

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

### II. Application a la Détermination des Tensions d'Oxydoreduction des Defauts Ponctuels dans 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'Herès, France*

Received February 12, 1972

Une méthode de mesure directe des tensions d'oxydoréduction des défauts ponctuels dans les électrolytes solides est décrite. Des mesures ont été effectuées sur plusieurs électrolytes solides à base de dioxyde de zirconium  $ZrO_2$  ou de dioxyde de hafnium  $HfO_2$ .

Les résultats obtenus nous ont permis de préciser le domaine d'application de ces électrolytes en particulier en ce qui concerne la variation de leur conductivité électronique. Ils nous ont permis également de déterminer les réactions qui interviennent lors de la réduction électrochimique de la zirconie.

A method is described for direct measurement of oxidoreduction potential of point defects dissolved in solid electrolytes. Measurements were carried out with several solid oxide electrolytes based on zirconia  $ZrO_2$  and hafnia  $HfO_2$ .

Results allowed us to determine more accurately the electrolytic behaviour of these materials and the reactions involved in the electrochemical blackening of zirconia.

Nous nous sommes efforcés ici d'appliquer la méthode de mesure décrite dans l'article précédent (2) à l'étude des différents équilibres redox qui interviennent dans les électrolytes solides.

Le montage expérimental (Fig. 1) et la méthode de mesure sont identiques. Après réduction d'une petite fraction d'électrolyte entourant la pointe métallique, la tension de l'électrode est enregistrée durant la réoxydation lente du micro-système constitué par l'électrolyte réduit. La réduction de l'électrolyte peut être effectuée soit chimiquement, par mise en contact d'un métal réducteur (tantale par exemple), soit électrochimiquement en polarisant cathodiquement la pointe métallique en contact avec l'électrolyte. Toutefois, la signification des tensions mesurées est ici différente: en effet, la réduction locale de l'électrolyte solide au voisinage de l'électrode ponctuelle entraîne

généralement l'apparition d'une part de conduction électronique non négligeable; dans ces conditions la mesure s'effectue sur une cellule dont l'électrolyte solide n'est plus exclusivement ionique. Nous n'entrerons pas ici dans le calcul théorique de la correction à apporter à la valeur de la tension mesurée (cf. 3). Nous signalerons simplement un résultat expérimental important: les valeurs des tensions mesurées par cette méthode sont bien définies et caractéristiques de l'électrolyte solide étudié. Elles ne dépendent ni de la forme de la pastille utilisée, ni des conditions de réduction préalables (du moins dans un certain intervalle de tension), ni de la nature du métal constituant l'électrode (les résultats obtenus avec le platine, l'or, l'argent, le chrome et le graphite ont été comparés).

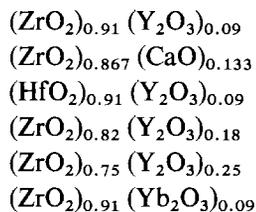
Signalons que Bray et Merten (4) et, plus récemment, Swinkels (5) ont également effectué des mesures similaires; mais leurs observations

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

portaient sur des électrodes massives. En ce qui concerne l'électrode ponctuelle, des premiers résultats qualitatifs obtenus dans notre laboratoire ont déjà été présentés (1, 3, 6).

### I. Préparation des Échantillons<sup>1</sup>

Les électrolytes suivants ont été préparés :



Le tableau ci-dessous précise pour les différentes matières premières utilisées le degré de pureté et les principales impuretés.

Produits	Fournisseurs	Pureté	Principales impuretés
ZrO <sub>2</sub>	Zircoa	99.9	Fe Mg Si Ni Mn
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pechiney St Gobain	99.9	Fe Mg Cu As
CaCO <sub>3</sub>	Prolabo	R.P. > 99	Na As Fe
CeO <sub>2</sub>	Pechiney St Gobain	99.9	
HfO <sub>2</sub>	Mac Kay	99.9	Fe Si Mn Mg
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Touzart et Matignon	99.9	

Les poudres d'oxydes purs (et éventuellement les carbonates) ont été mélangées dans les proportions convenables par cobroyage humide. Le mélange obtenu a été mis en forme par pressage à froid (1 T/cm<sup>2</sup>) dans un moule métallique à double effet.

Les échantillons ont été frittés à 1850°C dans un four propane-air dont l'atmosphère est maintenue oxydante afin d'éviter d'éventuelles réductions des espèces constituant l'oxyde électrolyte solide. Les variations de température au cours du frittage sont résumées dans le tableau suivant :

Montée en température	Palier	Descente en température
150°/hr jusqu'à 1650°C	2 hr à 1850°C	50°/hr: 1850 à 1800°C 100°/hr: 1800 à 900°C
50°/hr de 1650 à 1800°C		libre (<100°/hr) en dessous de 900°C

Après frittage, les échantillons ont été taillés aux dimensions choisies (diamètre 21.5 mm,

<sup>1</sup> Les échantillons ont été préparés dans notre laboratoire par G. Vitter et coll.

épaisseur variable entre 2 et 4 mm) à l'aide d'outils diamantés. Les deux faces planes ont été rectifiées, puis polies à la pâte diamant.

### II. Résultats Expérimentaux

A titre d'exemple, nous avons porté sur la Fig. 2 une courbe d'évolution de la tension de la cellule obtenue avec un électrolyte de composition (ZrO<sub>2</sub>)<sub>0.91</sub> (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.09</sub>. La réduction initiale avait été effectuée sous 2.3 V pendant 5 min. La courbe comporte quatre vagues correspondant respectivement à des tensions voisines de -2000 mV (vague A), -1850 mV (vague B), -1450 mV (vague C), -1150 mV (vague D), par rapport à l'électrode à air.

La vague A observée ne dure que quelques secondes, les vagues B et C plusieurs minutes;

la vague D est plus brève et moins bien définie que les deux précédentes.

Nous noterons  $E_A$ ,  $E_B$ ,  $E_C$ ,  $E_D$  les valeurs des tensions correspondant aux points d'inflexion des quatre vagues A, B, C, D. Nous avons mesuré les valeurs des tensions  $E_A$ ,  $E_B$ ,  $E_C$ ,  $E_D$  dans l'intervalle de température 900-1300°K pour les différents oxydes électrolytes préparés; les Figs. 3 à 6 représentent les résultats obtenus.

D'une façon générale nous avons observé que :

Pour les vagues B et C, les courbes  $E=f(T)$  ne présentent jamais de palier correspondant à une valeur constante de E contrairement à ce

qu'il avait été observé lors de l'étude des équilibres métal-oxyde (2); ceci provient vraisemblablement de ce que les espèces oxydées et réduites mises en jeu dans les équilibres redox ne cons-

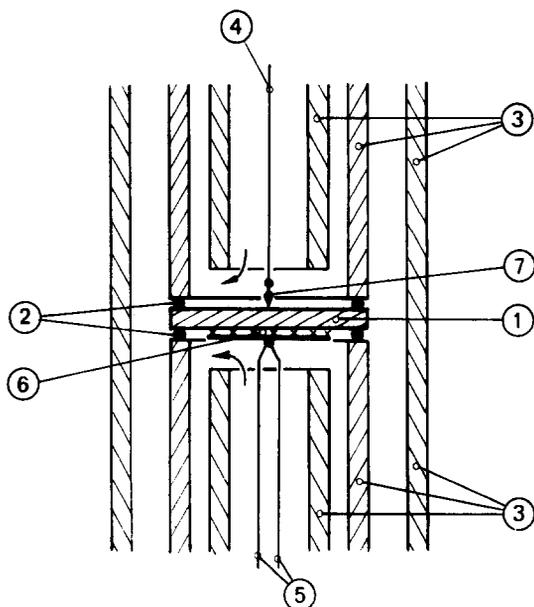


FIG. 1. Schéma de principe de la cellule de mesure: (1) pastille d'électrolyte solide; (2) joint métallique; (3) Tube d'alumine étanche; (4) fil de platine; (5) couple Pt/Pt-Rh<sub>10</sub>%; (6) platine et plaquette de platine (contre électrode); (7) pointe métallique étudiée (électrode de travail).

tituent pas des phases distinctes mais sont en solution dans la même phase.

Les vagues A, B et C se retrouvent pour tous les électrolytes étudiés alors que la vague D n'est pas toujours observée.

Avec l'électrolyte  $(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.10}$ , Bray et Merten (4) n'avaient observé à 1273°K que deux vagues, respectivement, à -1900 et -1660

mV. L'un de nous (3) avait observé dans le cas d'une zircone commerciale de composition voisine de  $(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}$  les trois vagues B, C et D à des tensions supérieures de 50 à 100 mV en valeur absolue aux résultats présentés ici.

### III. Essai d'identification du Système Redox Correspondant à la Vague D

Lors de l'étude de cette vague, nous avons pu effectuer les observations suivantes:

La vague devient de moins en moins nette lorsque la température décroît; en-dessous de 1050°K elle n'est pas toujours visible.

Elle n'apparaît pas avec tous les électrolytes,

Si l'on déplace la pointe métallique sur l'électrolyte au moment où la tension de l'électrode mesurée au cours de l'oxydation est voisine de  $E_D$  (-1150 mV) le phénomène observé est irréproductible: tantôt la tension de l'électrode reprend rapidement la valeur mesurée avant réduction, tantôt elle garde la valeur -1150 mV. En d'autres termes il semble que dans certaines conditions le système redox dont on mesure la tension puisse rester "attaché" à la pointe métallique.

Si l'on pose sur l'électrolyte une pointe de chrome pur, la tension de l'électrode s'établit rapidement à une valeur correspondant approximativement à l'équilibre thermodynamique Cr-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cette tension ne montre aucune tendance à évoluer vers la valeur -1150 mV. Le système redox D a donc un effet tampon négligeable, les quantités de matière impliquée dans son oxydation ou sa réduction sont vraisemblablement très faibles.

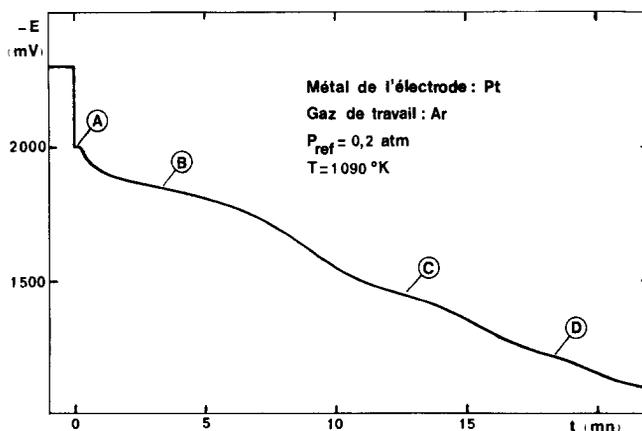


FIG. 2. Evolution de la tension de la cellule après réduction électrochimique de l'oxyde électrolyte solide  $(\text{ZrO}_2)_{0.91}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.09}$ .

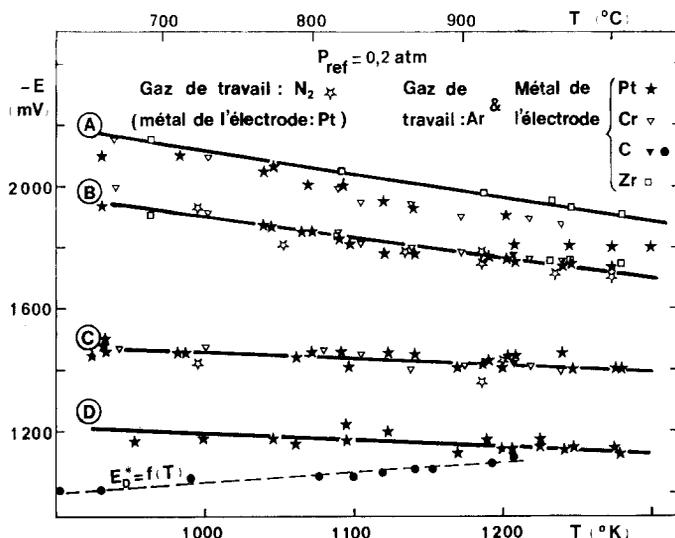


FIG. 3. Variation des tensions  $E_A, E_B, E_C, E_D$  en fonction de la température pour l'électrolyte  $(ZrO_2)_{0.91}(Y_2O_3)_{0.09}$ . Comparaison avec la courbe  $E_D^* = f(T)$  mesurée avec une pointe de graphite.

Parmi les espèces gazeuses susceptibles d'être réduites en phase adsorbée et de donner lieu à la vague D, on pourrait penser à des traces de CO et de  $CO_2$  réduites à l'état de carbone. Nous avons essayé de vérifier cette hypothèse en plaçant une pointe de graphite sur l'électrolyte en présence du même gaz de travail; la tension de l'électrode garde alors une valeur voisine de  $-1100$  mV, valeur qui, contrairement à  $E_D$ , augmente avec la température (cf. Fig. 3). Il semble donc difficile d'interpréter la vague D comme résultant de l'oxydation d'un dépôt de carbone à l'électrode.

Dans l'état actuel de nos résultats il ne nous est pas possible d'identifier le système correspondant à la vague D.

#### IV. Essai d'Identification du Système Redox Correspondant à la Vague C

Cette vague est observée avec tous les électrolytes et dans tout l'intervalle de température exploré. Elle correspond bien à l'oxydation d'une espèce dissoute dans l'électrolyte; en effet:

Le déplacement de la pointe métallique sur l'électrolyte au moment où la tension de l'élec-

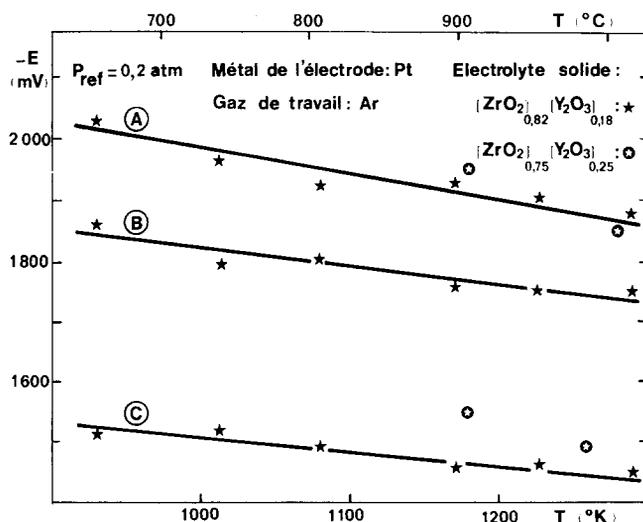


FIG. 4. Courbes  $(E_A, E_B, E_C) = f(T)$  pour les électrolytes  $(ZrO_2)_{0.82}(Y_2O_3)_{0.18}$  et  $(ZrO_2)_{0.75}(Y_2O_3)_{0.25}$ .

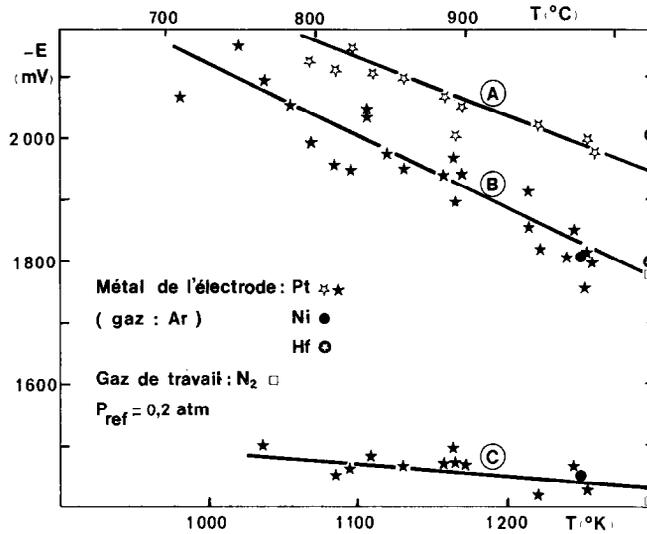


FIG. 5. Courbes  $(E_A, E_B, E_C) = f(T)$  pour l'électrolyte  $(\text{HfO}_2)_{0.91}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.09}$ .

trode mesurée au cours de l'oxydation est voisine de  $E_C$  conduit à un retour très rapide de cette tension vers la valeur mesurée avant réduction.

La réduction électrochimique de l'électrolyte est accompagnée d'une décroissance sensible de sa résistance; l'intensité du courant de réduction, à différence de potentiel appliquée constante, augmente légèrement au cours du temps (voir de plus la Fig. 7).

L'utilisation d'une réduction chimique montre un fort effet tampon de la part du système redox correspondant à la vague C; les quantités de matière impliquées au cours de l'oxydation ou de la réduction sont donc importantes; si l'on

pose par exemple une pointe de titane pur sur l'électrolyte la tension mesurée se fixe rapidement à valeur correspondant à la vague C alors que la tension mesurée devrait être comprise entre  $-1900$  et  $-2100$  mV suivant la nature de l'oxyde formé sur le titane. De la même façon, lorsque l'on utilise une pointe de tantale, la tension s'élève pendant quelques secondes jusqu'à une valeur proche de la valeur théorique (environ  $-1500$  mV à  $1200^\circ\text{K}$ ) puis décroît et se fixe à la valeur correspondant à la vague C.

Pour essayer de déterminer la nature de l'espèce dissoute, dont la réoxydation est à l'origine de la vague C, nous avons comparé

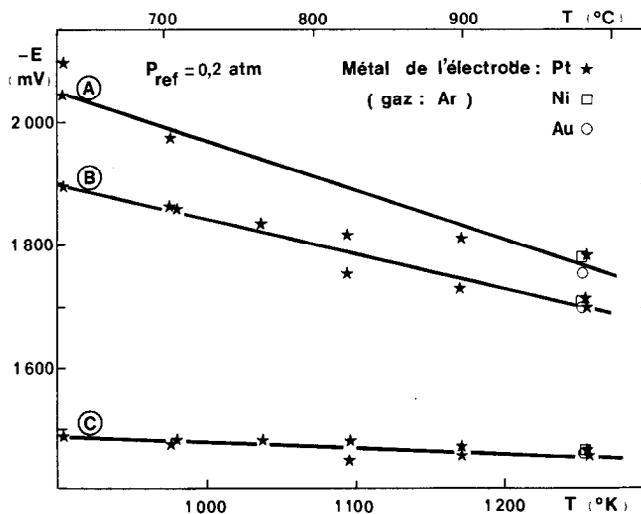


FIG. 6. Courbes  $(E_A, E_B, E_C) = f(T)$  pour l'électrolyte  $(\text{ZrO}_2)_{0.867}(\text{CaO})_{0.133}$ .

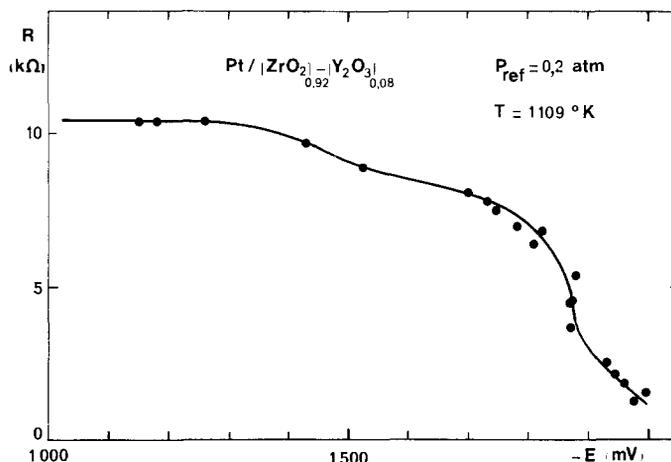


FIG. 7. Variation de la résistance d'une cellule à électrode ponctuelle en fonction de la tension de l'électrode (3).

les résultats obtenus avec les différents électrolytes étudiés. L'influence de la composition est la suivante:

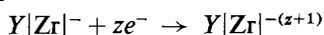
*Nature du métal de base.* Les valeurs de  $E_C$  obtenues sur des électrolytes à base de  $ZrO_2$  et  $HfO_2$  sont très voisines (cf. Figs. 3 et 5).

*Nature de l'oxyde dopant.* Les valeurs de  $E_C$  sont encore voisines lorsque les électrolytes sont dopés par  $Y_2O_3$  (Fig. 3),  $CaO$  (Fig. 6) ou  $Yb_2O_3$  ( $E_C$  voisin à  $T = 1260^\circ K$ ) pour des concentrations en lacunes voisines.

*Concentration en lacunes d'ion oxyde.* La comparaison des résultats obtenus avec les trois électrolytes de composition  $(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$  où  $x = 0.09-0.18-0.25$  montre que  $|E_C|$  croît légèrement lorsque le taux de lacune augmente (cf. Figs. 3 et 4).

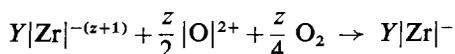
#### Interprétation

Quelques auteurs (7-9) ayant observé le passage de l'état d'oxydation III à II de certains lanthanides dans les solutions solides à base de  $CaF_2$ , on pourrait envisager qu'un processus de réduction analogue se déroule pendant la réduction électrochimique, processus qui s'écrirait par exemple<sup>2</sup>:



cette réaction de réduction étant accompagnée de l'apparition de  $z/2$  lacunes d'oxygène dans le cristal.

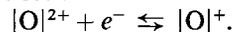
La vague C correspondrait alors à la réoxydation par l'oxygène suivant la réaction:



<sup>2</sup> Notation de Schottky en unités de construction.

Cette hypothèse semble ici à exclure, car il est très peu probable que cette réaction se produise à la même tension avec les trois dopants étudiés.

Un deuxième processus de réduction, déjà suggéré par l'un de nous (3), correspondrait au piégeage d'un électron dans une lacune d'oxygène suivant la réaction:



L'existence d'un phénomène analogue (coloration électrochimique) est bien connue dans les halogénures alcalins depuis les travaux de Pohl (10).

Cependant, comme il a été signalé (3), l'existence de la réaction précédente dans un matériau très concentré en lacunes  $|O|^{2+}$  devrait être accompagnée de profondes modifications du comportement de l'électrolyte par suite de l'apparition de lacunes  $|O|^{+}$ . On devrait observer:

soit des écarts positifs à la tension calculée suivant la loi de Nernst si la lacune  $|O|^{+}$  se comporte comme un ion individualisable,

soit une conduction électronique importante en raison des possibilités de saut des électrons entre les lacunes  $|O|^{+}$  et les lacunes  $|O|^{2+}$  si l'entité  $|O|^{+}$  ne représente que l'électron temporairement piégé.

Les faits expérimentaux ne semblent pas vérifier ces conséquences:

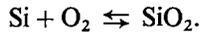
La variation de la résistance de l'électrolyte au voisinage de la vague C (cf. Fig. 7) reste faible.

On n'observe aucun écart important à la loi de Nernst au voisinage de cette même vague. L'étude du système  $Cr-Cr_2O_3$  par exemple, donne des résultats qui ne s'écartent par défaut que de 5% des valeurs théoriques.

Le fait qu'il soit possible de réduire électrochimiquement l'électrolyte au-delà de la vague C, prouve par ailleurs que le matériau reste principalement un conducteur ionique.

La seule façon de concilier ces résultats expérimentaux avec l'interprétation proposée serait d'admettre que d'une part, seules les lacunes libres d'oxygène participent à la réaction de réduction et que d'autre part, dans les électrolytes étudiés, seule une faible fraction des lacunes d'oxygène est effectivement libre, la majeure partie de ces lacunes étant associées aux cations du dopant.

Une troisième interprétation possible concernerait la réduction de la silice  $\text{SiO}_2$  toujours présente à l'état d'impureté dans les produits chimiques de base ( $\text{ZrO}_2$  et  $\text{HfO}_2$ ). Les tensions mesurées  $E_C$  semblent toutefois trop faibles pour correspondre à un équilibre tel que :



L'absence de variation notable de la tension  $E_C$  en fonction de la nature du métal de base constituant l'électrolyte, aurait cependant pu suggérer une hypothèse de ce type.

## V. Essai d'Identification des Systèmes Redox Correspondant aux Vagues A et B

Les tensions  $E_A$  et  $E_B$  sont très proches; il est difficile de les étudier séparément. Par ailleurs, la vague A étant généralement très brève et n'étant pas toujours aisément perceptible sur la courbe  $E=f(T)$ , nous avons parfois simplement pris pour valeur de  $E_A$  la tension lue immédiatement après rupture du courant.

Les deux vagues A et B ont pu être observées sur tous les électrolytes étudiés. Nous nous sommes assurés, en utilisant des tests analogues à ceux décrits précédemment, que ces vagues correspondaient également à l'oxydation d'espèces dissoutes dans l'électrolyte. Nous indiquons ci-après l'influence de différents facteurs que nous avons pu étudier sur les valeurs des tensions  $E_A$  et  $E_B$ :

**Concentration en lacune  $|O|^{2+}$ .** Les valeurs de  $E_A$  et  $E_B$  pour  $(\text{ZrO}_2)_{0.82}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.18}$  sont plus faibles que pour  $(\text{ZrO}_2)_{0.91}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.09}$ , l'écart étant d'autant plus accentué que la température est plus faible (cf. Figs. 3 et 4).

**Nature du dopant.** Les valeurs de  $E_A$  et  $E_B$  obtenues avec  $(\text{ZrO}_2)_{0.91}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.09}$  et  $(\text{ZrO}_2)_{0.867}(\text{CaO})_{0.133}$  sont pratiquement identiques.

**Nature du métal de base.** La nature du métal de base a une grande influence sur la valeur des tensions  $E_A$  et  $E_B$ . Les résultats obtenus avec  $(\text{ZrO}_2)_{0.91}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.09}$  et  $(\text{HfO}_2)_{0.91}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.09}$  sont comparés sur la Fig. 8.

### Interprétation de la vague A

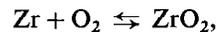
La zirconite noire qui a été étudiée par de nombreux auteurs (11-19) est très vraisemblablement un matériau réduit jusqu'au stade correspondant à la vague A puisque les auteurs ne semblent pas avoir effectué la réduction de l'électrolyte en cherchant à s'arrêter à un stade de réduction particulier. L'existence de traces de zirconite monoclinique dans cette zirconite noire (15-18) montre qu'il y a apparition d'une deuxième phase lors de la réduction poussée, la zirconite monoclinique observée résultant de l'oxydation de cette phase par les traces d'oxygène toujours présentes dans le gaz de travail. Plusieurs hypothèses peuvent être émises quant à la nature de cette phase; il peut s'agir soit de zirconium métal, soit d'un sous-oxyde de zirconium, soit d'un nitrure ou d'un oxy-nitrure de zirconium.

### Hypothèse de la Formation de Zirconium Métal

La vague A constitue l'étape ultime que l'on peut atteindre par réduction électrochimique. Il semble également que la vague A corresponde à l'étape ultime de la réduction chimique; en effet, dans des conditions aussi réductrices que celles correspondant à la présence de calcium métal en contact avec l'électrolyte, Schmalzried (20) a mesuré des tensions voisines de  $E_A$ .

En utilisant une électrode ponctuelle en praséodyme, métal très réducteur, nous n'avons par ailleurs observé aucune vague supplémentaire au-delà de  $E_A$  sur l'électrolyte  $(\text{ZrO}_2)_{0.91}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.09}$ .

L'étape ultime de la réduction de l'oxyde de base  $\text{ZrO}_2$  ou  $\text{HfO}_2$  étant évidemment la formation de zirconium ou d'hafnium métal, la vague A devrait correspondre aux équilibres :



ou



Nous avons tracé sur la Fig. 8 les valeurs thermodynamiques des tensions correspondant aux équilibres précédents telles que l'on peut les déduire des données de la littérature (21, 22) et en supposant que les phases métal et oxyde ne

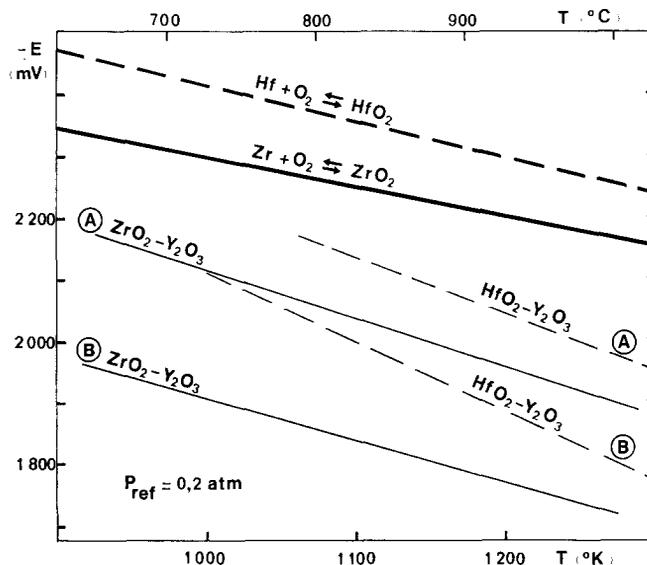


FIG. 8. Comparaison des courbes  $(E_A, E_B) = f(T)$  pour les électrolytes  $(ZrO_2)_{0.91} (Y_2O_3)_{0.09}$  et  $(HfO_2)_{0.91} (Y_2O_3)_{0.09}$  avec les données thermodynamiques des systèmes Zr-ZrO<sub>2</sub> et Hf-HfO<sub>2</sub>.

sont pas miscibles. L'écart entre ces valeurs et les résultats expérimentaux est important; en particulier les pentes des différentes courbes ne sont pas les mêmes. De telles différences pourraient être expliquées principalement par l'existence d'une conductivité électronique élevée de l'électrolyte dans les conditions de la mesure. Nous nous sommes efforcés de vérifier directement l'hypothèse de la formation de zirconium lors de la réduction en utilisant une électrode en zirconium. Après réduction électrochimique initiale, on constate d'une part, qu'aucune nouvelle vague n'apparaît et d'autre part, que la vague A est beaucoup plus nette ( $E_A$  garde une valeur constante pendant une dizaine de secondes). Nous avons mis à profit ce fait pour déterminer la tension  $E_A$  avec une meilleure précision. Les valeurs expérimentales ainsi obtenues ont été reportées sur la Fig. 3. On peut noter qu'elles sont légèrement supérieures à celles évaluées à partir des courbes obtenues avec une électrode de platine et ceci plus particulièrement vers les hautes températures.

#### Hypothèse de la Formation d'un Sous-Oxyde

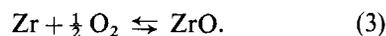
Selon Gokhstein et Khaikin (16), la zircone réduite électrochimiquement contiendrait le sous-oxyde ZrO. Dans ces conditions on pourrait penser:

Soit que la réduction initiale s'arrête au stade

de formation du sous-oxyde. La vague A correspondrait dans ce cas, pour la zircone, à l'équilibre:



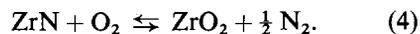
Soit qu'il y ait bien réduction initiale à l'état de métal et que la réaction d'oxydation du métal passe par la phase intermédiaire du sous-oxyde. Dans le cas de la zircone, la vague A correspondrait alors à l'équilibre:



Cependant, Wilcockson et Casselton (17) pensent que le sous-oxyde ZrO n'est pas stable en phase solide et que les composés cubiques observés aux rayons X dans les zircons réduites sont des nitrures ou des oxynitrures. L'étude de Zainulin et coll. (23) confirme ce point de vue.

#### Hypothèse de la Formation de Nitrure

La formation de nitrure ou d'oxynitrure de zirconium lors de l'électrolyse de la zircone en présence d'azote a été observée par différents auteurs (12, 17). Dans les conditions de nos mesures, on pourrait imaginer que la vague A résulte également de la formation de nitrure due à la présence de trace d'azote dans l'argon utilisé. La vague A correspondrait alors à l'équilibre:



Nous nous sommes efforcés de vérifier ce point en effectuant le tracé des courbes  $E = f(t)$

en présence d'azote à une pression partielle comprise entre 1 et  $10^{-4}$  atm. Dans ces conditions:

La vague A n'a pas été observée

La vague B n'est pas modifiée (cf. Fig. 3)

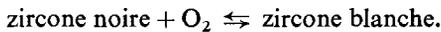
La vague observée pour une tension voisine de  $E_C$  est notablement plus longue.

L'influence de la pression d'azote dans la gamme de pression choisie n'est pas décelable sur les courbes enregistrées.

Ces résultats bien qu'exclusivement qualitatifs semblent indiquer que le comportement de ZrN est différent de celui observé sur la vague A. Ceci confirmerait l'hypothèse de l'apparition de Zr métal (ou Hf suivant l'électrolyte).

#### Interprétation de la Vague B

L'apparition du zirconium métal ne rend pas compte d'un des phénomènes les plus marquants de l'électrolyse de la zircone, à savoir l'apparition d'une très importante conductivité électronique (12) comme le montre la Fig. 7. Un tel phénomène est très certainement lié à une modification de la composition de la phase fluoritique elle-même. Macroscopiquement cette modification correspond à une réduction de l'électrolyte; on peut en effet obtenir la même augmentation de conductivité par simple chauffage de l'électrolyte à haute température en présence de corps réducteurs tels que le carbone ou le tungstène. En première approximation la vague B correspondrait à l'équilibre:



La zircone noire est très certainement caractérisée par la présence de certains atomes de zirconium à des degrés d'oxydation inférieurs à 4, plus probablement encore par la présence d'électrons dans la bande de conduction du matériau. Dans de telles conditions, la vague B correspondrait à l'équilibre:



ou à une autre réaction du même type impliquant les lacune  $|\text{O}|^+$  ou  $|\text{O}|^0$ .

## VI. Conduction Electronique des Electrolytes Solides

Les résultats expérimentaux actuels ne nous permettent pas de connaître de façon certaine la nature des réactions correspondant aux vagues C et B; il n'est donc pas possible d'écrire les

équations qui conduisent à la conductivité électronique de l'électrolyte. Toutefois, l'existence de deux vagues B et C permet d'affirmer que cette conductivité électronique résulte de deux mécanismes distincts apparaissant dans des domaines différents de pression d'oxygène: on peut donc s'attendre à ce que la conductivité électronique de l'électrolyte, dans le domaine habituel de son utilisation c'est-à-dire pour des tensions inférieures à  $E_C$ , soit la somme de deux contributions:

$$\sigma_e = \sigma_1 \left( \frac{P_{\text{O}_2}}{P_1} \right)^{1/n_1} + \sigma_2 \left( \frac{P_{\text{O}_2}}{P_2} \right)^{1/n_2},$$

$\sigma_1, P_1, n_1, \sigma_2, P_2, n_2$  étant des constantes et  $P_{\text{O}_2}$  la pression d'oxygène avec laquelle l'électrolyte est en équilibre.

D'une façon plus précise, la conductivité électronique devrait qualitativement varier avec la pression d'oxygène comme il est indiqué sur la Fig. 9.

Cette affirmation est étayée par le fait que les mesures de la pression d'oxygène  $P_{\text{O}_2}^*$ , telle qu'elle est définie par Schmalzried (24), ont donné jusqu'à présent des valeurs très dispersées (on peut consulter à ce propos l'excellente étude bibliographique de Etsell et Flengas (25)). De plus, ces valeurs ne montrent aucune tendance centrale, et pourraient au contraire être réparties autour de deux valeurs moyennes qui correspondraient très approximativement à  $E_B$  et  $E_C$ . Patterson, Bogren, et Rapp (26) avaient déjà remarqué que les mesures de  $P_{\text{O}_2}^*$  étaient différentes suivant qu'elles étaient déduites des mesures de f.e.m. ou des mesures de la conductivité  $\sigma$ .

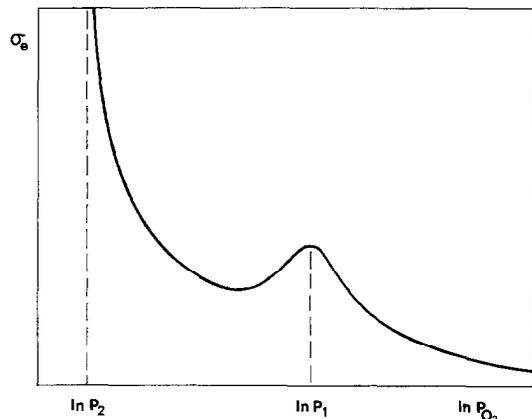


FIG. 9. Variation qualitative de la conductivité électronique des électrolytes à base d'oxyde de zirconium ou d'hafnium en fonction de la pression d'oxygène.

Si une telle affirmation est vérifiée, il en résultera que les calculs de Schmalzried (24) ne sont pas applicables directement aux cas des électrolytes à base de zircon et d'oxyde d'hafnium. Dans ces conditions, il est peu probable que la formule utilisée par Swinkels (5).

$$E_m = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2 \text{ réf}}}{P_{O_2}^*} \text{ (avec } E_m = E_A \text{ ou } E_B \text{)}$$

soit correcte.

Ajoutons encore la remarque suivante: si l'on choisit comme critère de qualité d'un électrolyte solide pour mesures thermodynamique les valeurs des tensions  $E_C$  et  $E_B$ , il semble, au vu de la Fig. 8, que les électrolytes à base d'oxyde d'hafnium soient meilleurs que leurs équivalents à base d'oxyde de zirconium, à basse température (pour  $T$  approximativement inférieure à  $1100^\circ\text{C}$ ). Les électrolytes à base d'oxyde de zirconium seraient par contre à préférer à plus haute température.

## References

1. P. FABRY, thèse de spécialité, Grenoble, 1970.
2. P. FABRY, M. KLEITZ, AND C. DEPORTES, *J. Solid State Chem.* **5**, 1 (1972).
3. M. KLEITZ, thèse, Grenoble, 1968.
4. D. T. BRAY AND V. MERTEN, *J. Electrochem. Soc.* **111**, 447-452 (1964).
5. D. A. J. SWINKELS, *J. Electrochem. Soc.* **117**, 1267-1268 (1970).
6. M. KLEITZ, J. BESSON, AND C. DEPORTES, Journées Int. d'Etudes des Piles à Combustibles, Bruxelles (1965); *Rev. Energ. Primaire* **3**, (1966). 35-41.
7. F. K. FONG, *J. Chem. Phys.* **41**, 2291-2296 (1964).
8. H. GUGGENHEIM AND J. V. KANE, *Appl. Phys. Lett.* **4**, 172-173 (1964).
9. V. F. PISARENKO AND V. V. POPOV, *Vop. Radiofiz. Spektrosk.* **3**, 80-83 (1967).
10. R. W. POHL, *Proc. Phys. Soc.* **49** (extra part), 3 (1937).
11. G. BERANGER, P. DESMARESCAUX, AND P. LACOMBE, *C. R. Acad. Sci.* **259**, 1961 (1964).
12. J. P. LOUP, Z. MIHAILOVIC, AND P. MORVAN, *C. R. Acad. Sci.* **261**, 109-112 (1965).
13. M. GUILLOU, J. MILLET, M. ASQUIEDGE, N. BUSSON, M. JACQUIN, AND S. PALOUS, *C. R. Acad. Sci.* **262**, 616-619 (1966).
14. R. E. W. CASSELTON, Symposium on M.H.D. Electric Power Generation, Varsovie (July 1968).
15. M. JACQUIN AND J. MILLET, *C. R. Acad. Sci.* **266**, 25-26 (1968).
16. Y. A. P. GOKHSTEIN AND R. A. KHAIKIN, *Teplofiz. Vys. Temp.* **7**, 1031-1033 (1969).
17. A. WILCOCKSON AND R. E. W. CASSELTON, *J. Amer. Ceram. Soc.* **53**, 293 (1970).
18. S. K. ADAMS AND R. E. W. CASSELTON, *J. Amer. Ceram. Soc.* **53**, 117 (1970).
19. J. LIVAGE AND C. MAZIERE, *C. R. Acad. Sci.* **260**, 5047 (1965).
20. H. SCHMALZRIED, *Z. Elektrochem.* **66**, 572 (1962).
21. J. F. ELLIOTT AND M. GLEISER, "Thermochemistry for Steelmaking," Vol. 1. Addison-Wesley, Reading, MA (1960).
22. A. GLASSNER, *U.S. At. Energy Comm. Argonne Nat. Lab.* 5750 (1957).
23. Y. G. ZAINULIN, S. I. ALYAMOVSKII, G. P. SHVEIKIN, AND P. V. GEL'D, *Izv. Akad. Nauk SSSR Neorg. Mater.* **6**, 1356 (1970).
24. H. SCHMALZRIED, *Z. Phys. Chem. (Frankfort am Main)* **38**, 87-102 (1963).
25. T. H. ETSSELL AND S. N. FLENGAS, *Chem. Rev.* **70**, 339-376 (1970).
26. J. W. PATTERSON, E. C. BOGREN, AND R. A. RAPP, *J. Electrochem. Soc.* **114**, 752 (1967).