. ΔG° de la réaction $\text{Ni}_p + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{NiO}_p$.

régénération des conditions initiales par réduction électrochimique de l'oxyde étudié permet de répéter la mesure autant de fois qu'il est nécessaire et ceci quels que soient les traitements subis auparavant par la pointe métallique.

L'utilisation d'une électrode "ponctuelle" évite la préparation des "comprimés" constitués de mélanges métal-oxyde généralement utilisés; elle permet ainsi de réduire considérablement le temps nécessaire pour une mesure. Ceci est particulièrement intéressant lorsque l'on se propose de déterminer le nombre de transport électronique dans un oxyde électrolyte solide par la méthode de la f.e.m. (cf. Sect. III).

Cette méthode permet de s'assurer que la f.e.m. mesurée correspond bien aux conditions d'équilibres étudiées, ce qui n'est pas toujours le cas des méthodes traditionnelles.

Elle est applicable à l'étude des oxydes superficiels et à la formation d'oxyde sur une face donnée d'un monocristal métallique.

Elle n'est pas perturbée par le flux d'oxygène dû à la semiperméabilité électrochimique de l'électrolyte, ce flux joue le même rôle que le flux d'oxygène provenant de la phase gazeuse et ne modifie que la longueur du palier observé sur la courbe $E_m = f(t)$.

Conformément à la remarque de Vecher et Vecher (17), elle permet d'utiliser une pression d'oxygène de référence pour laquelle le nombre de transport électronique à la contre électrode t_e est très faible ce qui permet de minimiser le nombre de transport électronique moyen \bar{t}_e .

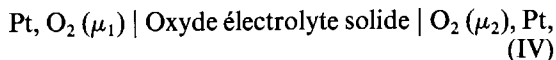
Cette méthode permet enfin de choisir l'oxygène pur ou l'air à la pression atmosphérique

comme atmosphère de référence. Dans ces conditions la pression de référence peut être mesurée avec une très grande précision.

III. Application de l'Electrode Ponctuelle à la Mesure du Nombre de Transport Electronique dans les Oxydes

1. Rappel sur la Méthode de la f.e.m.

Pour déterminer la part de conduction électronique des oxydes électrolytes solides, on fait généralement appel à la méthode électrochimique stationnaire, dite "de la f.e.m.," qui consiste à intercaler l'électrolyte entre deux électrodes réversibles différentes. La chaîne électrochimique est alors la suivante:



μ_1 et μ_2 sont les potentiels chimiques de l'oxygène aux deux électrodes.

Si $\mu_1 > \mu_2$, la différence de potentiel E_m mesurée sous courant nul est liée à la valeur thermodynamique de la f.e.m. E_{th} par la formule:

$$E_m = (1 - \bar{t}_e) E_{th}$$

$$E_m = (1 - \bar{t}_e) \frac{\mu_1 - \mu_2}{4F}, \quad (1)$$

où \bar{t}_e est la valeur moyenne du nombre de transport électronique dans l'intervalle $\mu_1 - \mu_2$.

Le potentiel chimique de l'oxygène est fixé aux électrodes soit:

par un mélange gazeux (ex: Ar-O₂, CO-CO₂, H₂-H₂O)

par un équilibre hétérogène (métal-oxyde métallique ou oxyde₁-oxyde₂ d'un même métal).

2. Influence de la Semiperméabilité Electrochimique sur les Mesures du Nombre de Transport Electronique par la Méthode de la f.e.m.

L'utilisation de cette méthode suppose que le potentiel chimique de l'oxygène au voisinage du contact triple (dans le microsysteme(s), cf. Fig. 2) est égal à celui fixé par le mélange gazeux ou l'équilibre hétérogène utilisé. Ceci suppose, en particulier, l'absence de flux d'oxygène notable apportant ou consommant de l'oxygène au niveau du microsysteme(s). Or un tel flux d'oxygène peut résulter de la perméabilité de l'électrolyte à l'oxygène. Cette perméabilité a été observée par de nombreux auteurs (18-21). Elle résulte:

de la porosité ouverte dans les matériaux frittés (perméabilité physique), porosité qu'il est possible de minimiser en utilisant un électrolyte solide de qualité convenable,

du phénomène inévitable de semiperméabilité électrochimique à l'oxygène (22-30) résultant de l'existence d'une part de conduction électronique.

Dans de telles conditions, le schéma de la Fig. 2 doit être modifié comme il est indiqué sur la Fig. 6.

Dans le cas d'une électrode où la pression d'oxygène dans le gaz est fixée par un balayage à l'aide de mélange argon-oxygène (Fig. 6a), un régime stationnaire s'établira caractérisé par une valeur commune des flux J et \bar{J} d'oxygène échangés par le microsysteme(s) respectivement avec le gaz (adsorption, désorption et diffusion) et l'électrolyte (semiperméabilité). Suivant que

l'électrode constitue la cathode (pôle positif) ou l'anode (pôle négatif) de la chaîne, le microsysteme(s) sera appauvri ou enrichi en oxygène par rapport au gaz:

à la cathode: $\mu^{s2} < \mu^{G2}$ et à l'anode: $\mu^{s1} > \mu^{G1}$

La f.e.m. de la chaîne sera alors égale à:

$$E'_m = (1 - \bar{i}_e) \frac{\mu^{s1} - \mu^{s2}}{4F}. \quad (2)$$

Si l'on compare avec la relation (1) on voit que $E'_m < E_m$, la valeur de \bar{i}_e déterminée sera donc entachée d'une erreur par excès. L'écart sera d'autant plus accentué que les flux d'apport ou de départ seront plus faibles et que le flux de semiperméabilité électrochimique sera plus élevé.

Dans le cas d'une électrode où la pression partielle d'oxygène est fixée par balayage d'un mélange CO-CO₂ ou H₂-H₂O, un phénomène analogue se manifestera (cf. Fig. 6b). Il pourra toutefois être atténué par l'effet tampon dû à l'équilibre local $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2$ dans le microsysteme (s), tout au moins si le rapport des activités des deux espèces CO et CO₂ n'est pas trop différent de l'unité.

Remarquons qu'un tel phénomène peut apparaître même si le gaz (G) est homogène. Le test qui consiste à vérifier que la vitesse de balayage du gaz au voisinage de l'électrode n'a pas d'influence sur la valeur de la f.e.m. ne prouve nullement qu'il y a équilibre entre ce gaz et le microsysteme (oxygène adsorbé ou dissous) qui fixe la tension de l'électrode, mais simplement l'existence d'un état stationnaire dans lequel le processus de diffusion en phase gazeuse n'est pas limitant.

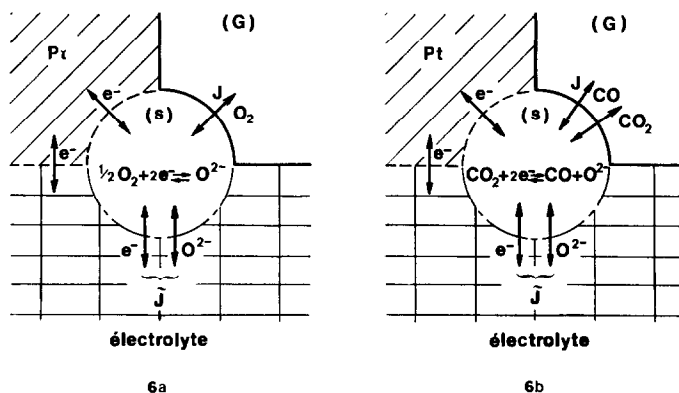


FIG. 6. Représentation symbolique du contact triple, cas de l'existence d'un flux de semiperméabilité électrochimique \bar{J} : (a) le gaz environnant (G) est un mélange argon-oxygène; (b) le gaz environnant (G) est un mélange CO-CO₂.

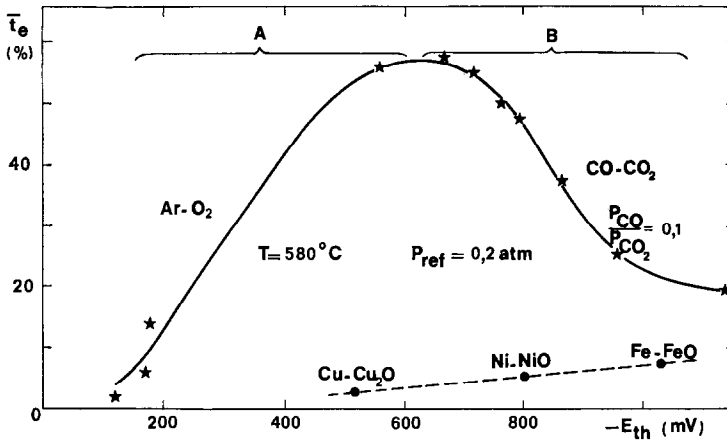


FIG. 7. Nombre de transport électronique moyen de l'électrolyte $(\text{ZrO}_2)_{0.80}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.16}(\text{CeO}_2)_{0.04}$. Comparaison des résultats obtenus en utilisant des équilibres gazeux et des équilibres Me-MeO.

3. Utilisation de l'Electrode Ponctuelle Pour la Détermination du Nombre de Transport Electronique dans les Electrolytes Solides

La méthode de mesure proposée au chapitre précédent pour la détermination de grandeurs thermodynamiques peut être appliquée directement ici à la détermination du nombre de transport électronique moyen. Il suffit en effet d'utiliser différentes pointes métalliques (Cu, Fe, Ni, Co, Cr. . .) et d'enregistrer les courbes d'oxydation $E_m = f(t)$ correspondantes; on déterminera ainsi les valeurs de E_0 correspondant aux différents équilibres métal-oxyde. Connaissant les valeurs correspondantes des pressions partielles d'oxygène, la relation (1) permettra de calculer, suivant le formalisme habituel, la valeur moyenne de \bar{t}_e dans l'intervalle de pression étudié.

L'application de cette méthode n'est pas perturbée par l'existence du phénomène de

semiperméabilité électrochimique. En effet, pour autant que l'on observe un palier sur la courbe $E_m(t)$, on peut être assuré que la f.e.m. mesurée alors correspond bien à l'équilibre entre le métal et son oxyde, c'est-à-dire à la pression d'oxygène théorique prévue au niveau de l'électrode.

Nous avons appliqué cette méthode aux électrolytes $(\text{ZrO}_2)_{0.80}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.16}(\text{CeO}_2)_{0.04}$ et $(\text{ZrO}_2)_{0.75}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.10}(\text{CeO}_2)_{0.15}$. Le tableau ci-dessous donne, pour les différents produits utilisés, le fournisseur, le degré de pureté et les principales impuretés:

Produits	Fournisseurs	Pureté	Principales impuretés
ZrO ₂	Zircoa	99.9	Fe, Mg, Si, Ni, Mn
Y ₂ O ₃	Pechiney St Gobain	99.9	Fe, Mg, Cu, As
CeO ₂	Pechiney St Gobain	99.9	

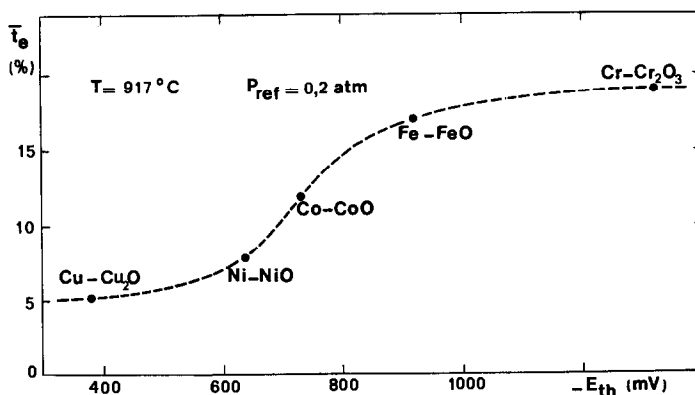
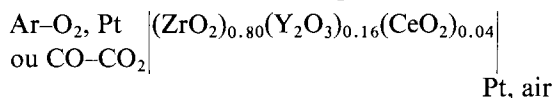


FIG. 8. Nombre de transport électronique moyen de l'électrolyte $(\text{ZrO}_2)_{0.75}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.10}(\text{CeO}_2)_{0.15}$.

Les résultats sont portés sur les Figs. 7 et 8. Dans le cas de l'électrolyte $(ZrO_2)_{0.80}(Y_2O_3)_{0.16}(CeO_2)_{0.04}$ nous avons comparé les résultats obtenus avec ceux que donne l'utilisation d'électrodes à mélanges gazeux. Pour cela nous avons réalisé la chaîne électrochimique suivante :



en choisissant volontairement comme gaz de travail des mélanges Ar-O₂ pauvres en O₂ et des mélanges CO-CO₂ pauvres en CO. Les résultats obtenus sont reportés sur la Fig. 7. Les écarts observés par rapport à la méthode de l'électrode ponctuelle sont très importants et ceci plus particulièrement dans les domaines A (où P_{O_2} est très faible) et B (où P_{CO}/P_{CO_2} est très faible).

Ces résultats confirment expérimentalement l'analyse théorique proposée précédemment et montrent que l'utilisation de mélanges gazeux aux électrodes pour la mesure du nombre de transport électronique par la méthode de la f.e.m. peut conduire à des erreurs importantes dans le cas où la conductivité électronique du matériau étudié est notable.

Il est probable que les grandes différences entre les résultats publiés concernant l'apparition de la conductivité électronique dans la zircone stabilisée à très haute température résultent comme précédemment de l'utilisation de méthodes différentes. Les auteurs (21, 32-35) qui ont utilisé comme gaz de mesure des mélanges gazeux H₂-H₂O ou CO-CO₂ observant par exemple à 1600° des valeurs de f.e.m. s'écartant notablement des valeurs théoriques dès $P_{O_2} = 10^{-9}$ atm. Par contre, l'utilisation d'équilibres hétérogènes métal-oxyde tels que Cr-Cr₂O₃ (36-41) conduit à des valeurs de f.e.m. proches des valeurs théoriques jusqu'à des pressions d'oxygène de l'ordre de 10^{-13} atm.

Références

1. P. FABRY, Thèse de spécialité, Grenoble, 1970.
2. Contrat DGRST No 61 FR 136: 3ème rapport annu. (Déc. 1964).
3. M. KLEITZ, J. BESSON, AND C. DEPORTES, *Journées Int. Etudes Piles à Combustibles Bruxelles, 1965*; *Rev. Energ. Primaire* 3, 35 (1966).
4. M. KLEITZ, C. DEPORTES, AND J. BESSON, *C. r. Journées Int. Etudes Piles Combust., 2nd, Bruxelles* (1967), 354.
5. M. GUILLOU, J. MILLET, AND S. PALOUS, *Commun. Congr. C.I.T.C.E., 104*, Elmau (Avril 1967); *Electrochim. Acta* 13, 1411 (1968).
6. M. KLEITZ, thèse, Grenoble, 1968.
7. P. FABRY, M. KLEITZ, AND C. DEPORTES, to be published.
8. P. FABRY, E. SCHOULER, M. BONNAT, AND M. KLEITZ, to be published.
9. C. M. DIAZ AND F. D. RICHARDSON, in "Electromotive Force Measurements in High Temperature Systems" (C. B. Alcock, ed.), p. 29. Inst. of Mining and Metallurgy, London, 1968.
10. G. B. BARBI, *Trans. Faraday Soc.* 62, 1589 (1966).
11. G. B. BARBI, *Z. Naturforsch.* A23, 800 (1968).
12. G. B. BARBI, *Z. Naturforsch.* A24, 1580 (1969).
13. K. KIUKKOLA AND C. WAGNER, *J. Electrochem. Soc.* 104, 379 (1957).
14. F. E. RIZZO, L. R. BIDWELL, AND D. F. FRANCK, *Trans. Met. Soc. AIME* 239, 593 (1967).
15. B. C. H. STEELE, in "Electromotive Force Measurements in High Temperature Systems" (C. B. Alcock, ed.), p. 3. Inst. of Mining and Metallurgy, London, 1968.
16. W. A. FISHER AND G. PATEISKY, *Arch. Eisenhuettenw.* 41 (7), 661 (1970).
17. A. A. VECHER AND D. V. VECHER, *Russ. J. Phys. Chem.* 41, 685 (1967).
18. H. H. MOEBIUS AND R. HARTUNG, *Silikat. Tech.* 16, 276 (1965).
19. H. H. MOEBIUS, *Z. Phys. Chem.* 233, 425 (1966).
20. E. FOERSTER AND H. RICKERT, *Arch. Eisenhuettenw.* 40, 475 (1969).
21. W. A. FISHER AND D. JANKE, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main)* 69, 11 (1970).
22. Y. M. OVCHIMIKOV, S. V. KARPACHEV, A. D. NEUMIN, AND S. F. PAL'GUEV, *Ogneupory* 30, 40 (1965).
23. A. W. SMITH, F. W. MESZAROS, AND C. D. AMATA, *J. Amer. Ceram. Soc.* 49, 240 (1966).
24. A. A. VECHER AND D. V. VECHER, *Dokl. Akad. Nauk Beloruss SSR* 11, 610 (1967).
25. J. BESSON, C. DEPORTES, AND M. KLEITZ, *Piles Combust.*, 87. Editions Technip Paris 1965.
26. A. A. VECHER AND D. V. VECHER, *Russ. J. Phys. Chem.* 42, 418 (1968).
27. R. HARTUNG AND H. H. MOEBIUS, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* 243, 133 (1970).
28. R. FABRE, thèse de spécialité, Grenoble, 1967.
29. L. HEYNE AND N. M. BEEKEMANS, *Brit. Ceram. Soc. Meet. London, Dec. 1969*.
30. H. ULLMAN, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* 237, 71 (1968).
31. G. B. BARBI, *J. Less-Common Metals* 22, 487 (1970).
32. R. BAKER AND J. W. WEST, *J. Iron Steel Inst. (London)* 204, 212 (1966).
33. W. A. FISHER AND W. ACKERMAN, *Arch. Eisenhuettenw.* 36, 643 (1965).
34. W. A. FISHER AND W. ACKERMAN, *Arch. Eisenhuettenw.* 36, 695 (1965).
35. W. A. FISHER AND D. JANKE, *Arch. Eisenhuettenw.* 39, 89 (1968).
36. K. SCHWERTPFEGER, *Trans. Met. Soc. AIME* 239, 1276 (1967).

37. C. GATELIER AND M. OLETTE, *C. R. Acad. Sci.* **266**, 1133 (1968).
38. C. GATELIER, K. TORSSELL, AND M. OLETTE, *C. R. Acad. Sci.* **266**, 1753 (1968).
39. R. J. FRUEHAN, *Trans. Met. Soc. AIME* **242**, 2007 (1968).
40. R. J. FRUEHAN, L. T. MARTONIK, AND E. T. TURKDOGAN, *Trans. Met. Soc. AIME* **245**, 1501 (1969).
41. R. J. FRUEHAN, *Trans. Met. Soc. AIME* **245**, 1215 (1969).
42. G. C. CHARETTE AND S. N. FLENGAS, *J. Electrochem. Soc.* **115**, 796 (1968).