

CHAPITRE 1 :

GENERALITES SUR LE PREFRITTAGE DES OXYDES

Cette première partie est d'abord un bref rappel des résultats des travaux antérieurs effectués au laboratoire concernant le préfrittage d'oxydes de grande surface spécifique. Ceci est fait de façon à établir une démarche générale d'étude du préfrittage des oxydes qui sera appliquée à l'oxyde de cérium.

I. Travaux antérieurs : anatase et alumine γ

L'étude du mécanisme de préfrittage du dioxyde de cérium fait suite aux travaux de J.L. HEBRARD (Réf. 1.1, 1.2 et 1.3) et M. DAUZAT (Réf. 1.4) concernant respectivement l'anatase et l'alumine γ . Elle s'inscrit donc dans la continuité de l'étude plus générale du préfrittage des oxydes de grande surface spécifique. Dans les deux cas précédemment étudiés le phénomène a pu être modélisé par une succession d'étapes élémentaires qui rend compte du transport d'une unité de construction du solide des zones à rayon de courbure positive vers les zones à rayon de courbure négatives.

On entend par unité de construction l'ensemble M^{2+} , O^{2-} d'un oxyde de formule MO par exemple.

Ce transport entraîne un grossissement des cristallites ou une perte de porosité donc une réduction de la surface spécifique du produit. Ceci peut être schématisé comme sur la figure 1.1. suivante :

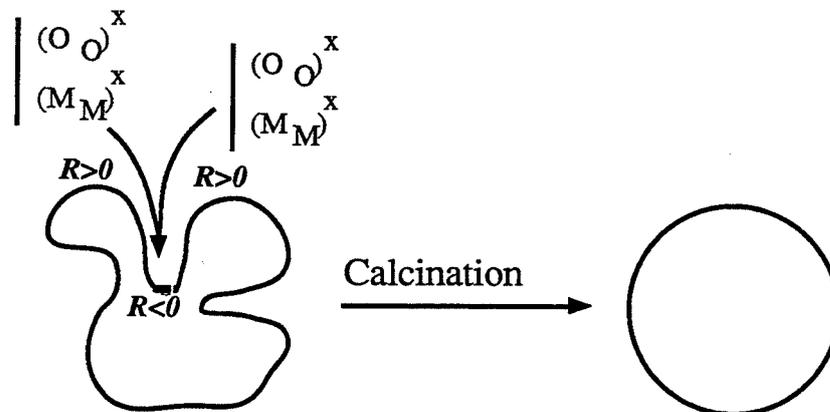
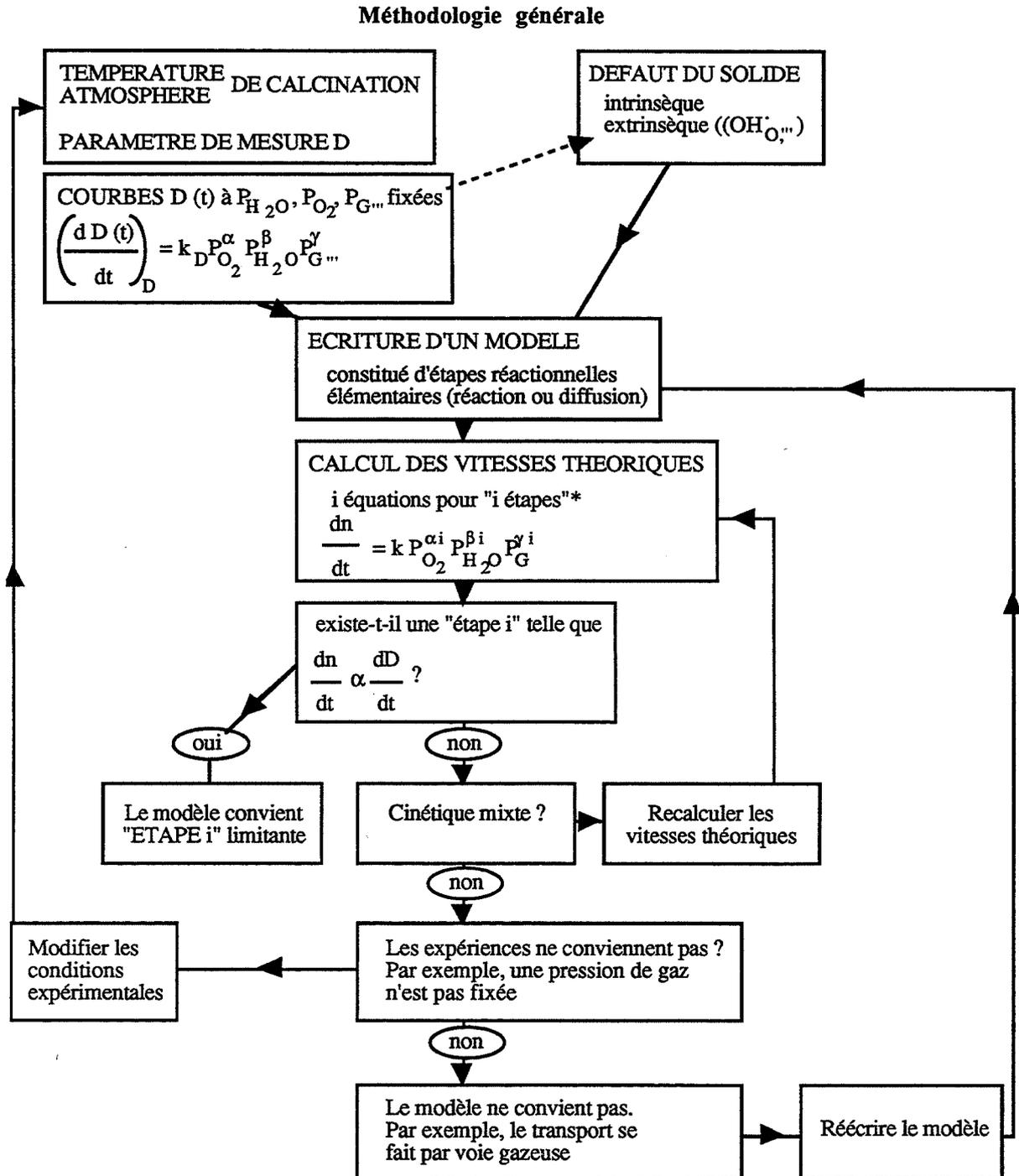


Figure 1.1. :
Transport des unités de construction des zones à rayon de courbure positive vers les zones à rayon de courbure négative et croissance des cristallites.

Le moteur de ce transport est le gradient de rayon de courbure à la surface des grains. En effet, celui-ci induit un gradient de la constante d'équilibre de l'oxyde avec l'atmosphère donc un gradient de concentration en défauts ponctuels des zones à rayon de courbure positif aux zones à rayon négatif. Ce modèle ne nécessite a priori aucune hypothèse géométrique sur la forme des grains ou cristallites.

II. Méthodologie

La synthèse des travaux précédents permet d'envisager une méthodologie générale pour l'étude du préfrittage des oxydes, qui est décrite par l'organigramme de la figure 1.2., et dont les différentes étapes sont détaillées ci-dessous.



*"l'étape i" comprend deux étapes élémentaires dans le cas d'une cinétique mixte

Figure 1.2. :
Organigramme de la méthodologie

II.1. Température et atmosphère de calcination

II.1.1. Température

La température de calcination doit être choisie de façon à observer une réduction de la surface spécifique suffisamment importante pendant des durées de calcination raisonnables : une chute d'environ 40 à 60 m²/g pour huit heures de calcination convient parfaitement pour un solide de 100 m²/g de surface initiale. Il faut également que cette perte de surface ne soit pas trop rapide pour pouvoir faire une étude cinétique.

II.1.2. Atmosphère de calcination

Du fait de la nature du solide (oxyde), la pression d'oxygène devra toujours être fixée. De plus, tous les gaz qui seront détectés au moyen d'une thermodésorption dans le domaine de température considéré (Cf. Annexe 1) devront être présents dans l'atmosphère gazeuse de calcination à des pressions partielles fixées de façon à ce que le solide soit effectivement en équilibre avec tous les constituants de la phase gazeuse pendant la calcination.

II.2. Défauts du solide

Les défauts intrinsèques majoritaires du solide doivent être connus. Pour la plupart des oxydes, une étude bibliographique suffit à les déterminer.

II.3. Grandeurs à mesurer

La surface spécifique est mesurée de façon classique par adsorption d'azote selon la méthode B.E.T. (Cf. Annexe 1 et 2). Cette surface sera notée S_{BET} . Cependant, l'équivalence entre la diminution de S_{BET} et le grossissement des cristallites n'est pas toujours vérifiée. Si le solide n'est pas parfaitement cristallisé, une réduction de S_{BET} n'implique pas nécessairement un grossissement des cristallites. La diminution de S_{BET} peut être également due à la formation de joint de grains sans qu'il y ait grossissement. Le mécanisme de transport d'unité de construction du solide s'applique en fait aussi bien à une réduction de porosité, à la formation de joints de grains ou au grossissement des cristallites. Il suffit de déterminer la grandeur à mesurer la mieux appropriée à l'étude du phénomène. D'une manière générale, une étude approfondie de la texture du produit et de son évolution doit permettre de déterminer la ou les grandeurs caractéristiques du phénomène étudié qui peuvent être :

- * S_{BET} : surface spécifique mesurée par adsorption d'azote
- * V_p : volume poreux mesuré par adsorption d'azote
- * D : diamètre des cristallites par diffraction des rayons X.

Par la suite, cette grandeur sera notée D .

II.4. Evolution de D au cours du temps

Un réseau de courbe de D en fonction du temps est ensuite établi pour chacun des gaz présents dans l'atmosphère de calcination : chaque courbe de ce réseau correspond à une pression partielle de ce gaz, toutes les autres pressions étant maintenues constantes. Ceci permet

au moyen d'un lissage approprié d'obtenir les vitesses $(dD/dt)_D$ pour chaque pression partielle du gaz étudié et pour toute valeur D de l'avancement.

II.5. Modèle de préfrittage

Ce modèle doit rendre compte sous forme d'étapes élémentaires du transport d'unité de construction du solide des zones à rayon de courbure positif vers les zones de rayon de courbure négatif. Ce transport se fait par l'intermédiaire de la diffusion des défauts du solide. Le modèle doit donc faire intervenir les défauts intrinsèques du solide. De plus, des défauts extrinsèques peuvent être à considérer. L'influence de l'atmosphère gazeuse peut aider à les déterminer. Par exemple, si le réseau de courbes $D(t)$ correspondant à la variation de la pression de vapeur d'eau montre que celle-ci a une influence, le modèle doit faire intervenir ce gaz et les défauts OH_O^- qui sont les ions hydroxyles.

II.6. Validité du modèle

La vitesse théorique du processus s'exprime par la variation au cours du temps du nombre n_c d'unités de construction dn_c/dt .

La vitesse expérimentale est la variation de D au cours du temps, soit dD/dt .

Cette vitesse est telle que :

$$\frac{dD}{dt} = \frac{dD}{dV} \frac{dV}{dn_c} \frac{dn_c}{dt} \quad (\text{E1.1.})$$

où : dV/dn_c est le volume molaire du solide indépendant de la pression des gaz et de l'avancement D.

dD/dV est la variation de D en fonction de V.

Que le paramètre D soit le diamètre des cristallites, la surface B.E.T. ou le volume poreux, on peut montrer que V peut se mettre sous la forme d'une fonction de D uniquement, $V = f(D)$. Ce terme dD/dV sera donc une constante pour un avancement fixé D.

La vitesse théorique du processus peut être calculée en considérant une étape i du modèle comme limitante. On obtient ainsi i expressions de la vitesse théorique possible :

$$v_{th_i} = \frac{dn_c}{dt} = k_i P_{\text{H}_2\text{O}}^{\alpha_i} P_{\text{O}_2}^{\beta_i} P_{\text{G}\dots}^{\gamma_i} \quad (\text{E1.2.})$$

Le modèle sera donc valable si on peut trouver une étape i telle que la vitesse expérimentale puisse se mettre sous la forme :

$$v_{exp_D} = \left(\frac{dD}{dt}\right)_D = k_{exp(D)} P_{\text{H}_2\text{O}}^{\alpha_{exp}} P_{\text{O}_2}^{\beta_{exp}} P_{\text{G}\dots}^{\gamma_{exp}} \quad (\text{E1.3.})$$

avec : $k_{exp(D)}$ indépendant des pressions

et : $\alpha_{exp} = \alpha_i$
 $\beta_{exp} = \beta_i$
 $\gamma_{exp} = \gamma_i$

Pratiquement, la vitesse expérimentale à avancement constant D est calculée à partir des réseaux de courbe $D(t)$ qui permette de déterminer successivement les coefficients α_{exp} , β_{exp} et γ_{exp} , en procédant comme le montre la figure 1.3. :

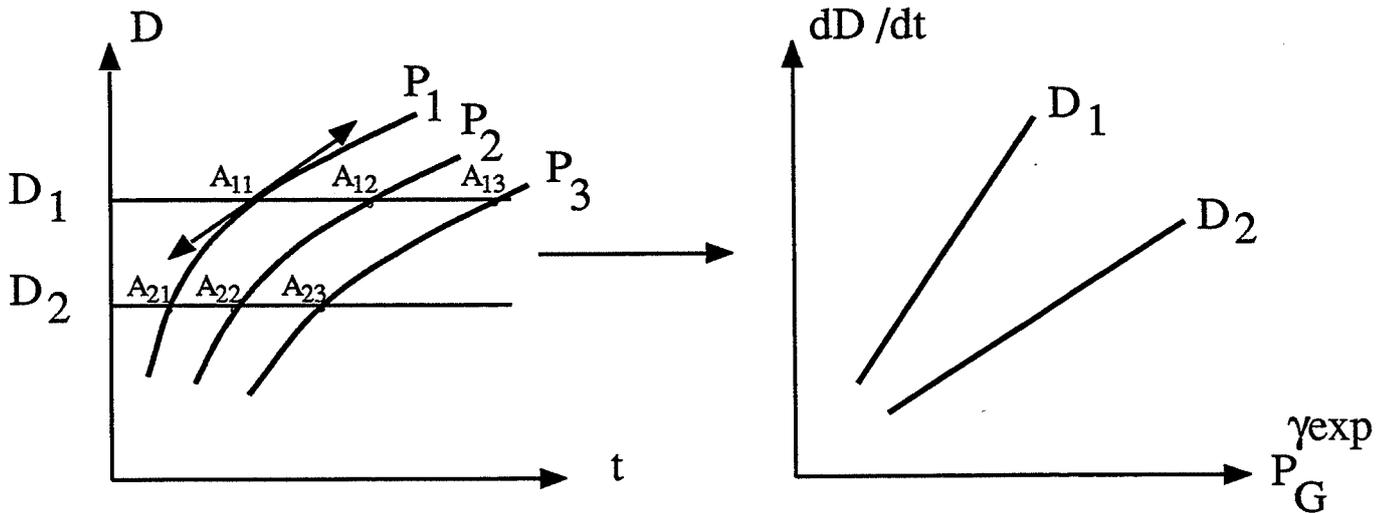


Figure 1.3. :
Détermination des coefficients expérimentaux α_{exp} , β_{exp} , γ_{exp} ...

Pour un avancement donné D_j , nous calculons la vitesse aux points A_{j1} , A_{j2} , A_{j3} correspondants aux pressions P_1 , P_2 et P_3 . Ces vitesses $(dD/dt)_{D_j}$ sont alors reportés dans un diagramme dD/dt en fonction de $P_G^{\gamma_{exp}}$, le coefficient γ_{exp} étant déterminé de façon à obtenir une droite. Cette droite passe par l'origine si le modèle convient d'après les équations E1.1. et E1.3.

Remarques :

- 1) Le fait de déterminer un coefficient $k_{exp}(D)$ indépendant des pressions confirme que le volume V peut effectivement se mettre sous la forme d'une fonction de D .
- 2) Le modèle peut être valable même si aucune étape i élémentaire ne peut être retenue. En effet, la cinétique du processus peut être une cinétique mixte : les vitesses théoriques calculées ne sont plus alors adaptées. En particulier s'il y a lieu d'envisager deux étapes i et j limitante, la vitesse théorique sera alors :

$$v_{th} = \frac{v_i v_j}{v_i + v_j} \quad (E1.4.)$$

- 3) Dans tout ce qui a été proposé précédemment, nous avons implicitement supposé que le phénomène se produisait suivant un seul mécanisme. Si au contraire, deux mécanismes parallèles 1 et 2 interviennent, il faut faire intervenir la vitesse calculée pour les étapes limitantes de chaque processus et la vitesse théorique v_{th} est alors :

$$v_{th} = v_{i_1} + v_{i_2} \quad (E1.5.)$$

Lorsque les deux vitesses ne sont plus du même ordre de grandeur, v_{th} a alors pour expression la vitesse calculée pour le mécanisme qui se déroule le plus rapidement.

BIBLIOGRAPHIE

- Réf. 1.1 : J.L. HEBRARD, M. PIJOLAT et M. SOUSTELLE
Solid State Ionics, 32133, (1989) 852-858
- Réf. 1.2 : J.L. HEBRARD, P. NORTIER, M. PIJOLAT et M. SOUSTELLE
J. Am. Ceram. Soc., 73 (1), (1990), 79-84
- Réf. 1.3 : J.L. HEBRARD
Thèse, Ecole des Mines de Saint-Etienne (1987)
- Réf. 1.4 : M. DAUZAT
Thèse, Ecole des Mines de Saint-Etienne (1989).

CHAPITRE 2 : GENERALITES SUR L'OXYDE DE CERIUM

Cette seconde partie permet au travers d'une revue bibliographique sur le dioxyde de cérium de mettre en évidence ses caractéristiques et propriétés les plus importantes pour l'étude qui nous intéresse. En particulier, elle permet d'établir quels sont les défauts intrinsèques majoritaires du dioxyde de cérium ainsi que les défauts extrinsèques qui sont introduits par dopage.

I. Structure cristalline

Le dioxyde de cérium a une structure cubique faces centrées, de type fluorite, de groupe d'espace $Fm\bar{3}m$. Les atomes de cérium occupent les positions $(0, 0, 0)$ et les oxygènes les positions $(1/4, 1/4, 1/4)$ et $(3/4, 3/4, 3/4)$. Chaque atome de cérium est donc entouré de huit oxygènes équivalents. Cette structure présente également des sites interstitiels en position octaédrique par rapport aux atomes de cérium. Ces sites sont également entourés de huit atomes d'oxygène. Le paramètre de maille du dioxyde de cérium est de $5,410 \text{ \AA}$ (Réf. 2.1). Le rayon ionique du cérium Ce^{4+} vaut $1,03 \text{ \AA}$ (Réf. 2.2). Le rayon du site interstitiel est lui de $1,01 \text{ \AA}$ (Figure 2.1.).

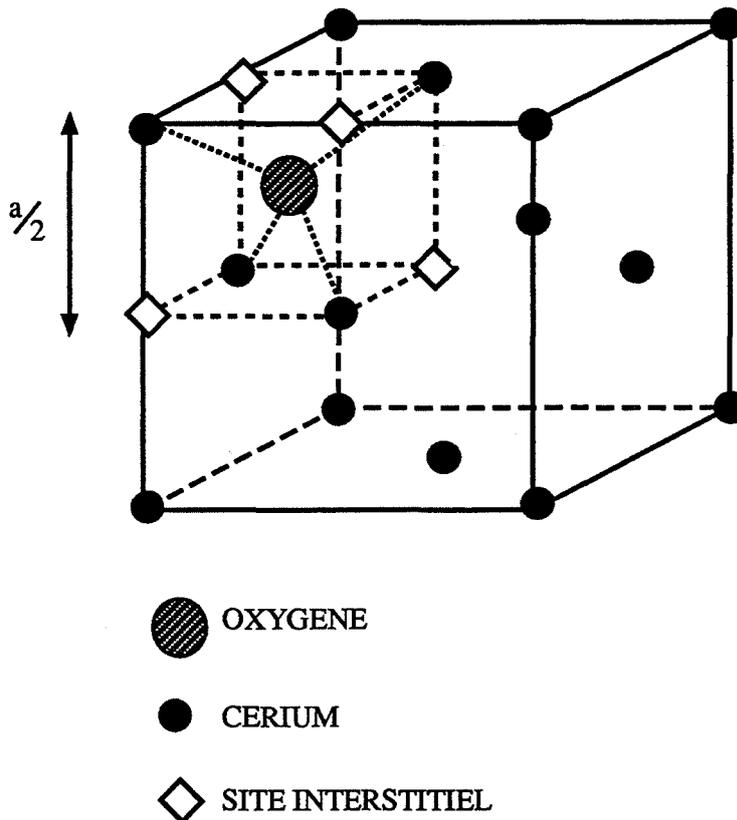


Figure 2.1. :
Structure cristalline de la cérium.

II. Stabilité thermodynamique

Sous de très faibles pressions d'oxygène, la cérine alors sous stoechiométrique en oxygène peut présenter par analyse en diffraction X d'autres structures que la structure cubique face centrée (Réf. 2.3 et 2.4). Mais ces formes ne sont stables que sous des pressions d'oxygène inférieures à 10^{-3} Pa. Sur la figure 2.2., est représenté le réseau des courbes de pression d'oxygène en fonction de l'écart à la stoechiométrie pour des températures fixées (Réf. 2.5). Elle montre que :

- pour une température supérieure à 953 K et un écart à la stoechiométrie x inférieur à 0,2, une seule phase existe,
- pour une température inférieure à 953 K et x inférieur à 0,2, une série de phases intermédiaires C_nO_{2n-2} peut coexister,
- pour une température supérieure à 1073 K et x de l'ordre de 0,3, une série de phases intermédiaires peut également coexister.

Toutefois, le domaine de pression d'oxygène concerné s'étend de 10^{-9} à 10^{-3} Pa : il s'agit donc de pressions très faibles par rapport à celles couramment utilisées dans les calcinations qui sont au moins de l'ordre de 100 Pa.

De plus ces phases intermédiaires sont si peu stables, que la mesure de leurs paramètres de maille ainsi que l'identification même de leurs structures sont délicates (Réf. 2.3 et 2.4).

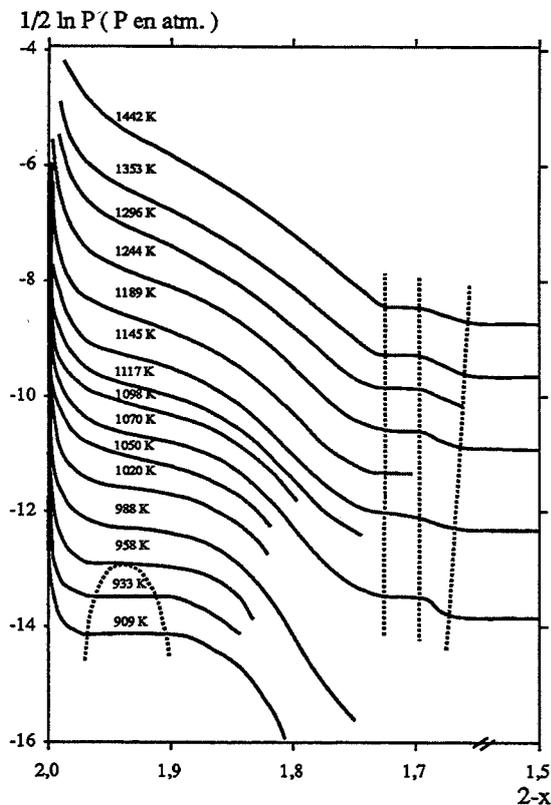


Figure 2.2. :
Phases stables du dioxyde de cérium.

III. Solutions solides

Le dioxyde de cérium a la propriété de former avec un grand nombre d'oxydes MO, M₂O₃ ou MO₂, une solution solide de structure cubique face centrée, les cations M²⁺, M³⁺ ou M⁴⁺ se substituant aux ions Ce⁴⁺ (Réf. 2.6 à 2.15). Une augmentation ou une diminution du paramètre de la maille a en effet pu être corrélée à l'introduction de cations de rayon ionique plus ou moins grand que celui des ions Ce⁴⁺. De plus, les cations dont le rayon ionique est le plus proche de celui du cérium sont ceux qui sont les plus solubles (Tableau 2.1.). Pour tous les cations envisagés, aucune autre phase d'oxyde autre que celle du dioxyde de cérium n'est détectée par diffraction des rayons X sur des produits calcinés à 1273 K jusqu'à des teneurs maximales en dopant de 10 % environ. Ces teneurs peuvent atteindre 30 à 40 % pour les cations dont le rayon ionique est proche de celui du Ce⁴⁺.

CATION	Mg ²⁺	Sc ³⁺	Yb ³⁺	Y ³⁺	HO ³⁺	Dy ³⁺	Gd ³⁺	Th ⁴⁺	Eu ³⁺	Sm ³⁺	Nd ³⁺	Ca ²⁺	La ³⁺	Sr ³⁺	Ba ²⁺
RAYON IONIQUE (Å)	0,72	0,745	0,868	0,90	0,90	0,91	0,94	0,94	0,95	0,96	0,98	1,00	1,13	1,18	1,35
% de cations à partir duquel on n'observe plus de déplacement de raies	<10%	?	20%	20%	20%	20%	20%	?	20%	20%	20%	23%	20%	29%	<10%
% de cation à partir duquel on observe une autre phase	30% MgO (Réf. 2.6)	6% (Réf. 2.7)	40% (Réf. 2.8, 9,10)	40% (Réf. 2.8, 9,10, 11,12)	40% (Réf. 2.8)	40% (Réf. 2.8)	40% (Réf. 2.8, 9,11, 12)	Toute proportion (Réf. 2.13)	40% (Réf. 2.8, 10)	40%-50% (Réf. 2.8, 9, 10)	40% (Réf. 2.9)	>30% (Réf. 2.6, 9)	40% (Réf. 2.6, 9,12)	30% SrCeO ₃ (Réf. 2.6)	<10% (Réf. 2.6)

Tableau 2.1. :
Solubilité des cations de différents rayons ioniques dans la cériine (les rayons ioniques indiqués sont ceux relevés dans la bibliographie et sont dans l'échelle de Pauling).

IV. Modèle de défauts ponctuels

IV.1. Présence de lacunes d'oxygène

La cériine est sous stoechiométrique en oxygène et il est acquis depuis une dizaine d'années qu'elle comporte des lacunes d'oxygène et non des cations interstitiels. Ce résultat est établi à partir de mesures de densité électronique sur les sites oxygènes et les sites interstitiels (Réf. 2.16 et 2.17), de paramètre de maille par diffraction des rayons X à haute température et de dilatation macroscopique (Réf. 2.18, 2.19 et 2.20). L'équilibre avec l'oxygène s'écrit donc comme suit :



IV.2. Conductivité électrique

L'interprétation des mesures de conductivité électrique de l'oxyde de cérium dopé ou non dopé fait également intervenir le même modèle de défaut comportant les lacunes d'oxygène et les électrons. D'une manière générale, la conductivité d'un solide comportant des espèces chargées y_i de nombre de charge z_i en concentration c_i s'écrit :

$$\sigma_t = \sum_i z_i q_e c_i \mu_i \quad (\text{E2.2.})$$

où : q_e est la charge de l'électron
 μ_i est la mobilité de l'espèce chargée considérée

Dans le cas de l'oxyde de cérium, σ_t s'exprime donc suivant :

$$\sigma_t = \sigma_e + \sigma_i \quad (\text{E2.3.})$$

où :

$$\sigma_e = q_e |e'| \mu_e z_e \quad (\text{E2.4.})$$

$$\sigma_i = q_e |V_O^{\circ\circ}| \mu_{V_O} z_{V_O} \quad (\text{E2.5.})$$

A l'aide de l'expression (E2.6.) de la constante d'équilibre et de l'électroneutralité (E2.7.), on peut montrer que les conductivités ionique σ_i , électronique σ_e et totale σ_t sont théoriquement proportionnelles à la pression d'oxygène à la puissance $-1/6$:

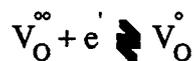
$$K = P_{O_2}^{1/2} |V_O^{\circ\circ}| |e'|^2 \quad (\text{E2.6.})$$

$$2 |V_O^{\circ\circ}| = |e'| \quad (\text{E2.7.})$$

et :

$$\sigma_e \propto P_{O_2}^{-1/6}, \quad \sigma_i \propto P_{O_2}^{-1/6} \quad \text{et} \quad \sigma_t \propto P_{O_2}^{-1/6} \quad (\text{E2.8.})$$

Expérimentalement, la conductivité dépend effectivement de la pression d'oxygène mais selon des lois en $P_{O_2}^{-1/n}$ avec n égal à 4 ou 5 (Réf. 2.21 et 2.22). Ceci a d'abord été expliqué par un équilibre supplémentaire d'ionisation des lacunes d'oxygène :



Dans ce cas σ_i est proportionnel à $P_{O_2}^{-1/4}$:

$$\sigma_i \propto P_{O_2}^{-1/4} \quad (E2.9.)$$

En fait des études plus récentes montrent que la seule présence d'impuretés M^{n+} ($n = 2$ ou 3) peut expliquer ces résultats, à l'aide de considérations générales sur l'importance relative des conductivités σ_e et σ_i et sur l'effet de cations M^{n+} sur σ_i (Réf. 2.23 et 2.24).

IV.2.1. Importance relative de la conductivité électronique σ_e et ionique σ_i

Pour la plupart des solides, la conductivité électronique σ_e est beaucoup plus élevée que la conductivité ionique σ_i car les électrons sont en général beaucoup plus mobiles que les ions ($\mu_e \gg \mu_{V_O}$). Cependant, dans le cas des composés ioniques, la mobilité électronique est déterminée par les interactions des électrons avec les modes polaires du cristal : dans ces solides, les électrons induisent une déformation locale du réseau qui les entourent, ce qui tend à les piéger dans des puits de potentiel (Réf. 2.25).

Lorsque ces interactions électrons-phonons sont fortes, les électrons sont piégés dans des sites déterminés et ne peuvent se mouvoir que sur le site voisin par un mécanisme de saut. Dans ce cas, la diffusion des électrons se produit donc de manière analogue à celle des ions.

En utilisant la relation de Nernst-Einstein (Equation (E2.10.) et (Réf. 2.26)),

$$\mu_i = \frac{q_e z_i}{RT} D_i \quad (E2.10.)$$

où D_i est le coefficient de diffusion de l'espèce i ,

il vient pour exprimer les mobilités μ_e et μ_{V_O} :

$$\left. \begin{aligned} \mu_e &= \frac{-q_e}{RT} D_e e^{-u_{oe}/RT} \\ \mu_{V_O} &= \frac{2q_e}{RT} D_V e^{-u_{ov}/RT} \end{aligned} \right) \quad (E2.11.)$$

Les barrières de potentiel u_{oe} et u_{ov} sont de plus du même ordre de grandeur (Réf. 2.25, 2.27, 2.28), à savoir :

$$\left(\begin{array}{l} u_{oe} \approx 0,2 \text{ à } 0,6 \text{ eV} \\ u_{ov} \approx 0,8 \text{ eV} \end{array} \right.$$

Même à température relativement élevée (1273 K), la mobilité des électrons n'est que dix fois supérieure à celle des lacunes d'oxygène dans le cas de l'oxyde de cérium. Pour des températures comprises entre 673 K et 1273 K, les conductivités ionique et électronique seront donc très voisines.

Les sites où sont piégés les électrons sont en fait les atomes de cérium réduits alors en ions Ce^{3+} . Les électrons seront donc notés par la suite Ce'_{Ce} .

Remarque :

Le fait que les conductivités électronique et ionique soient très voisines est la conséquence directe de coefficients propres de diffusion des électrons et des lacunes du même ordre de grandeur.

IV.2.2. Présence de cations étrangers

Considérons d'abord le premier modèle de substitution simple indiqué dans la bibliographie (Cf. Références ci-dessous).

IV.2.2.1. Substitution simple

Les cations M^{n+} ($n = 2$ ou 3 ou 4) sont considérés en substitution dans l'oxyde de cérium (Cf. Tableau 2.1.). L'équation d'électroneutralité devient alors :

$$2 |V_O^{\circ\circ}| = (4 - n) |M_{Ce}^{(4-n)' }| + |Ce'_{Ce}| \quad (E2.12.)$$

Dans le cas de cations de charge 4+, l'électroneutralité n'est pas modifiée. En fait expérimentalement, la conductivité (Réf. 2.13) de ce produit est un peu plus élevée que celle du produit non dopée. Parallèlement, la constante K de l'équilibre avec l'oxygène augmente elle aussi. Ceci a été également observé dans le cas d'un dopage par du calcium Ca^{2+} ou du strontium Sr^{3+} (Réf. 2.15 et 2.23). Or une augmentation de la constante K entraîne une augmentation de la concentration en défaut (Cf. E2.6. et E2.12.) qui peut expliquer une augmentation de la conductivité.

Pour les cations de charge 2+ ou 3+, l'équation (E2.12.) devient pour une concentration en dopant suffisamment importante :

$$2 |V_O^{\circ\circ}| = (4 - n) |M_{Ce}^{(4-n)' }| \quad (E2.13.)$$

En utilisant alors la constante d'équilibre K (E2.6.), il vient alors :

$$\begin{pmatrix} \sigma_i \propto |M_{Ce}^{(4-n)' }| \\ \sigma_e \propto P_{O_2}^{-1/4} \times |M_{Ce}^{(4-n)' }|^{-2} \end{pmatrix} \quad (E2.14.)$$

Les équations E2.13. et E2.14. indiquent que suivant ce premier modèle, la concentration en lacunes d'oxygène et la conductivité ionique σ_i augmentent avec la teneur en dopant.

Expérimentalement, il a été effectivement observé que la conductivité des produits dopés par des cations M^{2+} ou M^{3+} de rayon ionique voisin de celui de Ce^{4+} est 500 à 1000 fois plus élevée sous air à 1073 K que celle de la cérine non dopée (Réf. 2.6 à 2.12, 2.29, 2.30, 2.31, 2.32, 2.33).

D'autre part, la conductivité de ces produits croît effectivement avec la teneur en dopant au moins jusqu'à 8 à 10 % de cations introduits par atome de cérium. Pour des teneurs de cet ordre, le rapport t_i de la conductivité ionique σ_i sur la conductivité totale $\sigma_e + \sigma_i$ est dans ce cas voisin de 1, ce qui est en accord avec une concentration en électrons beaucoup plus faible que celle des lacunes.

Enfin, ce modèle de substitution simple permet de rendre compte des résultats expérimentaux observés sur un échantillon de cérine contenant du calcium comme impureté, comme nous pouvons le voir sur le tableau 2.2. ci-dessous. La première ligne de ce tableau indique les conditions de température et de pression d'oxygène A, B et C considérées. La seconde ligne du tableau rappelle les résultats expérimentaux déterminés dans chacun de ces trois cas, c'est-à-dire la dépendance de la conductivité totale σ_t avec la pression et la valeur du nombre de transfert t_i . Les effets prévus par le modèle sont mentionnés dans la troisième ligne du tableau : ils sont effectivement en accord avec les mesures expérimentales. De plus, dans les cas B et C, l'influence de la pression d'oxygène est en $P_{O_2}^{-1/n}$ avec $n = 4$ ou 5 : ceci montre que les effets de pression observés sur le produit dit "non dopé" peuvent s'expliquer effectivement par la présence d'impuretés (Cf. IV.2.).

Conditions de température et de pression	$P_{O_2} > 10^{-5}$ atm $T < 900^\circ\text{C}$ (A)	$P_{O_2} < 10^{-5}$ atm $900^\circ\text{C} < T < 1000^\circ\text{C}$ (B)	$P_{O_2} < 10^{-5}$ atm $T > 800^\circ\text{C}$ (C)
Expérience (Réf. 2.24)	σ_t indépendante de P_{O_2} $t_i \approx 0,9$	$\sigma_t \propto P_{O_2}^{-1/4}$ $t_i \approx 0,5$	$\sigma_t \propto P_{O_2}^{-1/5}$ $t_i \approx 0,5$
Modèle pour Ca''_{Ce}	Equations (E2.6.) et (E2.13.) soit (E2.14.) $\sigma_t = \sigma_i$ σ_i indépendante de P_{O_2}	Equations (E2.6.) et (E2.13.) soit (E2.14.) $\sigma_t = \sigma_i + \sigma_e$ $\sigma_i = \text{cte}$ $\sigma_e \propto P_{O_2}^{1/4}$	Equations (E2.6.) et (E2.12.) la dépendance avec P_{O_2} est plus complexe

Tableau 2.2. :
Comparaison des résultats expérimentaux et du 1er modèle théorique indiqués dans la bibliographie concernant la cérine dopée par des ions Ca^{2+} .

Toutefois, ce premier modèle ne rend pas entièrement compte de l'effet de la concentration en dopant. En effet, il prévoit que la conductivité ionique d'un produit dopé par un cation de charge +2 ou +3 augmente proportionnellement à la concentration en dopant (Cf. E2.14.). Or ceci n'est pas observé expérimentalement, que ce soit à faible (< 10 %) ou à forte concentration en dopant (Réf. 2.34 et 2.35). De plus, l'introduction de cations dont le rayon ionique est significativement plus petit que celui du cérium Ce^{4+} entraîne une augmentation de la conductivité beaucoup plus faible que celle observée pour les cations de dimension voisine de celle du cérium Ce^{4+} (Réf. 2.6 et 2.12). Dans ce qui suit, nous allons voir comment a été complété le premier modèle en examinant successivement les cas de concentration supérieure et inférieure à 10 % et le cas des cations de faible rayon ionique par rapport à l'ion Ce^{4+} .

IV.2.2.2. Association des lacunes d'oxygène et effet de taille du cation

IV.2.2.2.1. Dopant en concentration inférieure à 10 %

L'effet de la concentration en dopant aux teneurs considérées ici peut être expliqué par des équilibres d'association entre le cation dopant et les lacunes d'oxygène qui s'écrivent :



Ceci constitue le second modèle présenté dans la bibliographie.

La présence des espèces $(M, V_O)^{(n-2)}$ est mise en évidence par des mesures de relaxation diélectrique ou anélastique cohérentes entre elles (Réf. 2.7, 2.12, 2.36 à 2.42).

Dans le cas du dopage de l'oxyde de cérium par du calcium Ca^{2+} , certains auteurs (Réf. 2.35) ont montré que la conductivité est proportionnelle à la racine carrée de la concentration en dopant. Or, en utilisant les expressions de la constante d'équilibre K_A de l'équilibre (E2.15.) et l'électroneutralité (E2.13.), il vient dans le cas où l'association est forte :

$$\left(\begin{array}{l} K_A = \frac{|(Ca, V_O)^x|}{|Ca_{Ce}''| |V_O^\infty|} \\ |Ca_{Ce}''| = |V_O^\infty| \\ |(Ca, V_O)^x| = a \end{array} \right.$$

soit :

$$\sigma_i \propto a^{1/2} K_A^{-1/2}$$

Pour un dopage par du lanthane La^{3+} ou de l'yttrium Y^{3+} , la conductivité ionique prévue par ce second modèle est constante, en utilisant comme précédemment la constante d'équilibre K_A de (E2.15.) et l'électroneutralité (E2.13.), car la concentration en lacunes d'oxygène est alors théoriquement égale à l'inverse de la constante d'association. Ceci est

apparemment en désaccord avec les résultats expérimentaux qui montrent que la conductivité croît dans ce cas avec la concentration en dopant (Réf. 2.34). En fait, l'augmentation de la conductivité est alors due à une variation de l'énergie d'activation E_a avec la concentration en dopant. La conductivité ionique peut en effet se mettre sous la forme suivante, en utilisant l'expression de la mobilité (E2.11.) :

$$\sigma_i = A e^{-E_a/RT}$$

où A est proportionnel à la concentration en lacunes d'oxygène $|V_O^{\circ\circ}|$. Expérimentalement, les valeurs de A ne varient pas avec la concentration en dopant, ceci est bien en accord avec une concentration constante de lacunes d'oxygène. Par contre, E_a diminue lorsque la concentration en dopant augmente. Cette modification de l'énergie d'activation de diffusion des lacunes est expliquée par la présence d'un champ électrique créé par les charges opposées $(M_{V_O})^{\circ}$ et $(M_{Ce})'$ disposées alternativement dans le réseau (Réf. 2.34 et 2.43).

IV.2.2.2.2. Concentration en dopant supérieure à 10 %

Pour de telles valeurs de la concentration en dopant, une diminution de la conductivité est observée lorsque la concentration en dopant augmente. Ceci est contraire aux modèles précédemment décrits qui prévoient une augmentation de la conductivité quelle que soit la concentration en dopant. L'explication proposée par les auteurs (Réf. 2.34 et 2.28) est le domaine de validité des lois d'action de masse écrites en utilisant la concentration des espèces. Ceci n'est effectivement possible que lorsque les solutions sont suffisamment diluées.

D'autre part, d'autres modèles qui font intervenir des hypothèses concernant l'arrangement des cations dopants et des lacunes d'oxygène ainsi que des calculs de potentiels (méthode de Monte Carlo et de Hades) prévoient cette diminution de la conductivité ionique à forte concentration (Réf. 2.44 et 2.45).

IV.2.2.2.3. Cation de faible rayon ionique

La majorité des résultats fournis par la littérature concernant la conductivité de la cérine dopée par des cations concerne ceux dont le rayon ionique est de dimension voisine de celle du cérium Ce^{4+} . Ceci est dû au fait que le dopage par des cations de plus faible rayon ionique comme les ions Sc^{3+} , Mg^{2+} ou Al^{3+} entraîne une augmentation beaucoup plus faible de la conductivité que les autres cations (Réf. 2.6, 2.12 et 2.40).

Cet effet moindre est expliqué par une constante d'association des lacunes d'oxygène et des cations beaucoup plus forte dans ce cas, ce qui diminue la concentration en lacunes libres. Des calculs théoriques de potentiel utilisant les modèles de Mott et Littleton et de Dick et Overhauser sont en accord avec cette interprétation (Réf. 2.46). Ces résultats indiquent de plus que ces cations malgré leur faible rayon ionique et leur solubilité moindre dans la cérine (Tableau 2.2.) sont insérés en substitution dans le réseau de la cérine, comme les cations de rayon ionique voisin du cérium Ce^{4+} . Les mesures de relaxation anélastique sur des échantillons de cérine dopés à la fois par du scandium Sc^{3+} et de l'yttrium Y^{3+} ont d'ailleurs permis d'exclure la possibilité de scandium $(Sc)''$ en site interstitiel.

Par contre, ces mêmes mesures montrent que le défaut $(Sc_{Ce})'$ est tout de même différent du défaut $(Y_{Ce})'$ car le premier, en dépit de sa symétrie donne lieu à l'observation d'un

signal que les auteurs attribuent à une déformation de la cage des oxygènes qui entourent le scandium (Sc_{Ce}) (Réf. 2.7, 2.12, 2.40 et 2.47). Ceci n'est pas observé pour (Y_{Ce}).

IV.2.3. Conclusion

Les résultats de mesures de conductivité fournis par la littérature sont tous en accord avec la présence de lacunes d'oxygène et d'électrons localisés sur du cérium comme défauts majoritaires présents dans l'oxyde de cérium. De plus, le dopage de la cérine par des sels métalliques semblent générer deux types de défauts qui sont les cations en substitution $M_{Ce}^{(n-4)}$ et ces mêmes cations associés aux lacunes d'oxygène ($M, V_O^{(n-2)}$). Les énergies de liaison (Réf. 2.46) entre les lacunes d'oxygène et différents cations M^{n+} sont celles indiquées dans le tableau 2.3.

Cations	Sc ³⁺	Al ³⁺	Y ³⁺	La ³⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Energie (eV)	-0,62	-0,47	-0,38	-0,26	-1,23	-1,08

Tableau 2.3. :
Energie de liaison (en eV) des cations et des lacunes d'oxygène.
(Le cation et les lacunes d'oxygène sont d'autant plus fortement liés que la valeur absolue de cette énergie est élevée).

BIBLIOGRAPHIE

- Réf. 2.1 : R.W.G. WYCKOFF
 "Crystal Structures", 2nd Edition Interscience Publishers, Vol. 1 (1965)
- Réf. 2.2 : R.D. SHANNON
 Acta Cryst. Section A, Vol. 52, Part 5, (1976), 751-767
- Réf. 2.3 : L. EYRING
 Advances in Chemistry Series, N° 163, 14, (1977), 240-68
- Réf. 2.4 : M.A. ROSYNEK
 Catal. Rev. Sci. Eng., 16 (1), (1977), 118
- Réf. 2.5 : BEVAN et KORDIS
 J. Inorg. Nucl. Chem., Vol. 26, (1969), 1506-29
- Réf. 2.6 : H. YAHIRO
 Journal of Material Science (1988), 931-936
- Réf. 2.7 : R. GERHARDT-ANDERSON, F. ZAMANI-NOOR et A.S. NOWICK
 Solid State Ionics, 9 et 10, (1983), 931-936

- Réf. 2.8 : T. KUDO et HOBAYASHI
J. Electrochem. Soc., Vol. 122, N° 1, (1975), 142-147
- Réf. 2.9 : R.T. DIRSTINE, R.N. BLUMENTHAL et T.F. KUECH
J. Electrochem. Soc., Vol. 126, N° 2, (1979), 264-269
- Réf. 2.10 : H. YAHIRO, Y. EGUCHI, K. EGUCHI et H. ARAI
J. of Applied Electrochem., 18, (1988), 527-531
- Réf. 2.11 : J. FABER
Appl. Phys. A, (1989), 225-232
- Réf. 2.12 : R. GERHARDT-ANDERSON et A.S. NOWICK
Solid State Ionics, 5, (1981), 547-550
- Réf. 2.13 : R.N. BLUMENTHAL
Progress Report, COO-1441-27 for US, Energy Recherche and development administration under contract, N° E (II.1.)-1441, September 1975 "A study of the defect structure of pure and doped nonstoichiometric CeO₂"
- Réf. 2.14 : K. EL ADHAM et A. HAMMAN
Solid State Ionic, 9 et 10, (1983), 905-912
- Réf. 2.15 : R.N. BLUMENTHAL et J.E. GARNIER
Journal of Solid State Chemistry, 16, (1976), 21-34
- Réf. 2.16 : J. FABER, M.A. SETZ et M.M. MUELLER
J. Phys. Chem. Solids, Vol. 37, (1976), 903-907
- Réf. 2.17 : J. FABER, M.A. SETZ et M.M. MUELLER
J. Phys. Chem. Solids, Vol. 37, pp. 909-915 (1976)
- Réf. 2.18 : S. SIMS et R.N. BLUMENTHAL
High Temperature Science, (1976), 899-110
- Réf. 2.19 : S. SIMS et R.N. BLUMENTHAL
High Temperature Science, (1976), 111-119
- Réf. 2.20 : S. SIMS et R.N. BLUMENTHAL
High Temperature Science, (1976), 121-128
- Réf. 2.21 : H.L. TULLER et A.S. NOWICK
J. of Electrochemical Society, 126, (1979), 209-217
- Réf. 2.22 : B.C.H. STEELE et J.H. FLOYD
Proc. Brit. Cor. Soc., Chap. 4, (1971), 55-75
- Réf. 2.23 : J.W. DAWICK et R.N. BLUMENTHAL
J. of Electrochem. Soc., Vol 133, N° 5, (1986), 900-909
- Réf. 2.24 : E.K. CHANG et R.N. BLUMENTHAL
Journal of Solid State Chemistry (72), (1988), 330-337
- Réf. 2.25 : I.K. NAIK et T.Y. TIEN
J. Phys. Chem. Solids, (1978), 311-315

- Réf. 2.26 : P. KOFSTAD
"Nonstoichiometry, diffusion and electrical conductivity in Binary metal oxides", Wiley Interscience, (1972), 86-87
- Réf. 2.27 : B. CALES et J.F. BAUMARD
J. Phys. Chem. Solids, Vol 45, N° 819, (1984), 929-935
- Réf. 2.28 : O. TOFT et SORENSEN
Non Stoichiometric Oxides, Academic Press (1981), Chap. 6, 271-332
- Réf. 2.29 : I. RIESS, D. BRAUNSHTEIN et D.S. TANNHAUSER
Journal of the American Ceramic Society, Vol. 64, N° 8, (1981), 479-485
- Réf. 2.30 : T. KUDO and H. OBAYASHI
Journal of the Electrochem. Soc., Vol. 123, N° 3, (1976), 415-419
- Réf. 2.31 : J. FOULETIER et M. HENAULT
Solid State Ionics, 9 et 10, (1983), 1277-1282
- Réf. 2.32 : T. IVERS, TIFFEE et D. KÜSTENER
Silicates Industriels, 111-12, (1984), 227-230
- Réf. 2.33 : H. YAHIRO, K. EGUCHI et H. ARAI
Solid State Ionics, (36), (1989), 71-75
- Réf. 2.34 : D. Y. WANG, D. SPARK, J. GRIFFITH et A.S. NOWICK
Solid State Ionics, (2), (1981), 95-105
- Réf. 2.35 : A.S. NOWICK, D.Y. WANG, D.J. PARK et J. GRIFFITH
Fast Ion Transport in solids, electrodes and electrolytes, eds P. Vashita, J.N.Mundy, and G.K. Shenoy North Holland and Amsterdam (1979), 673
- Réf. 2.36 : D.Y. WANG et A.S. NOWICK
J. Phys. Chem. Solids, Vol. 44, N° 7, (1983), 639-646
- Réf. 2.37 : D.Y. WANG et A.S. NOWICK
Solid State Ionics (1971), 551-559
- Réf. 2.38 : P. SARKAR et P.S. NICHOLSON
J. Phys. Chem. Solids, Vol. N° 2, (1989), 197-206
- Réf. 2.39 : M.P. ANDERSON et A.S. NOWICK
Journal de Physique, Colloque CS Supplément au n° 10, Tome 42, octobre 1981
- Réf. 2.40 : R. GERHARDT, W.K. LEE et A.S. NOWICK
J. Phys. Chem. Solids, Vol. 48, N° 6, (1987), 563-569
- Réf. 2.41 : A.S. NOWICK
Journal de Physique, Colloque C10 Supplément au n° 12, Tome 46, décembre 1986
- Réf. 2.42 : P. SARKAR et P.S. NICHOLSON
J. Am. Ceram. Soc., 72 [8], (1989), 1447-49

- Réf. 2.43 : A.D. BRAILSFORD
Solid State Ionics, 13, (1984), 87-104
- Réf. 2.44 : W.W. BARKER et G. KNOPP
Proc. Brit. Ceram. Soc. (1971), 15-27
- Réf. 2.45 : A.D. MURRAY, G.E. MURCH et C.R.A. CATLOW
Solid State Ionics, 18 et 19, (1986), 196-202
- Réf. 2.46 : V. BUTLER, C.R.A. CATLOW, B.E. FENDER et J.H. HARDING
Solid State Ionics, 8, (1989), 109-113
- Réf. 2.47 : A.N. CORNACK, C.R.A. CATLOW et A.S. NOWICK
J. Phys. Chem. Solids, Vol. 50, N° 2, (1989), 117-181.

