

Nº D'ORDRE 140

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Alain DUQUESNOY

1^{re} THÈSE

Sur les variations de la conductivité électrique de quelques oxydes des métaux de transition en fonction de la pression d'oxygène d'équilibre à haute température

2^è THÈSE : Propositions données par la Faculté

Soutenues le 16 Mars 1966 devant la Commission d'examen :

MM. PEREZ HEUBEL MARION TRIDOT Président

Examinateurs





50376 1966 2

.

UNIVERSITÉ DE LILLE - FACULTÉ DES SCIENCES

Doyens	hon	ioraires		•	•	•	ł	•	•	•	•	·	•	•	•	•		•	•	•	•
Professe	urs	honora	ir	e	s			۰.	•								•		•	•	

Assesseurs

Doyen

MM. PRUVOST, LEFEEVRE, PARREAU.

- MM. ARNOULT, BEGHIN, CAU, CHAPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, Dolle, Fleury, Germain, Kourganoff, Lamotte, Lelong, M^{nie} Lelong, MM. Mazet, MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, ROIC, ROSEAU, ROUBINE, WIEMANN, ZAMANSKY, KAMPE DE FERIET.
- M. TILLIEU, Professeur de Physique.
- M. DURCHON, Professeur de Zcologie.
- M. HEUBEL, Professeur de Chimie Minérale,

PROFESSEURS

MM.

BACCHUS	Astronomie - Calcul numérique.
BECART	Physique.
BERKER	Mécanique des Fluides.
ВLOCH	Psychophysiologie.
BONNEMAN-BEIMA	Chimie et Physico-Chimie industrielles.
BONTE	Géologie appliquée.
BOUGHON	Mathématiques.
BOUISSET	Physiologie animale.
BOURIQUET	Botanique.
CELET	Géologie.
CORSIN	Paléobotanique.
DECUYPER	Mathématiques.
DEDEKER	Professeur associé de Mathématiques.
DEFRETIN	Biologie marine.
DEHORS	Physique industrielle.
DELATTRE	Géologie.
DELEAU	Géologie.
DELHAYE	Chimie minérale.
DESCOMBES	Calcul différentiel et intégral.
GABILLARD	Radioélectricité et Electronique.
GERMAIN	Chimie générale et Chimie organique.
GLACET	Chimie,
GONTIER	Mécanique des Fluides.
HEIM DE BALZAC	Zoologie.
HOCQUETTE	Botanique générale et appliquée.
LEBEGUE	Botanique.

MM.	
M ^{me} Lebegue	Physique.
LEBRUN	Radioélectricité et Electronique.
M ^{11e} LENOBLE	Physique.
LIEBART	Radioélectricité.
LINDER	Botanique.
LUCQUIN	Chimie minérale.
MARION	Chimie.
M ^{11e} MARQUET	Mathématiques.
MARTINOT-LAGARDE	Mécanique des Fluides.
MAUREL	Chimie.
Menessier	Géologie.
MONTREUIL	Chimie biologique.
PARREAU	Mathématiques.
Perez	Physique expérimentale.
PHAM MAU QUAN	Mécanique rationnelle et expérimentale.
POUZET	Calcul numérique.
PROUVOST	Géologie.
SAVARD	Chimie générale.
SCHALLER	Zoologie.
Schiltz	Physique.
M ^{me} Schwartz	Analyse supérieure.
TRIDOT	Chimie.
VIVIER	Biologie animale.
WATERLOT	Géologie et Minéralogie.
WERTHEIMER	Physique.

MAITRES DE CONFÉRENCES

MM.		
BEAUFILS	Chimie appliquée.	LA
BLANCHARD	Chimie générale.	MA
BOILLET	Physique.	Mo
BUI TRONG LIEU	Mathématiques.	Mo
CHASTRETTE	Chimie générale.	Mo
Combet	Mathématiques.	NG
CONSTANT	Physique.	PA
DERCOURT	Géologie et Minéralogie.	RA
DEVRAINNE	Chimie minérale.	SA.
M^{me} Dran	Chimie appliquée.	SE
FOATA	Mathématiques.	Tu
FOURET	Physique.	VA
GAVORET	Physique.	VA
Herz	Mathématiques.	VI
HUARD DE LA MARRE .	Calcul numérique.	

Secrétaire Général, Attaché Principal . Attachés d'Administration MM. Collignon, Facon, Jans, Leroy.

MM.

ACOMBE	Mathématiques.
VIAES	Physique.
MONTARIOL	Chimie.
VIORIAMEZ	Physique.
MOUVIER	Chimie.
NGUYEN PHONG CHAU.	Physique.
PANET	Electromécanique.
RAUZY	Mathématiques.
Saada	Physique.
Segard	Chimie biologique.
Гиро	Chimie minérale appliquée
VAZART	Botanique.
VAILLANT	Mathématiques.
VIDAL	Physique industrielle.

M. LEGROS.

A MES PARENTS

Témoignage d'affection et de reconnaissance

A MA FEMME

Témoignage de profonde affection

A MON MAITRE

Monsieur le professeur F. MARION

Hommage respectueux

AVANT · PROPOS

. 50

Le présent travail a été effectué au laboratoire de M. le Professeur Marion. Nous sommes heureux d'assurer notre maître de notre attachement très sincère et de notre reconnaissance la plus vive pour la générosité et la bienveillance avec lesquelles il nous a prodigué ses conseils et ses encouragements.

M. le Professeur Perez nous fait l'honneur de présider notre jury de thèse. Nous lui présentons nos remerciements pour nous avoir fait bénéficier de son précieux concours dans l'élaboration de notre deuxième sujet et le prions de bien vouloir accepter l'expression de notre profonde gratitude.

M. le Professeur Heubel nous a fait l'honneur d'accepter de faire partie de notre jury. Nous le prions de croire à toute notre reconnaissance pour l'intérêt qu'il a porté à notre travail.

Nous prions M. le Professeur Tridot de bien vouloir agréer l'expression de notre respectueuse gratitude pour l'intérêt qu'il nous a toujours manifesté et l'honneur qu'il nous a fait en acceptant de faire partie de notre jury.

Nous garderons le meilleur souvenir de nos camarades de laboratoire qui trouveront ici mention du plaisir que j'ai eu à travailler avec eux.

SOMMAIRE

Le but de notre travail est la détermination d'une méthode d'étude générale de la conductivité des oxydes non stoechiométriques en fonction de la pression partielle d'oxygène d'équilibre à haute température.

Pour cela, il a été nécessaire de mettre au point un dosage de traces d'oxygène et de traces d'hydrogène dans un gaz non combustible (Chapitre B) ainsi qu'une technique de mesures des variations de résistance électrique de pellicules et de fils polycristallins d'oxydes (Chapitre C).

L'application de ces méthodes a permis l'étude des oxydes MnO, CoO, Cu₂O, NiO, UO₂, et U₂O₈ (Chapitres D et E). Outre la détermination du type de semi-conduction, nous avons pu pour certains oxydes, confirmer leurs limites de stabilité dans l'échelle des pressions d'oxygène.

Nous avons montré sur un exemple (UO_2) , qu'à partir des résultats expérimentaux de la conductivité électrique, il était possible de déterminer les relations isothermes entre la composition chimique et la pression d'oxygène d'équilibre des oxydes non stoechiométriques.

TABLE DES MATIÈRES

Sur les variations de la conductivité électrique d'oxydes non stoechiométriques en fonction de la pression partielle d'oxygène à haute température.

CHAPITBE A. — Généralités.

- I. Non stoechiométrie des oxydes.
- II. Oxydes non stoechiométriques par excès de métal.
- III. Oxydes non stoechiométriques par défaut de métal.
- IV. Applications des mesures de conductivité.

CHAPITRE B. — Dosage de traces d'oxygène ou de traces d'hydrogène dans un gaz non combustible.

- I. Principe.
- II. Etude à 1 000°C de la relation $R_{COO} = f(p_{O_2})$
- III. Résultats expérimentaux.
- IV. Dosage de traces d'oxygène.
- V. Dosage de traces d'hydrogène.

CHAPITRE C. — Techniques expérimentales des mesurcs des conductivités électriques.

- I. Conductivité de fils polycristallins d'oxydes.
- II. Conductivité de pellicules polycristallines d'oxydes.
- III. Relation entre la résistance mesurée et la conductivité électrique.

CHAPITRE D. — Variations isothermes de la conductivité électrique de fils polycristallins de CoO, Cu₂O, NiO en fonction de la pression partielle d'oxygène d'équilibre à haute température.

Résultats expérimentaux.

- CHAPITRE E. Variations isothermes de la conductivité électrique de pellicules polycristallines de CoO, MnO, UO₂, U₃O₈, en fonction de la pression partielle d'oxygène d'équilibre à haute température.
 - I. Résultats expérimentaux.
 - II. Etude des oxydes d'uranium à partir des mesures de conductivité électrique.
 - 1) Relation entre la conductivité électrique et la composition chimique.
 - Stoechiométrie de UO_{2⊥×} et détermination de l'équilibre U₄O₈ — U₄O₉.
 - 3) Détermination de l'équilibre $U_4O_9 U_3O_8$.
 - Détermination des constantes thermodynamiques de UO₂ _{+×}, U₄O₉, et U₃O₈.

CHAPITRE F. - Conclusions.

Rev. Hautes Tempér. et Réfract., t. 3, 1965, pp. 201-223

MÉMOIRE ORIGINAL

Laboratoire de Chimie du Collège Scientifique Universitaire d'Amiens (Professeur Marion)

33, rue Saint-Leu-, Amiens (Somme)

SUR LES VARIATIONS DE LA CONDUCTIVITÉ ÉLECTRIQUE DE QUELQUES OXYDES DES MÉTAUX DE TRANSITION EN FONCTION DE LA PRESSION D'OXYGÈNE D'ÉQUILIBRE A HAUTE TEMPÉRATURE

Par

ALAIN DUQUESNOY

CHAPITRE A

GÉNÉRALITÉS SUR LA CONDUCTIVITÉ ÉLECTRIQUE D'OXYDES NON STŒCHIOMÉTRIQUES

Le phénomène de non-stœchiométrie est fréquent chez les oxydes métalliques et constitue la principale raison de leur conductivité électrique à haute température.

I. - Non-stæchiométrie des oxydes

Elle mesure les variations de composition en phase homogène appelées « écarts à la stœchiométrie », c'est-à-dire les variations du rapport [oxygène]/[métal]. Pour un oxyde dont la formule stœchiométrique serait MO, on peut distinguer quatre types de nonstœchiométrie :

- si le rapport [oxygène]/[métal] est supérieur à celui de l'oxyde supposé stœchiométrique, l'oxyde

Rev. Hautes Temp. et Réfract., nº 3, 1965.

est dit non stœchiométrique soit par défaut de métal, soit par excès d'oxygène ;

— inversement si le rapport [oxygène]/[métal] est inférieur à celui de l'oxyde stœchiométrique, l'oxyde est dit non stœchiométrique soit par excès de métal, soit par défaut d'oxygène.

Si x et y représentent respectivement les écarts à la stœchiométrie en métal et en oxygène, les différentes formules représentatives de la non-stœchiométrie de l'oxyde MO sont :

 $\begin{array}{l} \mathrm{M}_{1-x}\mathrm{O} \ (\mathrm{non-steechiom\acute{e}trie} \ \mathrm{par} \ \mathrm{d\acute{e}faut} \ \mathrm{de} \ \mathrm{m\acute{e}tal}), \\ \mathrm{MO}_{1+y} \ (\mathrm{non-steechiom\acute{e}trie} \ \mathrm{par} \ \mathrm{exc\acute{e}s} \ \mathrm{d'oxyg\acute{e}ne}), \\ \mathrm{M}_{1+x}\mathrm{O} \ (\mathrm{non-steechiom\acute{e}trie} \ \mathrm{par} \ \mathrm{exc\acute{e}s} \ \mathrm{de} \ \mathrm{m\acute{e}tal}), \\ \mathrm{MO}_{1-y} \ (\mathrm{non-steechiom\acute{e}trie} \ \mathrm{par} \ \mathrm{exc\acute{e}s} \ \mathrm{de} \ \mathrm{m\acute{e}tal}), \end{array}$

16

II. — Oxydes non stæchiométriques par excès de métal. Semi-conduction de type n

La présence d'un excès de métal dans un oxyde résulte de la fixation d'un certain nombre de cations supplémentaires dans le réseau normal. Ceci suppose la présence d'électrons semi-libres (notés e^- ou θ) en quantité égale des charges positives.

Wagner a conçu une représentation schématique de tels réseaux cristallins permettant d'expliquer leur conductivité électrique. Le modèle de Wagner pour un oxyde MO non stœchiométrique par excès de métal est le suivant :

$$M^{2+}$$
 O²⁻ M²⁺ O²⁻ M²⁺

La conductivité est due au mouvement des charges négatives et l'oxyde est dit semi-conducteur de type n.

Si x représente l'excès de métal par rapport à l'oxyde supposé stœchiométrique, la formule de l'oxyde est représentée par :

$$M_{1+x}^{2+} = \theta_{2x} = O^{--}.$$

A basse température, l'équilibre responsable de la non-stœchiométrie s'écrit :

$$MO \rightleftharpoons M^{2+} + 2\theta + I/2 O^2_{gaz}$$

avec :

$$k = \mathcal{A}_{\mathsf{M}^{2+}} \cdot \mathcal{A}_{\theta}^{2} \cdot p_{\mathsf{O}_{2}}^{1/2}$$

x étant généralement petit, on peut identifier les activités aux concentrations, d'où :

$$k = [\mathbf{M}^{2+}] \cdot [\theta^2] \cdot p_{\mathbf{o}_2}^{1/2} \quad \text{avec} \quad 2 \cdot [\mathbf{M}^{2+}] = [\theta]$$

on en déduit :

$$[\theta] = k' p_{o_2}^{-1/6}.$$

Si on admet que la conductivité électrique σ est proportionnelle à la concentration en électrons semi-libres, il s'ensuit :

$$\sigma = \mathbf{A} \cdot p_{\mathbf{0}_2}^{-1/6}$$

(A = constante à température déterminée).

De façon générale, pour un oxyde M_pO_q non stæchiométrique par excès de métal, la conductivité σ variera comme $p_{o_a}^{-m}$ (m > 0).

D'où, à température constante, si la résistance électrique d'un oxyde non stæchiométrique varie comme $p_{o_s}^{+m}$ (pente positive dans un diagramme log R, log p_{o_s}), l'oxyde étudié sera un semi-conducteur de type n, par excès de métal.

III. — Oxydes non stæchiométriques par défaut de métal. Semi-conduction de type p

Du départ d'un certain nombre de cations résulte la formation d'un réseau cristallin incomplet. La neutralité électrostatique de ce réseau est conservée si les charges positives se trouvant sur les cations disparus se transportent sur des cations voisins qui acquièrent ainsi une valence supérieure. Ces cations anormaux ainsi formés sont qualifiés de trous positifs ; ils sont notés \oplus , les lacunes en métal étant représentées par le symbole \square .

Le modèle de Wagner d'un oxyde MO non stœchiométrique par défaut de métal est, en supposant que les cations anormaux formés sont M^{3+} :

La formule représentative d'un tel oxyde s'écrit :

$$M_{I-3x}^{2+}$$
 M_{2x}^{3+} \Box_x O⁻⁻

x représentant l'écart à la stœchiométrie.

La loi d'action de masse appliquée à l'équilibre :

$$I/2 O_2 \rightleftharpoons MO + \Box + 2 \oplus$$

donne :

$$k = \mathcal{A}_{\Box} \cdot \mathcal{A}_{\oplus}^{2} \cdot p_{o_{2}}^{-1/2} = [\Box] \cdot [\oplus]^{2} \cdot p_{o_{2}}^{-1/2} \text{ avec } 2[\Box] = [\oplus]$$
par suite :

$$[\oplus] = \mathbf{A} \cdot p_0^1$$

(A = constante à température déterminée).

Pour un oxyde M_pO_q non stæchiométrique par défaut de métal la concentration en cations anormaux variera comme $p_{0_n}^{+m}$ (m > 0).

La conductivité électrique résultant du saut des électrons d'un cation normal à un cation d'électrovalence anormalement élevée (trous positifs), l'oxyde est dit semi-conducteur de type p; il en résulte que :

$$\sigma = \mathbf{A} \cdot p_{\sigma_{\pi}}^{+m}$$

Dans ce cas, la résistance électrique de l'oxyde varie comme $p_{o_2}^{-m}$ (m > 0); pente négative dans un diagramme isotherme : log R, log p_{o_2} .

Remarque. — Lorsqu'il y a non-stœchiométrie par excès d'oxygène, la conductivité électrique résulte de la présence d'anions interstitiels accompagnés d'un nombre équivalent de trous sur les cations voisins. Ceci suppose que le rapport $r_c/r_{o^{--}}$ des rayons atomiques soit très élevé (UO₂). Néanmoins, les variations de la conductivité électrique sont identiques à celles d'une semi-conduction de type p.

De même, la non-stœchiométrie par un défaut

d'oxygène, compensé électriquement par des électrons semi-libres, est responsable d'une semi-conduction de type *n*.

IV. — Applications des mesures de conductivité

a) Détermination des domaines de stabilité. — L'étude des variations isothermes de la conductivité électrique d'oxydes non stæchiométriques en fonction de la pression partielle d'oxygène d'équilibre permet également de déterminer le domaine de stabilité de l'oxyde. En effet, les diagrammes isothermes expérimentaux log R_{oxyde} , log p_{o_2} présentent de nettes discontinuités lors du passage d'une phase à une autre. Ce mode de détermination des limites de stabilité dans le domaine des pressions partielles d'oxygène est rapide, précis, et se pratique directement dans le four laboratoire à haute température.

b) Détermination des fonctions f (composition, t^o C, p_{o_1}). — L'étude d'un oxyde non stæchiométrique a généralement pour but la détermination du réseau de courbes isothermes reliant la composition chimique et la pression partielle d'oxygène ; elle se pratique principalement par analyse chimique ou par thermogravimétrie.

L'analyse chimique d'un oxyde non stæchiométrique préparé à température et dans une atmosphère oxydoréductrice données n'est rigoureuse que dans le cas où l'oxyde est obtenu pur et monophasé. Ainsi différentes études (I) à (5) ont montré que le protoxyde de fer $Fe_{1-x}O$, composé non stæchiométrique par défaut de métal, ne pouvait être obtenu monophasé à température ordinaire quand x était élevé. Ce phénomène est général et les diagrammes isothermes métal-oxygène, déterminés par analyse chimique, sont trop étendus du côté oxygène.

La thermogravimétrie précise cette partie du diagramme métal-oxygène, mais sa sensibilité est limitée lors de mesures de faibles écarts à la stœchiométrie.

Pour un oxyde non stæchiométrique donné, il existe généralement une relation simple entre sa conductivité électrique et l'écart x à la stæchiométrie. Cette relation est déterminée dans le domaine où les valeurs expérimentales de x sont rigoureuses et par extrapolation permet la détermination, dans tout le domaine de stabilité de l'oxyde, de la fonction f (composition, t^0 C, p_{o_2})=0.

CHAPITRE B

DOSAGES DE TRACES D'OXYGÈNE OU DE TRACES D'HYDROGÈNE DANS UN GAZ NON COMBUSTIBLE

La connaissance précise de l'atmosphère oxydoréductrice en équilibre, à haute température, avec les oxydes non stœchiométriques étudiés est devenue rapidement notre premier but.

En effet, il nous fallait déterminer de façon continue des pressions partielles d'oxygène variables entre I atm et 10⁻²⁰ atm à l'intérieur d'un tube laboratoire de porosité non négligeable aux températures de 800° à I 200° C. Les méthodes de dosage mises au point antérieurement ne nous donnaient pas satisfaction quant à la résolution de ce problème. Certaines manquaient de sensibilité, d'autres s'effectuaient dans des conditions expérimentales différentes (par exemple : appareils annexes en pyrex, température ambiante...) ou ne tenaient pas compte des traces oxydo-réductrices autres que l'oxygène, contenues dans le gaz non combustible utilisé.

La mise au point de la méthode, exposée ci-après, a été conduite dans le but bien déterminé de réaliser un dosage des faibles pressions partielles d'oxygène dans un gaz non combustible, rapide, continu et reproductible lors d'expériences effectuées à haute température.

I. — Principe

La conductibilité ionique ou électronique dans un oxyde non stœchiométrique entraîne l'existence d'une relation, à température constante, entre sa résistance électrique et la pression partielle d'oxygène de l'atmosphère gazeuse en équilibre avec cet oxyde.

La connaissance exacte, pour un oxyde déterminé, à température constante, de la loi de variation de la résistance électrique de cet oxyde en fonction de la pression partielle d'oxygène d'équilibre $(R_{oxyde} = f(p_{o_2}))$, permet inversement d'associer à la mesure de la résistance électrique de l'oxyde, en équilibre dans son domaine de stabilité avec une atmosphère gazeuse oxydo-réductrice, la pression partielle d'oxygène correspondante.

A 1 000° C, le domaine d'existence de l'oxyde cobalteux dans l'échelle des pressions partielles d'oxygène est limité par les deux pressions d'oxygène limites définies par les deux équilibres :

$$\begin{array}{c} \text{Co} + 1/2 \text{ } \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CoO} \\ \text{3 } \text{CoO} + 1/2 \text{ } \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Co}_3 \text{O}_4. \end{array}$$

Ces deux équilibres sont parfaitement connus (6) (7) et les pressions partielles d'oxygène limites à 1 000° C sont :

$$p_{0_2} = 1 \text{ atm } (c \hat{c} t \hat{c} C O_3 O_4)$$

 $p_{0_2} = 1.4.10^{-12} \text{ atm } (c \hat{c} t \hat{c} C O_2).$

A cette température, nous avons établi expérimentalement dans tout le domaine de stabilité de l'oxyde cohalteux CoO, la loi de variation de la résistance électrique d'un fil de CoO en fonction de la pression partielle d'oxygène d'équilibre.

II. — Étude à r 000° C de la relation

$$R_{c_00} = f(p_{0_0}).$$

a) Mesures des résistances électriques. — Nous avons repris la technique expérimentale utilisée par Marion (5) pour l'étude de la conductivité électrique du protoxyde de fer.

Un fil de cobalt est placé dans un four laboratoire à régulation automatique, dont la température est maintenue constante à 1 000° C ; cette température est mesurée avec des couples thermoélectriques chromel-alumel et platine-platine rhodié à 10 p. 100. Ce fil de cobalt a ses extrémités reliées à des fils de platine isolés dans des gaines de silice qui servent de support (fig. 1). Les contacts sont réalisés par simple torsion. L'oxydation du fil de cobalt en fil d'oxyde cobalteux est indiquée par l'évolution de sa résistance électrique : la résistance, très faible tant que tout le métal n'est pas oxydé, augmente brusquement et se stabilise quand la transformation est totale.



FIG. 1. — Schéma de l'appareil.

1) Four à régulation (1 000° C); 2) Tube laboratoire; 3) Fil d'oxyde de cobalt; 4) Fils conducteurs de Pt reliés au circuit de mesure.

Les valeurs des résistances électriques sont mesurées soit en courant continu, soit en courant alternatif. Elles ont toujours été pleinement concordantes.

La relation $R_{c_0 o} = f(p_{o_2})$ a été établie point par point en mesurant la résistance du fil de CoO en équilibre avec une atmosphère gazeuse déterminée.

b) Obtention de pressions partielles d'oxygène déterminées. - 1º Pressions partielles d'oxygène supérieure à 10⁻⁴ atm. — Elles sont réalisées par un saturateur à pression d'oxygène connue, constitué par un four rempli de Co₃O₄ porté à température constante. Le Co₃O₄ se dissocie suivant la réaction :

$$Co_3O_4 \rightleftharpoons 3 CoO + 1/2 O_2$$

dont la constante d'équilibre $K_p = p_{o_2}^{1/2}$ est connue avec précision (7). Cet appareil permet de faire varier de facon continue de 1 atm à 10⁻⁴ atm la pression d'oxygène dans de l'azote purifié (la pression limite de 10⁻⁴ atm est celle qui existe dans l'azote purifié utilisé).

2º Pressions partielles d'oxygène inférieures à 10⁻⁴ atm. On réalise des mélanges $N_2 - H_2 - H_2O$ ou $N_2 - CO - H_2O$ connus et on calcule les pressions partielles d'oxygène correspondantes à l'aide des données thermodynamiques des équilibres à 1 000° C de :

$$\begin{array}{ll} H_2 \,+\, I/2 \,\, O_2 \rightleftharpoons H_2 O \\ CO \,+\, I/2 \,\, O_2 \rightleftharpoons CO_2 \end{array} & \begin{array}{ll} K_{1(1\,000^\circ\,C)} = \, IO^{7,25} \,\, (8) \,\, (9) \\ K_{2(1\,000^\circ\,C)} = \, IO^{7,02} \,\, (8). \end{array}$$

Pour que les pressions partielles d'oxygène correspondantes soient supérieures à 10⁻¹² atm (limite d'existence de CoO côté Co) avec de tels mélanges gazeux, il est nécessaire de réaliser des mélanges $N_2 - H_2$ et N₂ - CO contenant de faibles pourcentages d'hydrogène ou de CO avant de saturer les gaz en vapeur d'eau.

La pression partielle de la vapeur d'eau est fixée au moyen de deux saturateurs (fig. 2) à température constante : d'abord un présaturateur constitué par un ballon contenant de l'eau portée à une température supérieure de 2º à 3º à celle du saturateur, ensuite le saturateur composé de quatre colonnes de pyrex plongées dans un



1) Présaturateur ; 2) Saturateur ; 3) Gaines chauffantes.

bain-marie dont la température peut être régulée à 0,5° près. Les trois premières colonnes sont remplies d'anneaux de verre et d'eau, la quatrième est laissée vide pour éviter un entraînement mécanique des particules d'eau.

La température du saturateur fixant la pression de vapeur d'eau, il faut connaître les pourcentages d'hydrogène ou de CO contenus dans l'azote pour calculer les pressions d'oxygène correspondantes.

Le dosage de ces mélanges est réalisé par l'étude des

variations à température constante de la résistance électrique des oxydes de fer. Marion (5 et 10) a établi que le passage d'un fil d'oxyde de fer de l'état Fe_3O_4 à l'état de protoxyde de fer FeO ou mieux $Fe_{1-x}O$ se faisait avec augmentation brusque de la résistance électrique. Nous avons représenté ses résultats à 970° C dans le tableau I.

TABLEAU I

	Fil de	Fe ₃ O ₄	Fil de Fe _{1-x} O			
Résistance en ohms	30	30	43	50	70	
p. 100 d' H_2O du mélange $H_2 - H_2O$	94	91	89	80	57	

A 970° C, la constante d'équilibre k de :

$$Fe_3O_4 + H_2 \rightleftharpoons 3 FeO + H_2O$$

est connue et la mise en évidence du passage de Fe_3O_4 à $Fe_{1-x}O$ permet le dosage de la quantité d'hydrogène contenue dans l'azote.

Mode opératoire. — Le mélange gazeux est saturé au maximum de vapeur d'eau. On baisse progressivement la température du saturateur et on note la température du saturateur en eau lors du passage de Fe_3O_4 à FeO suivi par variation de la résistance d'un fil d'oxyde de fer à 970° C.

Pour un mélange $H_2 - N_2$, la connaissance du rapport p_{H_20}/p_{H_2} et de p_{H_20} permet le calcul du pourcentage en hydrogène de l'azote utilisé.

On opère de façon identique pour un mélange $CO - N_2$. La constante d'équilibre K de :

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$$

est calculée à 970° C à partir des valeurs de :

$$K_{1(970^{\circ}C)} \text{ de } H_2 + 1/2 \text{ O}_2 \rightleftharpoons H_2 \text{O}$$

et :

Si |

$$\mathbf{K}_{\mathbf{2}(\mathbf{970^{\circ}C})} \text{ de } \mathrm{CO} + 1/2 \ \mathbf{O}_{\mathbf{2}} \rightleftharpoons \mathrm{CO}_{\mathbf{2}}$$
$$\mathbf{K}_{\mathbf{2}} = \frac{\mathrm{P_{co_{\mathbf{2}}}} \cdot \mathrm{P_{n_{\mathbf{2}}}}}{\mathrm{K}_{\mathbf{2}}} = \frac{\mathrm{K}_{\mathbf{2}}}{\mathrm{K}_{\mathbf{2}}}$$

$$\begin{pmatrix} p_{H_2O} \\ p_{CO} \end{pmatrix} \text{ initial} = A \text{ on } a :$$

$$A = \frac{P_{H_2O} + P_{H_2}}{P_{DO} + P_{H_2}} \text{ avec } p_{CO} =$$

 $A = \frac{1}{P_{co} + P_{co_2}}$ Par suite :

$$\mathbf{A} = \frac{p_{\mathbf{H}_2\mathbf{O}}/p_{\mathbf{H}_2} + \mathbf{I}}{p_{\mathbf{CO}}/p_{\mathbf{CO}_2} + \mathbf{I}} = \frac{p_{\mathbf{H}_2\mathbf{O}}/p_{\mathbf{H}_2} + \mathbf{I}}{p_{\mathbf{H}_2}/\mathbf{K} \cdot p_{\mathbf{H}_2\mathbf{O}} + \mathbf{I}}$$

d'où la relation :

$$\mathbf{K} \cdot \left(\frac{p_{\mathbf{H}_2\mathbf{O}}}{p_{\mathbf{H}_2}}\right)^2 + \mathbf{K}(\mathbf{I} - \mathbf{A}) \frac{p_{\mathbf{H}_2\mathbf{O}}}{p_{\mathbf{H}_2}} - \mathbf{A} = \mathbf{O}.$$

L'expérience détermine, à 970° C, $\frac{p_{H_20}}{p_{H_2}}$ et p_{H_20} . On calcule A et on en déduit le pourcentage de CO dans l'azote utilisé.

III. - Résultats expérimentaux

Ils sont résumés par la figure 3 et le tableau II.

Les résultats expérimentaux montrent une très bonne reproductibilité. Les courbes (1) et (2) de la figure 3 sont décalées d'une constante. D'une manière générale,



FIG. 3. — Variation à 1 000° C de la résistance électrique de deux fils d'oxyde de cobalt de différentes longueurs, en fonction de la pression partielle d'oxygène d'équilibre (diagramme log P_{0a} , log R_{CaO}).

les courbes représentant les variations de la résistance d'un fil de CoO en fonction de la pression partielle d'oxygène à $1\ 000^{\circ}$ C admettent une équation de la forme :

$$\log \frac{R_{c_00}}{R_{(c_00)_0}} = -0,266 \log p_{0_0} - 0,0042 \ (\log p_{0_0})^2 \qquad (1)$$

 $R_{(c_00)_0}$ représentant la résistance du fil d'oxyde de cobalt en équilibre avec une pression d'oxygène égale à 1 atm.

Cette constante R_{(CoO)a} est calculée à partir de la

TABLEAU II

Variations de la résistance de fils d'oxyde de cobalt en fonction de la pression partielle d'oxygène à 1000° C. Fil de Co de départ : longueur 26 mm, $\Phi = 0.25$ mm.

- <u></u> " <u></u> "		<i>p</i> ₀ ,	réalisées av	vec le satu	rateur à Co	3 ⁰ 4	<i>p</i> ₀₂	réalisées av	vec les mél	anges H₂/ H	[₂ O ou CO/I	H ₂ O
p_{O_2} ei	n atm	·	0,21	10-2	10-3	10-4	6,3.10-9	10-10	10-11	3,2.10-12	1,4.10-12	10-12
log	P02	0	- o,68	- 2	- 3	- 4	- 8,2	- 10	- 11	- 11,5	- 11,86	- 12
Evo I	R _{CoO}	186	280	600	1 070	I 860	14 800	33 400	49 000	60 000	69 200	5
Exp. 1	log R _{Co0}	2,27	2,45	2,79	3,03	3,27	4,17	4,53	4,69	4,78	4,84	0,31
	R _{CoO}	187	280	605	I I 20	1 870	15 100	35 000	49 000	61 200	69 600	5
Exp. II	log R _{CoO}	2,27	2,45	2,80	3,05	3,27	4,18	4,55	4,69	4,79	4,84	0,31
E III	R _{CoO}	186	280	605	1 080	1 820	14 900	35 000	50 000	59 000	70 400	5
Ехр. 111	log R _{Co0}	2,27	2,45	2,80	3,03	3,26	4,17	4,55	4,70	4,77	4,85	0,31
	1		Fil	de Co de d	lép art : lon	gueur 30 n	nm, $\Phi = 0,2$	25 mm.				
	R _{co0}	220	330	710	1 260	2 300	18 600	41 700	63 200	74 000	86 000	6
Exp. I	log R _{CoO}	2,34	2,52	2,85	3,10	3,36	4,26	4,62	4,80	4,87	4,93	0,40
	R _{co0}	220	330	705	1 290	2 300	18 400	41 800	63 000	75 500	86 200	6
Exp. 11	log R _{co0}	2,34	2,52	2,85	3,11	3,36	4,26	4,62	4,80	4,88	4,93	0,40
	R _{coo}	221	330	710	1 270	2 350	18 400	42 000	63 400	74 000	87 000	6
Exp. III	log R _{CoO}	2,34	2,52	2,85	3,10	3,37	4,27	4,62	4,80	4,87	4,94	0,40
Les exp	ériences notées	s I, II, II)	l sont faites	sur le mê	me fil de (CoO, réoxy	dé après pa	issage au (Co métal.	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	

mesure de la résistance de fil de CoO en équilibre avec une pression d'oxygène connue par application de la relation (1).

IV. — Dosage de traces d'oxygène

a) Mode opératoire (1,4.10⁻¹² atm $< p_{o_2} < 1$ atm). — Placer dans le four à régulation porté à une température constante de 1 000° C, un fil de CoO pur d'environ 0,25 mm de diamètre et 30 mm de longueur dont les extrémités sont torsadées sur des fils de platine isolés dans des gaines de silice (fig. 1).

Oxyder le fil de cobalt en fil de CoO par passage d'air atmosphérique. Cette oxydation dure environ 8 heures. Noter la résistance du fil de CoO dans l'air $(p_{o_2} = 0.21 \text{ atm})$ et tracer dans le diagramme $(\log p_{o_2} - \log R_{c_00})$ la courbe de variation isotherme de la résistance électrique du fil de CoO à partir de la relation :

$$\log \frac{R_{c_00}}{R_{(c_00)_0}} = -0,266 \log p_{0_2} - 0,0042 \ (\log p_{0_2})^2.$$

Faire passer ensuite dans le four laboratoire le gaz non combustible contenant l'oxygène à doser. Mesurer $R_{c_{00}}$ d'équilibre et en déduire la pression d'oxygène correspondante avec la courbe tracée précédemment.

b) Étude critique. — Dans le cas de mesures de très faibles pressions d'oxygène, il faut prendre pour tube laboratoire un tube qui soit rigoureusement non poreux à haute température. En effet, dans le cas d'un tube poreux (tube en matière réfractaire : type tube dosage de carbone) la résistance du fil de CoO varie en fonction de deux facteurs : le débit du gaz à doser et la nature du gaz qui entoure le tube poreux à haute température.

Des expériences faites avec l'appareil représenté par la figure 4 ont mis en évidence l'influence de ces deux facteurs. Dans cet appareil, une seconde enveloppe entoure le tube laboratoire et permet de faire varier la nature de l'atmosphère extérieure.

Les dosages d'une même bouteille d'azote de qualité « R » (notée N₂ « R »), effectués avec successivement



FIG. 4. — Schéma de l'appareil utilisé pour l'étude des facteurs influant sur le dosage.

- Four à régulation; 2) Enveloppe permettant de réaliser une atmosphère donnée (gaz II) extérieure au tube laboratoire; 3) Tube laboratoire; 4) Fil d'oxyde de cobalt;
 5) Fils de mesure.
- O_2 , $N_2 \ll R$ », H_2 comme atmosphère extérieure, ont donné les résultats résumés par les courbes de la figure 5 et le tableau suivant.

Tube laboratoire	Atmosphère extérieure Gaz 2	P _{O2} d'une bouteille d'azote qualité « R » Gaz I
	0 2	$p_{O_2} > 6,3.10^{-5} \text{ atm}$ (diffusion de O ₂)
Tube n matière réfractaire (type_dosage	N ₂ « R »	$p_{0_2} = 6,3.10^{-5} \text{ atm}$
de carbone)	H ₂	$\begin{array}{c c} \hline p_{\mathrm{O}_2} < \mathrm{10^{-12}~atm} \\ (\mathrm{diffusion~de~H_2} \\ \mathrm{et~r\acute{e}duction~de~CoO} \\ \mathrm{en~Co}) \end{array}$
Tube épais de silice (épaisseur 5 mm)	Résultats indépendants de l'atmosphère extéricure	$p_{0_2} = 6,3.10^{-5} \text{ atm}$ (pour des débits de 2 à 5 litres/heure)

TABLEAU III



FIG. 5. — Mise en évidence de l'influence de la porosité du tube laboratoire à 1 000° C et du débit du gaz sur les résultats du dosage.

Ces résultats démontrent la nécessité de prendre un tube laboratoire en silice épaisse (4 à 5 mm environ) et d'opérer sous un débit de 2 à 5 litres/heure pour le gaz à doser. Le débit ne doit pas être trop important pour éviter un refroidissement du fil de CoO.

— Le fil de CoO est résistant et sa durée de vie peut atteindre plusieurs mois à condition de le maintenir constamment à 1 000° C (tout refroidissement complet du four entraîne la rupture du fil d'oxyde). Bien que l'état de frittage, qui est une des variables de la valeur numérique de la résistance du fil de CoO, évolue très peu au cours du temps, il faut s'assurer de temps en temps de la constance de la résistance du fil dans l'air. Les mesures sont rapides, reproductibles et susceptibles d'être enregistrées.

-- Les pressions partielles d'oxygène inférieures à 10⁻⁸ atm correspondent à des traces de gaz réducteur dans le mélange à analyser. On mesure alors les pressions d'oxygène équivalentes à des rapports $p_{\rm H_2O}/p_{\rm H_2}$ élevés.

— La régulation de la température du four laboratoire est susceptible d'une légère tolérance. En effet, une variation de température de \pm 5° entraîne une erreur relative de 1/20 sur p_{o_s} .

V. - Dosage de traces d'hydrogène

a) **Principe** $(p_{\rm H_2} < 0.05 \text{ atm})$. — Le dosage de traces d'hydrogène est possible par la méthode décrite ci-dessus. En effet, le tracé expérimental des courbes isothermes donnant R_{c_00} en fonction de p_{0_2} (fig. 3) pour $p_{0_2} < 10^{-8}$ atm a été obtenu à partir de mélanges H_2O - H_2 de rapports élevés connus. Les données thermodynamiques de l'équilibre :

$$H_2O \rightleftharpoons H_2 + I/2 O_2$$

montrent qu'à 1 000° C des pressions partielles d'oxygène de 10⁻⁸ à 1,4.10⁻¹² atm correspondent respectivement à des rapports $p_{\rm H_20}/p_{\rm H_2}$ compris entre 1 780 (CoO en équilibre avec $p_{\rm o_2} = 10^{-8}$ atm) et 22 (CoO en équilibre avec le cobalt métal). Les variations de la résistance du fil d'oxyde cobalteux en fonction de log $p_{\rm H_20}/p_{\rm H_2}$ sont représentées sur la figure 6.

Il est donc possible de doser des traces d'hydrogène dans un gaz non combustible en faisant passer le gaz à analyser dans un saturateur à vapeur d'eau maintenu à température constante, placé avant le dispositif de dosage. Ce saturateur à vapeur d'eau permet d'obtenir une atmosphère, gaz neutre-mélange $H_2 - H_2O$, dans laquelle la pression partielle de vapeur d'eau est connue. La mesure de la résistance du fil de CoO en donne la pression partielle d'oxygène correspondante. Le calcul du rapport p_{H_2O}/p_{H_2} se fait à partir de l'équilibre :

$$H_2O \rightleftharpoons H_2 + I/2 O_2 (K_{1000^{\circ}C} = p_{O_2}^{1/2} \cdot p_{H_2}/p_{H_2O} = IO^{-7,25})$$

d'où la teneur en hydrogène dans le gaz à analyser. En fixant une tension de vapeur d'eau égale à 0,5 atm



FIG. 6. — Variations, à 1 000° C, de la résistance d'un fil d'oxyde de cobalt en fonction du rapport :

$$p_{\rm H_{2}0}/p_{\rm H_{2}}$$
 (22 < $p_{\rm H_{2}0}/p_{\rm H_{2}}$ < 2.10³).

(température du saturateur $\simeq 82^{\circ}$ C), la limite supérieure du dosage (CoO en équilibre avec Co métal) est : $p_{\rm H_2} = \frac{0.5}{22} = 0.023$ atm ce qui correspond à 4,6 p. 100 d'H₂ dans le gaz à analyser. Si le pourcentage d'H₂ est supérieur à 4,6 le fil d'oxyde passe à l'état de fil de cobalt métallique de très faible résistance électrique.

b) **Mode opératoire.** — L'appareil ne diffère de celui utilisé pour le dosage de traces d'oxygène que par la présence d'un saturateur à vapeur d'eau à température constante placé avant le four laboratoire (fig. 2).

Opérer de façon identique à celle décrite pour le dosage des traces d'oxygène. Le saturateur étant froid, prendre la résistance du fil de CoO dans un courant d'air, en déduire $R_{(GaO)_n}$ et tracer la courbe :

$$\log \frac{R_{(c_00)}}{R_{(c_00)_0}} = -0,266 \log p_{0_2} - 0,0042 \ (\log p_{0_2})^2$$

(la pression de vapeur d'eau à température ordinaire est alors négligeable). Porter le saturateur à 82° C $(p_{\rm H_{2}O} = 0.5 \text{ atm})$. Faire passer le gaz à doser dans l'appareil et mesurer la résistance du fil de CoO en équilibre avec l'atmosphère gazeuse. En déduire $p_{\rm O_2}$. Calculer ensuite le rapport $p_{\rm H_2}/p_{\rm H_{2}O}$ au moyen de l'équilibre :

$$H_2 O \rightleftharpoons H_2 + 1/2 O_2$$
à 1 000° C :

$$p_{0_2}^{1/2} \cdot \frac{p_{H_2}}{p_{H_20}} = 10^{-7,25}.$$

Comme $p_{\rm H_20} = 0.5$ atm, la pression du gaz à doser = $p_{\rm H_20} = 0.5$ atm. Le rapport $p_{\rm H_2}/p_{\rm H_20}$ représente donc la teneur en hydrogène du gaz non combustible.

Cette méthode permet de déterminer également toutes traces d'autres gaz réducteurs contenus dans un gaz non combustible. Le dosage donne l'équivalent en hydrogène de ces gaz réducteurs (CO, hydrocarbures, etc.).

CHAPITRE C

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES DES MESURES DES CONDUCTIVITÉS ÉLECTRIQUES

Les techniques expérimentales utilisées pour la mesure des variations isothermes de la résistance électrique d'oxydes semi-conducteurs en fonction de la pression partielle d'oxygène d'équilibre répondent à deux nécessités :

-- la mise en équilibre entre l'oxyde et l'atmosphère extérieure doit être rapide et totale;

— la qualité des contacts doit permettre des mesures précises et reproductibles.

Lors des études successives de CoO, NiO, Cu₂O, MnO, UO_{2+x} et U₃O₈, nous avons été amenés à modifier ces techniques et à définir une méthode quasi générale de mesure de la conductivité électrique des oxydes à haute température.

I. — Conductivité de fils polycristallins d'oxydes

La conductivité électrique du protoxyde de fer a été étudiée par Marion (5) (10) selon la méthode décrite au chapitre B. L'appareil est celui représenté par la figure I; il permet la mesure de la résistance électrique de fils d'oxydes conducteurs. Les contacts sont obtenus par simple torsion du fil étudié sur les fils de platine reliés aux appareils de mesure. A haute température, il y a diffusion du métal dans le platine ; ce phénomène assure la qualité des contacts.

Cette méthode a été utilisée chaque fois qu'il a été possible de trouver un fil de métal de haute pureté et de diamètre convenable.

II. — Conductivité de pellicules polycristallines d'oxydes

a) **Préparation de l'échantillon.** — Une plaquette en glucine frittée d'environ 30 mm de longueur et 8 mm de largeur sert de support à la préparation. Un fil de platine est enroulé à chaque extrémité de cette plaquette et relié aux appareils de mesure. Les fils sont isolés par des gaines en silice sur toute leur longueur sauf au contact de la plaquette de glucine.

Additionné d'eau de façon à former une pâte, l'oxyde, en poudre de très fine granulométrie, est déposé de façon régulière sur la plaquette de glucine. Après séchage, la plaquette est introduite dans le four laboratoire, à une température d'environ 500° C. Cette température est augmentée jusque I 200° C de manière à obtenir un frittage progressif (un frittage brutal à I 200° C produit généralement la rupture de la pellicule d'oxyde). La plaquette est maintenue à cette température dans une atmosphère oxydo-réductrice dont la pression partielle d'oxygène correspondante est comprise dans le domaine de stabilité de l'oxyde à I 200° C.

Le frittage de la pellicule d'oxyde est suivi par observation de la valeur de la résistance électrique ; lorsque celle-ci conserve une valeur stable pendant deux heures, le frittage peut être considéré comme maximum et il est possible de commencer les mesures expérimentales.

b) Contacts oxydes-fils de mesure. — Pour la plupart des oxydes étudiés (CoO, NiO, Cu_2O , MnO) et par suite de leur grande réactivité à haute température, le simple contact oxyde-platine donne d'excellents résultats.

Dans d'autres cas (UO2, U3O8) il est nécessaire de réaliser les contacts électriques entre l'oxyde et les fils de platine de mesure par l'intermédiaire d'une faible épaisseur d'un oxyde de fer conducteur (protoxyde $Fe_{1-x}O$ ou Fe_3O_4 suivant la pression d'oxygène). Pratiquement, cette jonction est obtenue en recouvrant les fils de platine par une spirale continue de fil de fer très fin; après oxydation du fer et dépôt de l'oxyde sur le support, l'ensemble est fritté par chauffage à 1 200° C. Les contacts successifs ainsi réalisés, platine-Fe_{1-x}O ou Fe₃O₄-oxyde, sont excellents par suite de la grande réactivité des oxydes de fer à haute température (contact oxyde de fer-oxyde étudié) et des phénomènes de diffusion du fer dans le platine (contact platine-oxyde de fer). La présence de cette pellicule de protoxyde de fer ou de magnétite aux contacts n'influe pratiquement pas sur les valeurs des résistances mesurées, car Fe_{1-x}O ou Fe₃O₄ sont des composés semi-conducteurs de haute conductivité (5) (10) (tableau I). Ce dispositif est valable pour tous les oxydes étudiés.

c) Vérification de la méthode. — Lors de la mise au point du dosage des pressions partielles d'oxygène dans un gaz non combustible, nous avons établi, qu'à 1 000° C, la courbe de variation de la résistance électrique d'un fil d'oxyde de cobalt en fonction de la pression partielle d'oxygène d'équilibre admet comme équation générale :

 $\log \mathbf{R}_{\mathbf{c}_0\mathbf{o}} = a \ (\log p_{\mathbf{o}_2}) + b \ (\log p_{\mathbf{o}_2})^2 + c$

a = -0,266; b = -0,0042; c étant fonction des conditions expérimentales.

Des expériences identiques menées sur des pellicules polycristallines d'oxyde de cobalt déposées sur un support inerte de glucine (avec ou sans jonction $\operatorname{Fe}_{1-x}O$ ou Fe_3O_4) nous ont permis de constater par la similitude des résultats et leur reproductibilité, l'efficacité de la méthode. Les résultats expérimentaux représentés dans le tableau IV permettent de déterminer à nouveau les valeurs de a et b.

TABLEAU IV

A 1 000° C, valeurs de a et b de la relation :

$$\log \mathcal{R}_{c_0 o} = a \left(\log p_{o_2} \right) + b \left(\log p_{o_2} \right)^2 + c$$

pour des pellicules polycristallines d'oxyde de cobalt déposées sur un support en glucine.

Expériences avec un contact	Expériences avec un contact
platine-CoO	Pt $-$ Fe _{1-x} O ou Fe ₃ O ₄ $-$ CoO
a = -0.263 b = -0.0038	a = -0,266 b = -0,0042
a = -0.267 b = -0.0043	a = -0,264 b = -0,0039
a = -0.266 b = -0.0041	a = -0,263 b = -0,0038
a = -0.264 b = -0.0041	a = -0,267 b = -0,0038

Les valeurs moyennes calculées d'après ces résultats sont a = -0.265 et b = -0.0040.

III. — Relation entre la résistance mesurée et la conductivité électrique

Il n'est pas possible, à partir des valeurs expérimentales des résistances mesurées, d'atteindre la conductivité réelle des oxydes non stœchiométriques étudiés.

Dans le cas le plus général, la résistance électrique R mesurée est égale à la somme des résistances suivantes :

a) Résistance des fils de mesure r_1 . — Elle peut être facilement mesurée en mettant en court-circuit les deux spirales de platine en contact avec la plaquette de glucine ; l'expérience montre qu'elle est pratiquement négligeable.

b) Résistance des contacts oxydes-fils de mesure r_2 . — La comparaison des résultats expérimentaux trouvés pour CoO à partir de fils ou de pellicules polycristallins (avec ou sans jonction en oxyde de fer) a montré que la résistance due aux contacts pouvait être considérée comme indépendante de la technique utilisée.

De plus, par suite de l'infime quantité des corps en présence par rapport à l'ensemble du produit étudié, cette résistance n'intervient pas dans la valeur finale mesurée. c) Résistance du fil ou de la pellicule d'oxyde. — Elle peut être considérée comme la résistance équivalant à l'association en parallèle des résistances :

 R_x , fonction de l'écart x à la stœchiométrie et de la température d'expérience et

 R_s , correspondant à l'oxyde stæchiométrique. Cette résistance est elle-même la résultante de plusieurs résistances :

 r_i , résistance intrinsèque dépendant uniquement de la température et de la nature de l'oxyde étudié,

 r_c , résistance des contacts entre les grains, fonction du frittage et de la dimension des grains.

En résumé la résistance électrique mesurée R est telle que :

$$\frac{\mathrm{I}}{\mathrm{R}} = \frac{\mathrm{I}}{\mathrm{R}_s} + \frac{\mathrm{I}}{\mathrm{R}_s}.$$

Pour des expériences effectuées à température constante et sur un oxyde donné, r_i est indépendant de xet, du fait des techniques expérimentales utilisées, il est possible de négliger, de manière statistique par rapport à l'agrégat polycristallin étudié, les faibles variations créées par la non-stœchiométrie au niveau de la maille et de considérer r_c comme constant. Seul R_x varie avec x et donc avec la pression partielle d'oxygène d'où :

$$\frac{\mathbf{I}}{\mathbf{R}} = \frac{\mathbf{I}}{\mathbf{R}_s} + \frac{\mathbf{I}}{\mathbf{R}_s} = f(\mathbf{P}_{\mathbf{o}_s}).$$

La non-reproductibilité des facteurs influant sur r_c (frittage, dimensions des grains) rend illusoire tout calcul des conductivités vraies; néanmoins à une constante près, la conductivité C_x d'un oxyde relatif à l'écart xà la stœchiométrie est donné par la relation :

$$\mathbf{C}_{\boldsymbol{x}} = \mathbf{C} - \mathbf{C}_{\boldsymbol{s}} = \frac{\mathbf{I}}{\mathbf{R}} - \frac{\mathbf{I}}{\mathbf{R}_{\boldsymbol{s}}}.$$

Dans la plupart des cas, il n'est pas possible d'affirmer, pour un oxyde donné, l'existence de l'oxyde stœchiométrique ; par suite, les résultats expérimentaux obtenus à température constante sont représentés dans des diagrammes (log R, log p_{o_2}).

Cette représentation est valable, car dans une grande partie du domaine de non-stœchiométrie d'un oxyde, R_s est très grand par rapport à R_x et par suite $\frac{I}{R_s}$ est négligeable devant $\frac{I}{R_x}$ ce qui entraîne $R \neq R_x$.

CHAPITRE D

VARIATIONS ISOTHERMES DE LA CONDUCTIVITÉ ÉLECTRIQUE DE FILS POLYCRISTALLINS DE CoO, Cu₂O, NiO EN FONCTION DE LA PRESSION PARTIELLE D'OXYGÈNE D'ÉQUILIBRE A HAUTE TEMPÉRATURE

Les variations de la conductivité électrique des oxydes CoO, Cu₂O et NiO ont été déterminées par mesure de la résistance de l'oxyde en équilibre, à température constante, avec une pression d'oxygène déterminée. Le principe de ces mesures a été exposé précédemment :

— l'appareil utilisé est représenté par la figure I;
 — les oxydes CoO, Cu₂O et NiO sont obtenus sous forme de fils polycristallins préparés par oxydation d'un fil de métal pur;

— les pressions partielles d'oxygène sont réalisées par des mélanges gazeux $N_2 - O_2$ (pour p_{O_2} supérieur à 10⁻⁴ atm) et des atmosphères gazeuses $N_2 - H_2$ et $N_2 - CO - H_2O$ (pour p_{O_2} inférieur à 10⁻⁴ atm) dosées par la méthode exposée au chapitre B.

Résultats expérimentaux

I. Oxyde de cobalt. — Les résultats expérimentaux, représentés par le tableau V et la figure 7, couvrent tout le domaine de stabilité de CoO, qui est limité par

FIG. 7. — Variations isothermes de la résistance électrique d'un fil d'oxyde de cobalt CoO en fonction de la pression partielle d'oxygène d'équilibre (diagramme log pos, log Rcoo).



TABLEAU V

			1		1	1					
<i>p</i> 02	en atm	I	0,21	10-2	10-4	10-7	7,95.10 ⁻⁹	1,78.10 ⁻⁹	6,3.10 ⁻¹⁰	11 J.	
log	<i>p</i> ₀₂	0	— 0 ,68	- 2	- 4	- 7	— 8,1	- 8,75	- 9,20		
Fen I	R _{coo}	120	172	395	1 230	5 700	8 900	10 000	11 500		
Бхр. 1	log R _{CoO}	2,08	2,24	2,60	3,09	3,76	3,95	4	4,06		
Euro II	R _{coo}	122	175	405	1 260	5 900	9 100	10 300	11 700	1 200° C	
Бхр. 11	log R _{CoO}	2,09	2,24	2,61	3,10	3,77	3,96	4,01	4,07		
Fro III	R _{CoO}	123	178	410	I 240	5 850	9 200	10 500	11 800		
Ехр. 111	log R _{CoO}	2,09	2,25	2,61	3,09	3,77	3,96	4,02	4,07		
<i>p</i> ₀₂ e	n atm	I	0,21	10 ⁻²	10-4	3,16.10-9	2,52.10 ⁻¹⁰	7,95.10-11	3,98.10 ⁻¹¹		
log	<i>p</i> ₀₂	0	— o,68	- 2	- 4	- 8,5	- 9,6	10,1	- 10,4		
Evp. I	R _{CoO}	152	226	500	1 590	17 200	20 900	25 000	27 500		
Ехр. 1	log R _{Co} o	2,18	2,35	2,70	3,20	4,24	4,32	4,40	4,44	1 1000 C	
Euro II	R _{co0}	155	230	515	I 600	17 500	21 500	25 400	28 000		
Ехр. П	log R _{CoO}	2,19	2,36	2,71	3,20	4,24	4,33	4,41	4,45		
Eve III	R _{co0}	155	230	510	1 640	17 800	21 000	25 600	28 200		
Ехр. 111	log R _{CoO}	2,19	2,36	2,71	3,21	4,25	4,32	4,41	4,45		
p ₀₂ 6	en atm	10-1	10 ⁻²	10 ⁴		7,95.10 ⁻¹²	6,3.10-12	2.10 ⁻¹⁸	3,98.10-14		
log	P02	— I	- 2	- 4		- 11,10	- 12,20	- 12,70	- 13,40		
Fun I	R _{co0}	445	890	3 170		115 000	158 000	186 000	214 000		
Exp. 1	log R _{CoO}	2,65	2,95	3,50		5,06	5,20	5,27	5,33	2000 C	
Even II	R _{CoO}	450	910	3 2 50		118 000	160 000	191 000	218 000	900° C	
£5xp. 11	log R _{CoO}	2,65	2,96	3,51		5,07	5,20	5,28	5,34		
Euro III	R _{coo}	450	920	3 300		120 000	166 000	194 000	224 000		
Exp. 111	log R _{CoO}	2,65	2,96	3,52		5,08	5,22	5,28	5,35		

Variations isothermes de la résistance électrique d'un fil de CoO (L = 26 mm, Φ = 0,25 mm) en fonction de la pression partielle d'oxygène d'équilibre.

Les expériences notées I, II, III, ont été effectuées successivement sur le même fil de CoO en le réoxydant après chaque passage au Co métal. A 1 000° C voir tableau II.

les deux pressions d'oxygène définies par les deux équilibres parfaitement connus (6) (7) (14):

$$\begin{array}{c} \text{Co} + 1/2 \text{ } \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CoO} \\ 3 \text{ } \text{CoO} + 1/2 \text{ } \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Co}_3 \text{O}_4 \end{array}$$

L'oxyde cobalteux CoO est un semi-conducteur de type p et les courbes de variation de conductivité isothermes dans tout son domaine de stabilité admettent pour équation générale :

$$\log \mathbf{R}_{\mathbf{c},\mathbf{o}} = a (\log p_{\mathbf{o},\mathbf{o}}) + b (\log p_{\mathbf{o},\mathbf{o}})^2 + c$$

avec *a* et *b* fonctions de la température et *c*, égal à la valeur de log R_{c_00} pour $p_{0a} = I$, fonction des conditions expérimentales (longueur, section du fil, état de frittage à la température d'expérience, etc.).

Pour des pressions d'oxygène supérieures à 10^{-5} , le terme $(\log p_{0_2})^2$ peut être négligé et la loi de variation de la conductivité est de la forme $R_{c_00} = A p_{0_2}^n$; les valeurs de *n* sont :

 $n_{1200^{\circ}C} = n_{1100^{\circ}C} = n_{1000^{\circ}C} = -0.26$ $n_{900^{\circ}C} = -0.27$.

Ces dernières valeurs sont à rapprocher de celles de

2 I I

Wagner et Koch (15) qui trouvaient expérimentalement -0,20 > n > -0,25.

Cette étude permet également de définir les pressions d'oxygène correspondant à l'équilibre :

$$CoO \rightleftharpoons Co + 1/2 O_2$$

et par suite de calculer les constantes ${\rm K}=p_{\rm H_2O}/p_{\rm H_2}$ de l'équilibre :

$$CoO + H_2 \rightleftharpoons Co + H_2O$$
.

Le tableau VI résume nos résultats relatifs à ces équilibres et les compare avec ceux de Gleitzer (6).

TABLEAU VI

	9 00° C	1 000° C	1 100° C	1 200º C
$K_1 = p \frac{1/2}{o_2} de l'équilibre$ $CoO \rightleftharpoons Co + 1/2 O_2 d'après$ la présente étude	- 6,70	- 5,92	- 5,20	- 4,60
$ \begin{split} \mathbf{K_2} &= p_{\mathbf{H_2O}} / p_{\mathbf{H_2}} \mathrm{de} \mathrm{l'\acute{e}quilibre} \\ \mathbf{CoO} \;+\; \mathbf{H_2} \rightleftharpoons \mathbf{Co} \;+\; \mathbf{H_2O} \\ \mathrm{calculé} \mathrm{d'après} \mathbf{K_1} \;\;.\;\;.\;\;. \end{split} $	1,38	1,34	1,30	1,27
$ \begin{array}{c} \mathbf{K} = p_{\mathbf{H_2O}}/p_{\mathbf{H_2}} \ \mathrm{de} \ \mathrm{l'équilibre} \\ \mathbf{CoO} \ + \ \mathbf{H_2} \rightleftharpoons \mathbf{Co} \ + \ \mathbf{H_2O} \\ \mathrm{d'après} \ \mathrm{Gleitzer} \ (1963) \ . \ . \end{array} $	1,387	1,345	1,31	1,28

2. Oxyde cuivreux. — Les résultats représentés dans le tableau VII a ($p_{o_2} > 10^{-4}$ atm) ont été obtenus de façon identique à ceux de CoO (points représentés par des \bullet dans la fig. 8).



FIG. 8. — Variations isothermes de la résistance électrique d'un fil d'oxyde cuivreux en fonction de la pression partielle d'oxygène d'équilibre (diagramme log p_{0_2} , log R_{Cu_20}).

TABLEAU VII a

Variations de la résistance électrique de fils de Cu_2O en fonction de la pression partielle d'oxygène d'équilibre entre 900° et 1 100° C. (Les pressions partielles d'oxygène sont réalisées avec le saturateur à Co_3O_4).

	F	'il de 38	mm ; Φ :	= 0,5 mr	n	Fi	il de 40,5	mm ; Ф	= 0,5 m	Fil de 42 mm ; $\Phi = 0,5$ mm					
P ₀₂	0,21	10-1	10-2	10-3	10-4	0,21	10-1	10-2	10-8	10-4	0,21	10-1	10-2	10 ⁻³	10-4
log p ₀₂	- 0,68	~ I	2	- 3	- 4	- o,68	— I	- 2	- 3	- 4	- 0,68	— I	- 2	- 3	- 4
R _{900° C}	-		2 500	3 550	5 000			3 010	4 250	6 200			3 800	5 400	7 600
log R _{900° C}		·	3,40	3,55	3,70		—	3,48	3,63	3,79	—		3,58	3,73	3,88
R _{1 000° C}		I 000	I 480	2 1 50	3 100	_	1 1 50	1 660	1 900	3 450		1 350	1 900	2 7 50	4 000
log R _{1 000° C}	—	3,00	3,17	3,33	3,49		3,06	3,22	3,28	3,54		3,12	3,28	3,44	3,60
R _{1 050°} C	680	780	1 1 30	1 620	2 350	740	850	1 230	1 820	2 630	830	930	1 350	2 000	2 800
log R _{1 050° C}	2,83	2,89	3,05	3,21	3,37	2,87	2,93	3,09	3,26	3,42	2,92	2,97	3,13	3,30	3,45
R _{1 100° C}	490	560	810	1 180	1 700	540	600	870	1 260	1 820	575	660	940	1 360	1 950
log R _{1 100° C}	2,69	2,75	2,91	3,07	3,23	2,73	2,78	2,94	3,10	3,26	2,76	2,82	2,97	3,13	3,29

TABLEAU VII b

Le passage $Cu_2O \rightarrow Cu$ est obtenu par réduction lente du fil de Cu_2O par un mélange N₂-vapeurs d'alcool.

p ₀₁ calculées à partir des auteurs (16) à (19)	$\begin{array}{c} 900^{\circ} \text{ C} \\ p_{0_2} = 1,05.10^{-7} \\ \log p_{0_2} = -6,98 \end{array}$	$1 000^{\circ} C$ $p_{0_2} = 1,59.10^{-6}$ $\log p_{0_2} = -5,80$	$ \begin{array}{r} 1 \ 050^{\circ} \ C \\ p_{0_2} = 5, 1.10^{-6} \\ log \ p_{0_2} = -5, 29 \end{array} $	$1 100^{\circ} C$ $p_{0_{1}} = 1,26.10^{-5}$ $\log p_{0_{2}} = -4,90$
Résistance limite	14 100	6 200	3 800	2 400
log R _{lim}	4,15	3,79	3,58	3,38
Résistance limite	17 000	6 750	4 200	2 580
du fil de Cu ₂ O de 40,5 mm $\log B_{11}$	4.23	2.82	2.62	2.41
Résistance limite	22 400	7 800	4 600	2 700
du fil de Cu ₂ O de 42 mm log R _{lim}	4,35	3,89	3,66	3,43

Nous avons obtenu les valeurs correspondant aux conductivités de l'oxyde cuivreux en équilibre avec le Cu $(p_{o_2} < 10^{-4} \text{ atm})$ en réduisant très lentement le fil de Cu₂O par de l'azote contenant des traces de vapeurs d'alcool et en suivant la variation de résistance correspondante. Celle-ci passe très lentement par une valeur maximum puis baisse rapidement (passage au Cu). Les pressions d'oxygène limites, côté cuivre, sont calculées à partir de l'équilibre 2 Cu + 1/2 O₂ \rightleftharpoons Cu₂O (16) à (19). On constate (points expérimentaux représentés par des \times dans la figure 8) que les valeurs trouvées se placent exactement sur le prolongement des droites (tableau VII b).

Du côté CuO, le domaine de stabilité de Cu₂O est limité par les pressions partielles d'oxygène définies par l'équilibre :

$Cu_2O + I/2 O_2 \rightleftharpoons CuO (I6) \land (I9).$

Les courbes représentant les variations isothermes de la résistance électrique d'un fil d'oxyde cuivreux en fonction de la pression partielle d'oxygène, sont des droites. Elles admettent pour équation générale :

$$\log R_{cu_2 o} = A + n \log p_{o_2} \qquad (A = Cte).$$

Sans pouvoir atteindre la valeur réelle de la conductivité électrique de Cu₂O, l'existence d'une loi du type $\sigma_{Cu_2O} = \sigma_0 \cdot p_{O_2}$ est vérifiée dans tout le domaine d'existence de Cu₂O; les valeurs de *n* sont : $n_{900^{\circ}C} = 0.15$; $n_{1000^{\circ}C} = n_{105^{\circ}C} = n_{1100^{\circ}C} = 0.16$. Ces résultats complètent ceux de Wagner (20) (21) qui avait montré qu'à 900^o C la conductivité de Cu₂O était proportionnelle à $p_{O_4}^{1/7}$ soit $p_{O_4}^{0.144}$.

TABLEAU VIII

Variations de la résistance électrique d'un fil de NiO en fonction de la pression partielle d'oxygène d'équilibre. Fil de 30 mm; $\Phi = 0.20$ mm.

$p_{{ m O}_2}$ réalisées par saturateur à ${ m Co}_3{ m O}_4$							p ₀₂ réalisées par des mélanges H2/H2O dosés par notre méthode				
	⁰ 02	0,21	10-2	10-3	10-4	10-7	1,59.10 ⁻⁸	10-8	9.10 ⁻¹⁰		
log	g p ₀₂	— 0,68	- 2	- 3	- 4	- 7	- 7,80	- 8	- 9,05		
	R _{1 100° C}	22 000	50 000	79 000	000 011			256 000	290 000		
Evp I	log R1 100° C	4,34	4,70	4,90	5,04		_	5,41	5,46		
Ехр. і	R _{1 200° C}	16 600	41 000	66 000	95 000	162 000	191 000				
	log R1 200° C	4,22	4,61	4,82	4,98	5,21	5,28	_			
	R _{1 100° C}	21 000	49 000	80 000	123 000			270 000	315 000		
	log R _{1 100 ° C}	4,32	4,69	4,90	5,09			5,43	5,50		
Exp. II	R _{1 200° C}	17 500	42 000	63 000	89 000	174 000	200 000				
n. An an	log R _{1 200° C}	4,24	4,62	4,80	4,95	5,24	5,30				

3. Oxyde de nickel. — Le tableau VIII et la figure 9 représentent nos résultats expérimentaux. NiO est un semi-conducteur du type p et les courbes représentant les variations isothermes de sa résistance électrique en fonction de la pression partielle d'oxygène d'équilibre, sont sensiblement identiques à celles obtenues pour CoO.

Cependant il faut signaler que pour des pressions d'oxygène très faibles et des températures inférieures à 1 000° C, les mesures de résistance deviennent moins précises et moins reproductibles. Ce fait déjà signalé pour ZnO (22) est dû essentiellement à des phénomènes de polarisation provoqués par le passage du courant de mesure dans le fil de NiO de très forte résistance électrique, presque stœchiométrique.

On peut avoir un ordre de grandeur de l'écart à la stœchiométrie de NiO en comparant les résistances électriques d'un fil de NiO (L = 30 mm; $\Phi = 0,20$ mm) et d'un fil de CoO (L = 30 mm; $\Phi = 0,25$ mm). A I 200° C et pour $p_{0_4} = 10^{-4}$ atm, $R_{N10} \neq 100000$ et $R_{co0} \neq 1000$, ce qui, après une correction due à la

différence des diamètres, donne $\frac{R_{N10}}{R_{c_00}} = 60.$

D'après les résultats de Gleitzer (23), x de :

$$\operatorname{Co}_{1-3x}^{2+}\operatorname{Co}_{2x}^{3+}\Box_x\operatorname{O}^{--}$$

est peu différent de 10⁻³. Si on admet que la conductivité électrique est proportionnelle à x, on aurait donc sensiblement x de Ni²⁺_{1-3x}Ni³⁺_{2x} $\Box_x O^{--}$ égal à 1,6.10⁻⁵.

Ce faible écart à la stæchiométrie est évidemment encore plus faible pour des pressions d'oxygène plus basses.



FIG. 9. — Variations isothermes de la résistance électrique d'un fil d'oxyde de nickel NiO en fonction de la pression partielle d'oxygène d'équilibre (diagramme log p_{0_3} , log R_{N^10}).

CHAPITRE E

VARIATIONS ISOTHERMES DE LA CONDUCTIVITÉ ÉLECTRIQUE DE PELLICULES POLYCRISTALLINES DE CoO, MnO, UO₂, U₃O₈ EN FONCTION DE LA PRESSION PARTIELLE D'OXYGÈNE D'ÉQUILIBRE A HAUTE TEMPÉRATURE

L'oxyde CoO en poudre est obtenu par chauffage à l'air à 1 100° C de Co_3O_4 préparé par calcination de l'oxalate.

MnO est obtenu par réduction de l'oxyde formé par calcination de l'oxalate, par de l'hydrogène.

Les oxydes d'uranium sont obtenus à partir de UO_3 : U_3O_8 par décomposition à 1 100° C;

la phase UO_2 par réduction à 1 100° C par l'hydrogène. Les poudres de ces différents oxydes ont été déposées sur un support inerte de glucine par la méthode décrite au chapitre C. Les oxydes CoO et MnO sont en contact direct avec les fils de platine conducteurs. Les contacts oxyde d'uranium-platine sont réalisés par l'intermédiaire d'une très faible quantité d'un oxyde de fer (Fe₃O₄ ou FeO). Pour réaliser le frittage des pellicules d'oxydes sur le support en BeO, on porte la plaquette pendant deux heures à I 200^o C, dans une atmosphère gazeuse dont la pression partielle d'oxygène est convenablement choisie pour rester constamment à l'intérieur du domaine de stabilité de l'oxyde.

A. — Résultats expérimentaux

I. Oxyde de cobalt. — L'étude des variations isothermes de la conductivité électrique de CoO en fonction de la pression partielle d'oxygène d'équilibre nous a permis de tester le principe des mesures effectuées sur les poudres d'oxydes semi-conducteurs. Les résultats expérimentaux, identiques à ceux trouvés sur les fils de CoO, ont été représentés au chapitre C (tableau IV).

2. Oxyde de manganèse MnO. — Il est admis que MnO n'est réductible à 1 200° que dans de l'hydrogène absolument sec (24). Son domaine de stabilité, côté Mn_3O_4 , étant mal défini (25), nous nous sommes contentés d'explorer dans le domaine des pressions partielles d'oxygène, celles fixées par un mélange H_2/H_2O . Le tableau IX et la figure 10 résument l'ensemble des expériences réalisées avec l'oxyde de manganèse.

La classification des oxydes en semi-conducteurs de type p ou n donne MnO comme étant de type p. Nos résultats montrent que, dans un large domaine, MnO est d'ab ord de type n (R_{Mn0} augmente quand p_{0_2} augmente) puis passe au type p lorsque, à température constante, la pression partielle d'oxygène s'élève. Ce passage du type p au type n est mis en évidence par l'étude de la conductivité électrique d'une solution solide (Mn, Fe)O. Le protoxyde de fer, composé non stœchiométrique par lacunes de fer, est un semi-conducteur du type p (10) (26) et forme une solution solide homogène avec MnO. L'existence de cette solution solide (Mn, Fe)O a été contrôlée par examen aux rayons X de produits trempés obtenus dans les deux atmosphères gazeuses limitant nos expériences. L'étude



FIG. 10. — Variations isothermes de la résistance électrique d'une pellicule polycristalline d'oxyde de manganèse MnO, en fonction de la pression partielle d'oxygène d'équilibre (diagramme log $p_{0,x}$ log R_{MnO}).

TABLEAU IX

		900° C			1 000° C					
p _{H20} /p _{H2}	$\log p_{\rm H_2O}/p_{\rm H_2}$	log p ₀₃	R	log R	р _{н20} /р _{н2}	$\log p_{\rm H_2O}/p_{\rm H_2}$	$\logp_{\rm O_2}$	R	log R	
0,041 0,0765 0,443 0,593 0,910 1,88 2,55 4,10 5,03 18,00	$ \begin{array}{c} - 1,386 \\ - 0,353 \\ - 0,228 \\ - 0,228 \\ - 0,041 \\ 0,274 \\ 0,406 \\ 0,612 \\ 0,702 \\ 1,255 \end{array} $	- 19,03 - 18,49 - 16,96 - 16,71 - 16,34 - 15,71 - 15,45 - 15,04 - 14,86 - 13,76	9 000 11 300 20 800 22 600 25 100 29 900 20 900 30 000 29 700 28 900	3,954 4,053 4,318 4,354 4,400 4,462 4,475 4,477 4,472 4,420	0,0521 0,267 0,443 0,656 0,876 1,33 2,24 3,15 4,10 18,00	$\begin{array}{c} - 1,283 \\ - 0,575 \\ - 0,353 \\ - 0,187 \\ - 0,058 \\ 0,123 \\ 0,35 \\ 0,35 \\ 0,48 \\ 0,612 \\ 1,225 \end{array}$	- 17,08 - 15,67 - 15,22 - 14,9 - 14,64 - 14,27 - 13,82 - 13,56 - 13,30 - 12,01	3 100 4 050 5 000 6 550 7 000 7 400 7 800 7 700 7 500 5 900	3,491 3,700 3,774 3,886 3,845 3,870 3,892 3,886 3,875 3,770	
	1	1 100º C			I 200° C					
0,049 0,117 0,232 0,473 0,876 1,33 2,24 3,34 5,03 8,75	$\begin{array}{c} - & 1,308 \\ - & 0,930 \\ - & 0,636 \\ - & 0,325 \\ - & 0,058 \\ 0,123 \\ 0,350 \\ 0,535 \\ 0,702 \\ 0,942 \end{array}$	- 15,62 - 14,86 - 14,37 - 13,64 - 13,12 - 12,75 - 12,30 - 11,93 - 11,60 - 11,12	1 280 1 750 2 250 2 640 3 020 3 240 3 460 3 490 3 410 3 080	3,107 3,243 3,352 3,422 3,480 3,510 3,539 3,542 3,539 3,542 3,532 3,488	0,068 0,173 0,456 1,025 2,00 3,15 4,20 18,00	- 1,167 - 0,762 - 0,342 0,011 0,300 0,48 0,623 1,255	- 14,05 - 13,24 - 12,40 - 11,74 - 11,12 - 10,76 - 10,47 - 9,22	625 950 1 000 1 260 1 370 1 370 1 390 1 350 1 240	2,796 2,937 3,037 3,100 3,137 3,142 3,130 3,085	

Variations de la résistance électrique d'une pellicule de MnO déposée sur support en fonction de la pression partielle d'oxygène d'équilibre entre 900° et $1\,200^\circ$ C.

FABLEAU	X
L ILD LLLL C	

Variations de la résistance électrique d'une pellicule d'un mélange MnO, FeO à 10 p. 100 en fer à 1 100° C.

$\log p_{\rm H_{20}}/p_{\rm H_{2}}$	0,702	0,467	0,206	0,085	— 0,058	- 0,212
$\log p_{O_2}$	- 11,60	- 12,06	- 12,59	- 12,83	- 13,12	- 13,42
R	I 370	2 210	2 880	3 350	3 900	4 500
log R	3,136	3,344	3,460	3,525	3,591	3,653

des solutions solides (Mn, Fe)O montre (tableau X et fig. 11) que le domaine du type p augmente très sensiblement avec l'introduction de faible quantité de protoxyde de Fe.

On peut définir à chaque température une pression





Courbe I : MnO seul. Courbe II : MnO + FeO. d'oxygène de transition pour laquelle MnO_{typep} et MnO_{typen} sont en équilibre. Les domaines de stabilité des deux types de semi-conducteurs sont déterminés dans le diagramme (température, pression d'oxygène)



(fig. 12). La limite des deux domaines peut être représentée par la courbe d'équation :

log $p_{o_1} = 0,016t - 29,8$ $(t = \text{température en } ^{o}C)$

TABLEAU XI

Variations isothermes de la résistance électrique d'une même pellicule d'UO₂ ou U₃O₈ sur support en fonction de la pression partielle d'oxygène.

	I 200° C]	t 1000 C		1 000° C		9 000° C			800° C				
	$\log p_{0_2}$	R	log R	\logp_{0_2}	R	log R	$\logp_{\rm O_2}$	R	log R	$\log p_{0_2}$	R	log R	$\logp_{\rm O_2}$	R	log R
UO _{2+x}	$ \begin{array}{r} - & 4,40 \\ - & 5,35 \\ - & 6,70 \\ - & 8,20 \\ - & 9,50 \\ - & 14,16 \\ - & 24,40 \end{array} $	44 79 159 425 1 000 1 550 1 950	1,64 1,90 2,20 2,63 3,00 3,19 3,29	- 5,70 - 6,71 - 7,60 - 9,30 - 10,28 - 15,46 - 25,90	53 100 190 880 1 320 1 830 2 250	1,72 2,00 2,28 2,95 3,12 3,26 3,35	- 7,20 - 7,80 - 8,31 - 9,69 - 11,21 - 16,96 - 27,40	63 125 225 850 1650 2300 2640	1,80 2,1 2,35 2,93 3,22 3,36 3,42	- 9,80 - 10,87 - 11,40 - 15,50 - 19,48 - 29,10	470 800 1 820 2 400 2 700 3 160	2,68 2,90 3,26 3,38 3,43 3,50	- 13,00 - 17,60 - 21,51 - 31,00	1 230 2 750 3 160 3 800	3,09 3,44 3,50 3,58
U ₃ O ₈	- 3,70 - 2 0	42 53 69	1,62 1,72 1,84	$ \begin{array}{r} - & 5 \\ - & 4,40 \\ - & 3,70 \\ - & 2 \\ 0 \\ \end{array} $	45 49 53 66 87	1,65 1,69 1,73 1,82 1,94	- 5 - 4,40 - 3,70 - 2 0	59 66 71 87 112	1,77 1,82 1,85 1,94 2,05	- 5 - 4,40 - 3,70 - 2 0	73 80 89 107 145	1,86 1,90 1,95 2,03 2,16	- 5 - 4,40 - 3,70 - 2 0	98 110 120 148 190	1,99 2,04 2,08 2,17 2,28



FIG. 13. — Variations isothermes de la résistance électrique d'une pellicule d'oxyde d'uranium, en fonction de la pression partielle d'oxygène d'équilibre.
a) A 1 200° C; b) 1 100° C; c) 1 000° C; d) 900° et 800° C.

Rev. Hautes Temp. et Réfract., nº 3, 1965.

17

3. Oxydes d'uranium UO₂ et U₃O₈. — Au-dessus de 600° C, les phases stables du diagramme uraniumoxygène sont UO2 et U3O8. Ces oxydes sont des composés non stœchiométriques dont les limites de composition dans l'échelle des concentrations en oxygène sont pour UO₂, UO_{2,0} et UO_{2,25} (U₄O₉) et pour U₃O₈, UO_{2,61} et UO2.65. Les différentes expériences sur la conductivité électrique de ces oxydes ont été effectuées dans des atmosphères oxygène-argon et $H_2 - H_2O$ – argon Le tableau XI et les figures 13 a, b, c, d représentent nos résultats pour une même pellicule polycristalline de ces oxydes d'uranium. U₃O₈ est un semi-conducteur de type n par défaut d'oxygène et UO_{2+x} est un semi-conducteur de type p par excès d'oxygène. On constate également que pour des pressions d'oxygène inférieures à 10⁻²⁵ atm (hydrogène sec), la résistance électrique de la phase UO₂ ne varie pratiquement plus et correspond à UO2 stœchiométrique ; cette résistance est notée R_{UO2,0}.

B. — Étude des oxydes d'uranium à partir des mesures de conductivité électrique

I. Relation entre la conductivité électrique et la composition chimique. — De nombreux auteurs (27) à (33) ont déterminé la variation de la composition chimique de UO_{2+x} en fonction de la température et de la pression d'oxygène d'équilibre. A température constante, la relation $x = f(p_{o_2})$ est connue avec précision pour x < 0.15.

A haute température, la conductivité électrique de UO_{2+x} est essentiellement fonction de sa composi-

tion chimique, donc des deux facteurs de l'équilibre : la température et la pression d'oxygène.

Nous avions signalé (chap. C) que la connaissance à température constante de la valeur de la résistance correspondant à l'oxyde stæchiométrique permettait la détermination à une constante près de la conductivité due à l'écart à la stæchiométrie x. Cette conductivité est $C_{vo_{2+x}} - C_{vo_{2,0}}$: quantité égale à une constante près à :

$$\frac{\mathrm{I}}{\mathrm{R}_{\mathrm{UO}_{2}+x}} - \frac{\mathrm{I}}{\mathrm{R}_{\mathrm{UO}_{2,0}}} \,.$$

Le tableau XII donne, pour différentes pressions partielles d'oxygène, x [à partir des auteurs (27) à (33)] I I I (33)

et $\frac{I}{R_{UO_2+x}} - \frac{I}{R_{UO_{2,0}}}$ à partir des courbes de la figure 13.

Ces résultats permettent d'associer à température constante les valeurs de x et de la quantité :

$$C_{UO_2+x} - C_{UO_{2,0}}$$

d'une même pellicule d'oxyde.

On constate que les courbes isothermes représentatives des fonctions $C_{UO_2+x} - C_{UO_{2,0}} = f(x)$ sont linéaires (fig. 14). Il s'ensuit qu'à température constante :

$$C_{uo_{2+x}} - C_{uo_{20}} = Kx$$
 (K = constante).

Ce résultat est à rapprocher de celui trouvé précédemment par J. Aubry et F. Marion (5) (10) pour le protoxyde de fer Fe_{1-y}O, oxyde non stæchiométrique par lacunes de fer ($C_{\text{Fe}_{1-y}O} = Ky$ avec 0.05 < y < 0.12).

Les valeurs de K pour la même pellicule d'oxyde

		1 200° C		1 100º C				
x	$\log p_{O_2}$	log R	$\frac{\mathbf{I}}{\mathbf{R}_{\mathrm{UO}_{2}+x}} - \frac{\mathbf{I}}{\mathbf{R}_{\mathrm{UO}_{2},0}}$	$\log p_{0_2}$	log R	$\frac{\mathbf{I}}{\mathbf{R}_{\mathrm{UO}_{2}+x}} - \frac{\mathbf{I}}{\mathbf{R}_{\mathrm{UO}_{2},0}}$		
0 0,005 0,01 0,05 0,1 0,15 0,25	$ \begin{array}{r} - 9.50 \\ - 8.75 \\ - 7.20 \\ - 6.30 \\ - 5.60 \\ \end{array} $	3,29 3,00 2,82 2,28 2,00 1,83 1,60	0 0,0005 0,0001 0,0048 0,0096 0,0144 0,0245	- 9,90 - 9,30 - 7,90 - 7 - 6,4	3,35 3,10 2,95 2,37 2,10 1,92	0 0,0004 0,0008 0,0039 0,0076 0,0117		
		1 000° C			900° C			
0 0,01 0,05 0,10	- 10,2 - 8,8 - 8	3,42 3,04 2,51 2,19	o,ooo6 o,oo28 o,oo62	— 11,4 — 9,8	3,50 3,26 2,58	0 0,0005 0,0023		

TABLEAU XII

Rev. Hautes Tempér. et Réfract., t. 2, 1965, nº 3



FIG. 14. — Relation $C_{UO_{2+x}}$ — $C_{UO_{2,0}} = Kx$, à 1 200°, 1 100°, 1 000°, 900° C.

fritté (donc de dimensions géométriques et d'état de frittage constants) sont :

$$\begin{array}{lll} K_{1\,200^{\circ}C}=0.096 & K_{1\,100^{\circ}C}=0.078 \\ K_{1\,000^{\circ}C}=0.062 & L_{200^{\circ}C}=0.047. \end{array}$$

Cette constante K, qui a les dimensions d'une conductivité électrique, varie dans l'intervalle 900^{0} -I 200^o C comme exp (— E/RT) avec une énergie d'activation de conduction de 8 330 cal.

2. Stœchiométrie de UO_{2+x} et détermination de l'équilibre $U_4O_8 \rightleftharpoons U_4O_9$. — La connaissance des valeurs de K (de la relation $C_{UO_2+x} - C_{UO_{2,0}} = Kx$) et de $R_{UO_{2,0}}$, pour une même pellicule polycristalline de UO_{2+x} , permet inversement de calculer x en fonction de la pression d'oxygène. Les courbes $f(x, p_{0,2}) = 0$ obtenues sont représentées sur la figure 15.

Cette méthode de détermination est très fidèle, rapide et précise. Il faut remarquer que la correspondance entre x et p_{o_2} est ramenée à la mesure de 3 résistances électriques :

-x est calculé à partir de $R_{UO_{2,0}}$ et $R_{UO_{2+x}}$;

 $-p_{o_2}$ est mesuré directement dans le four laboratoire à partir de la résistance $R_{c_{00}}$ à 1 000° C d'un fil d'oxyde de cobalt par la méthode de dosage d'oxygène décrite partie I, chapitre B.

La régularité des courbes isothermes $f(x, p_{0_2}) = 0$ nous a conduit à chercher leur équation théorique en supposant que la phase UO_{2+x} constitue une solution solide idéale entre les compositions limites U_4O_8 et U_4O_9 . Si l'oxyde UO_{2+x} résulte de l'équilibre :

$$U_4O_8 + I/2 O_2 \rightleftharpoons U_4O_9$$



FIG. 15. — Variations isothermes de l'excès d'oxygène x en fonction de la pression d'oxygène d'équilibre.

la constante d'équilibre K1 est égale à :

$$\frac{\mathrm{I}}{p_{0_2}^{1/2}} \cdot \frac{\mathcal{A}_{\mathrm{U}_40_9}}{\mathcal{A}_{\mathrm{U}_40_8}}$$

puisque U_4O_8 et U_4O_9 appartiennent à la même phase solide.

Si UO_{2+x} constitue une solution solide idéale :

$$\begin{split} &\mathcal{A}_{\mathrm{U}_4\mathrm{O}_8} \!=\! \mathcal{N}_{\mathrm{U}_4\mathrm{O}_8} \!=\! \mathrm{I} - 4x \\ &\mathcal{A}_{\mathrm{U}_4\mathrm{O}_8} \!=\! \mathrm{I} - \! \mathcal{N}_{\mathrm{U}_4\mathrm{O}_8} \!=\! 4x \end{split}$$

d'où :

$$K_1(T) = p_{o_2}^{-1/2} \cdot \frac{4x}{1-4x}.$$

A température constante, $K_1(T)$ est une constante et la variation de p_{o_2} en fonction de x qui est égale

à $K_1^{-2} \frac{16x^2}{(1-4x)^2}$ doit être de la forme $x^2/(1-4x)^2$.

Nous avons comparé les courbes expérimentales avec la fonction 16 $K_1^{-2} (x^2/(1 - 4x)^2)$, la constante K_1 étant déterminée en faisant coïncider, à chaque température, un point de la courbe théorique avec un point expérimental. Le tableau ci-dessous résume les résultats de cette comparaison : la constante $K_2 = (p_{H_2O}/p_{H_2}) \cdot A_{U_4O_9}/A_{U_4O_8}$ varie en fonction de la température, suivant le relation :

$$\log K_2 = -(4\,910/T) + 0.45.$$

Dans les mêmes limites de composition définies ci-dessus, le rapport $(p_{\mathtt{H}_2\mathtt{O}}/p_{\mathtt{H}_2})$ varie à température constante comme $x/(\mathtt{I}-4x)$.

3. Détermination de l'équilibre $U_4O_9 - U_3O_8$. — Nous avons représenté (fig. 16) les variations de résistance électrique des phases UO_{2+x} et U_3O_8 en fonction de la pression partielle d'oxygène d'équilibre, à 1 000° C, I 100° C et I 200° C autour des points d'équilibre.

On constate que ces variations sont linéaires autour du point d'équilibre et que les droites représentatives possèdent des pentes de signes opposés $(UO_{2+x} \text{ semi$ $conducteur de type } p$ et U_3O_8 semi-conducteur de type n). Nous avons considéré les ordonnées des points d'intersection comme représentatives aux températures considérées de l'équilibre $U_4O_9 \rightleftharpoons U_3O_8$, après nous être assuré expérimentalement que les courbes représentant les variations isothermes de la conductivité électrique de UO_{2+x} et U_3O_8 ne présentaient pas de brusque discontinuité lors du passage de la phase UO_{2+x} à la phase U_3O_8 .

 $x = f(\log p_{o_*}).$

	900° C		1 000° C		1 100	• C	1 200° C		
	Expérimental	Théorique	Expérimental	Théorique	Expérimental	Théorique	Expérimental	Théorique	
0,005 0,01 0,05 0,10 0,15 0,20	$ \begin{array}{c} - 12,5 \\ - 11,6 \\ - 9,8 \\ - 9,3 \\ - \\ - \\ - \\ - \\ - \\ - \\ - \\ - \\ - \\ -$	- 12,2 - 11,6 - 10,0 - 9,2 -	$ \begin{array}{r} - 11,2 \\ - 10,2 \\ - 8,8 \\ - 8,0 \\ - 7,8 \\ - 7,5 \\ \end{array} $	- 11,08 - 10,46 - 8,90 - 8,05 - 7,35 - 6,50	- 9.90 - 9.30 - 7.90 - 7.00 - 6.40 - 6.00	- 10,13 - 9,51 - 7,95 - 7,10 - 6,40 - 5,55	$\begin{array}{r} - & 9,40 \\ - & 8,70 \\ - & 7,20 \\ - & 6,30 \\ - & 5,60 \\ - & 4,75 \end{array}$	- 9,38 - 8,76 - 7,20 - 6,35 - 5,65 - 4,80	

Les résultats expérimentaux et théoriques concordent de façon satisfaisante dans la plus grande partie du domaine d'existence de l'oxyde UO_{2+x} (x compris entre 0 et 0,25). Plus précisément, UO_{2+x} peut être considéré comme une solution solide idéale de U_4O_8 et de U_4O_9 à 900° C et à 1 000° C de x = 0 à x = 0,10, à 1 100° C de x = 0 à x = 0,15, à 1 200° C de x = 0à x = 0,20. Dans ces limites de composition, p_{0_2} varie comme $x^2/(1-4x)^2$.

Nous déduisons également de ces résultats la valeur de la constante d'équilibre K_1 . La variation de K_1 en fonction de la température est donnée par la relation :

$$\log K_1 = \frac{8150}{T} - 2,55.$$

Un raisonnement identique s'applique à l'équilibre :

$$U_4O_8 + H_2O \rightleftharpoons U_4O_9 + H_2$$



FIG. 16. — Variations isothermes de la résistance électrique de UO_{2+x} et de U_3O_8 en fonction de la pression partielle d'oxygène d'équilibre à haute température, autour du point d'équilibre.

VARIATIONS DE LA CONDUCTIVITÉ ÉLECTRIQUE 221

 $\log K_1 = \frac{8 \text{ I} 50}{\text{T}} - 2,55$

Nous avons comparé nos résultats avec ceux d'études précédentes dans le tableau suivant :

		1 200º C	1 100° C	1 000º C
I. Kirshenbaum (1944) (34) .	$\logp_{\rm O_2}$	- 3,41	- 4,13	- 5,00
G. E. MacWood-D. Altman (1945) (35)	$\logp_{\rm O_2}$	- 6,30	- 7,09	- 7,99
Présente étude	$\logp_{\rm O_2}$	- 4,2	- 5,4	- 6,9

Nous constatons l'existence d'importantes divergences entre ces différentes déterminations expérimentales. Nous attribuons ces écarts à la difficulté des mesures de pressions d'oxygène comprises entre 10⁻² et 10⁻⁷ atm, difficulté que nous pensons avoir résolue en utilisant le dosage de traces d'oxygène (mis au point par nousmême) qui permet des mesures directes et continues dans le four laboratoire.

L'équilibre 3/4 $U_4O_9 + 5/8$ $O_2 \rightleftharpoons U_3O_8$ est défini par la relation :

$$\log K_{II} = \log (p_{o_2}^{-5/8}) = \frac{15\ 190}{T} - 7,65.$$

4. Détermination des constantes thermodynamiques de UO_{2+x} , U_4O_9 , U_3O_8 . — Les résultats relatifs à l'équilibre $U_4O_9 - U_3O_8$ joints à ceux de l'équilibre $U_4O_8 - U_4O_9$ permettent le calcul des constantes thermodynamiques des oxydes UO_{2+x} , $U_4O_9(UO_{2,25})$ et U_3O_8 . De :

$$U_4O_8 + I/2 O_2 \rightleftharpoons U_4O_9 \tag{I}$$

$$3/4 \text{ U}_4\text{O}_9 + 5/8 \text{ O}_2 \rightleftharpoons \text{U}_3\text{O}_8$$
 (II)

$$\mathbf{K}_{1} = p_{\mathbf{o}_{2}}^{-1/2} \cdot \frac{\mathcal{A}_{\mathbf{U}_{4}\mathbf{O}_{9}}}{\mathcal{A}_{\mathbf{U}_{4}\mathbf{O}_{8}}}$$

et :

$$\log K_{II} = \log (p_{o_2}^{-5/8}) = \frac{15 \, 190}{T} - 7,65$$

on déduit les valeurs des variations d'enthalpie et d'entropie des équilibres I et II entre 1 000° et 1 200° C :

$$U_4O_9 \rightleftharpoons U_3O_8$$
 (II)

 $\Delta {\rm H}^{\rm 0}~({\rm II})=-$ 69,400 kc, $\Delta {\rm S}^{\rm 0}~({\rm II})=-$ 34,96 u. e. par mole de ${\rm U_3O_8}.$

$$U_4O_8 \rightleftharpoons U_4O_9$$
 (I)

 $\Delta H^0~(I)=-$ 37,300 ke, $\Delta S^0~(I)=-$ 11,76 u. e. par mole de $\rm U_4O_9.$

Les constantes thermodynamiques de $UO_{2,0}$ et les chaleurs spécifiques des phases $UO_{2,0}$ et U_3O_8 sont connues (35) :

$$\Delta H^{0}_{f^{298^{\circ}} K} UO_{2,0} = -270,0 \text{ kc}$$

$$\left(\Delta H^{0}_{f^{298^{\circ}} K} U_{4}O_{8} = -1080,0 \text{ kc}\right)$$

$$\begin{split} \mathbf{S}_{298^{\circ} \mathrm{K}}^{\circ} \mathrm{UO}_{2,0} &= 18,63 \text{ u.e.} \left(\mathbf{S}_{298^{\circ} \mathrm{K}}^{\circ} \mathrm{U}_{4} \mathrm{O}_{8} = 74,52 \text{ u.e.} \right) \\ \mathrm{C}_{p} \mathrm{UO}_{2,0} &= 18,45 + 2,431.10^{-3} \mathrm{T} - 2,272.10^{5} \mathrm{T}^{-2}, \\ \mathrm{C}_{p} \mathrm{U}_{3} \mathrm{O}_{8} &= 62,6 + 6,6.10^{-3} \mathrm{T} - 2,5.10^{5} \mathrm{T}^{-2}. \end{split}$$

Nous en déduisons les enthalpies de formation et les entropies-standards de U_4O_9 et U_3O_8 :

$$\Delta H^{0}_{f^{298^{\circ}} K} U_{4} O_{9} = -1113,4 \text{ kc} \quad S^{0}_{298^{\circ}} K} U_{4} O_{9} = 92,97 \text{ u.e.}$$

$$\Delta H^{0}_{f^{298^{\circ}} K} U_{3} O_{8} = -903,2 \text{ kc} \quad S^{0}_{298^{\circ}} K} U_{3} O_{8} = 60,2 \text{ u.e.}$$

Les constantes thermodynamiques de UO_{2+x} (0 < x < 0,25) se calculent à partir de celles de U_4O_8 et U_4O_9 en écrivant que UO_{2+x} est une solution solide idéale de ces deux oxydes (hypothèse vérifiée pour x < 0,15).

CHAPITRE F

CONCLUSIONS

Les variations isothermes de la conductivité électrique d'oxydes non stœchiométriques en fonction de la pression d'oxygène d'équilibre admettent pour équation générale :

$$\sigma_{\text{oxvde}} = \text{Cte} \cdot p_{0a}^{\pm m} \quad (m > 0).$$

La pente des diagrammes isothermes log R, log p_{o_2} détermine le type de semi-conduction :

I. — Dosage des pressions partielles d'oxygène

Les pressions partielles d'oxygène sont déterminées directement dans le four laboratoire par mesure de la résistance électrique d'un fil d'oxyde de cobalt porté à 1 000° C. A cette température, la résistance de l'oxyde cobalteux, stable entre les pressions d'oxygène de 1 à $1,4.10^{-12}$ atm, varie suivant la loi :

$$\log \frac{R_{c_00}}{R_{(c_00)_0}} = -0.266 \log p_{0_2} - 0.0042 \ (\log p_{0_2})^2$$

 $R_{(c_00)_0}$ étant la résistance du fil d'oxyde pour

 $p_{\rm o_2}=$ 1 atm. Le dosage de traces d'hydrogène $(p_{\rm H_2}<0.05~{\rm atm})$ est effectué de façon identique en réalisant avec le gaz à doser un mélange H₂O — H₂ dont la pression de vapeur d'eau est connue. La pression partielle d'hydrogène est calculée à partir de l'équilibre $H_2O \rightleftharpoons H_2 + 1/2 O_2$.

Ce mode de dosage est continu, rapide et précis; il convient tout particulièrement pour des expériences faites à hautes températures.

II. — Méthodes d'étude des conductivités

Une méthode générale utilisant des poudres polycristallines d'oxydes a été mise au point. L'oxyde est déposé sur un support inerte de glucine et fritté à 1 200° C. Ce mode opératoire permet une mise en équilibre rapide et totale entre l'oxyde et l'atmosphère gazeuse oxydo-réductrice. Les différents contacts utilisés (contact direct platine oxyde ou contact par l'intermédiaire d'une jonction en oxyde de fer) donnent des résultats précis et reproductibles mais introduisent une résistance inconnue rendant impossible le calcul de la conductivité absolue des oxydes étudiés.

A une constante près, la relation entre la conductivité due à l'écart x à la stechiométrie et la résistance mesurée d'un fil ou d'une pellicule d'oxyde est :

$$C_x = \frac{I}{R} - \frac{I}{R_s}$$

R_s étant la résistance du fil ou de la pellicule de l'oxyde rigoureusement stæchiométrique aux différentes températures considérées.

III. — Diagrammes isothermes $(\log R, \log p_{o_s})$ des oxydes CoO, Cu₂O, NiO

Tracées expérimentalement à partir d'études sur les fils polycristallins d'oxyde, les pentes des courbes isothermes (log R, log p_{o_2}) montrent que ces oxydes sont semi-conducteurs de type p. Les formules les plus représentatives sont :

$$\begin{array}{ccccccc} \operatorname{Co}_{1-3x}^{2+} & \operatorname{Co}_{2x}^{3+} & \Box_{x} & \operatorname{O}^{--} \\ \operatorname{Cu}_{1-2x}^{+} & \operatorname{Cu}_{x}^{2+} & \Box_{x} & \operatorname{O}^{--} \\ \operatorname{Ni}_{1-3x}^{2+} & \operatorname{Ni}_{2x}^{3+} & \Box_{x} & \operatorname{O}^{--} \end{array}$$

Les résultats expérimentaux confirment les données antérieures sur les domaines de stabilité de CoO et Cu₂O à haute température. L'oxyde de nickel présente un très faible écart à la stœchiométrie.

IV. — Conductivité électrique de MnO

La mesure des variations isothermes de la résistance électrique de l'oxyde de manganèse MnO en fonction

de la pression partielle d'oxygène d'équilibre montre que cet oxyde semi-conducteur passe du type n au type p quand la pression d'oxygène croît. La limite des domaines d'existence de $MnO_{type n}$ et $MnO_{type p}$ est représentée par la courbe d'équation :

$$\log p_{0} = 0.016t - 29.8 \ (t \ en \ o \ C).$$

Les modèles de Wagner de MnO sont respectivement :

 O^{2-} Mn²⁺ O^{2-} Mn²⁺ O^{2-} et O^{2-} Mn³⁺ O^{2-} Mn²⁺ O^{2-}

$$\begin{array}{cccc} {\rm Mn^{2+}~O^{2-}~Mn^{2+}~O^{2-}~Mn^{2+}} & {\rm Mn^{2+}~O^{2-}~Mn^{2+}~O^{2-}} \\ {\rm (type~}n) & {\rm (type~}p) \end{array}$$

Les formules les plus représentatives sont :

et :

déterminé.

V. — Stæchiométrie de UO_{2+x} et détermination des équilibres entre UO_{2+x} , U_4O_9 et U_3O_8

Entre 800° et 1 200° C, les variations de la conductivité électrique de UO_{2+x} et U_3O_8 en fonction de la pression partielle d'oxygène d'équilibre montrent que UO_{2+x} est un semi-conducteur de type p par excès d'oxygène et U_3O_8 un semi-conducteur de type n par défaut d'oxygène.

A température constante, il existe une relation $C_{\upsilon o_{2+x}} - C_{\upsilon o_{2,0}} = Kx$ entre la conductivité électrique de UO_{2+x} et l'écart x à la stœchiométrie, avec $K_{1\,200^{\circ}C} = 0,096, \quad K_{1\,100^{\circ}C} = 0,078, \quad K_{1\,000^{\circ}C} = 0,062,$ $K_{900^{\circ}C} = 0,047$. Cette relation permet la détermination de la non-stœchiométrie de UO_{2+x} en fonction de la pression d'oxygène d'équilibre à partir des mesures de résistance électrique de pellicules d'oxyde. Les courbes isothermes $f(x, p_{o_s})$ montrent que, dans de grandes limites de composition, UO_{2+x} est une solution solide idéale de U₄O₈ et U₄O₉. Les courbes sont de la forme x^2 et l'équilibre $U_4O_8 + I/2$ $O_2 \rightleftharpoons U_4O_9$ est $(I - 4x)^2$

Ces résultats associés à ceux de l'équilibre :

$$3/4 U_4 O_8 + 5/8 O_9 \rightleftharpoons U_3 O_8$$

déterminés à partir des diagrammes isothermes log R, log p_{o_2} , permettent le calcul des constantes thermodynamiques de UO_{2+x} , U_4O_9 et U_3O_8 :

$$\begin{split} \Delta H^0_{f^{298^{o}} K} U_4 O_9 &= -\text{III}3,4 \text{ kc}; \\ S^0_{298^{o}} K} U_4 O_9 &= 92,97 \text{ u.e.} \\ \Delta H^0_{f^{298^{o}} K} U_3 O_8 &= - 903,2 \text{ kc}; \\ S^0_{298^{o}} K} U_3 O_8 &= 60,2 \text{ u.e.} \end{split}$$

Rev. Hautes Tempér. et Réfract., t. 2, 1965, nº 3

BIBLIOGRAPHIE

- (I) V. CIRILLI. Gazz. Chim. Ital., 1945, 75, 242.
- (2) L. HIMMEL, R. F. MEHL et C. E. BIRCHENALL. -J. Métal, 1953, 5, 827.
- (3) G. CHAUDRON et J. BÉNARD. Coll. Int. Réact. état solide, 1948, 88.
- (4) J. BÉNARD. Coll. Int. Réact. état solide, 1948, 80.
- (5) F. MARION. Thèse Nancy, 1955, et extrait de la documentation métallurgique, nº 24, oct.-nov.-déc. 1955.
- (6) J. AUBRY et C. GLEITZER. Bull. Soc. Chim., 1960, 2086.
- (7) K. K. KELLEY et J. P. COUGHLIN. Contributions to the Data on Theoretical Metallurgy (Bulletins of the Bureau of Mines), U. S. Dept. of the Interior, U. S. Government Printing Office, Washington, D. C.
- (8) Rossini. Natl. Bur. Standards Circ., 1951, 500.
- (9) H. SCHENCK. Physikalische Chemie die Eisenhüttenprocesse, t. I, J. Springer, 1932.
- (10) J. AUBRY et F. MARION. Comptes Rendus, 1955, 241, 1778.
- (11) G. CHAUDRON. Ann. Chim., 1921, 16, 221.
- (12) CHIPMAN et MARSHALL. J. A. C. S., 1940, 62, 299.
- (13) L. S. DARKEN et R. W. GURRY. J. A. C. S., 1945, 67, 1398.
- (14) M. WATANABE. Sci. Repts. Tohoku Imp. Univ., 1934, Sér. I, 23, 89.
- (15) C. WAGNER et E. KOCH. Z. phys. Chem., Leipzig, 1936.
- (16) M. RANDALL, R. F. NIELSEN et G. H. WEST. Ind. engg. Chem., 1931, 23, 388-400.
- (17) M. DE KAY THOMPSON. The total and free energies of formation of the oxydes of thirty-two metals, New York, 1942, p. 26-32.

- (18) W. LANGE. Die thermodynamischen Eigenschaften des Metalloxyde, Berlin, Göttingen-Heidelberg, 1949.
- (19) F. D. ROSSINI, D. D. WAGMAN, W. H. EVANS, S. LEVINE et I. JAFFE. — Circ. Bur. S. Stand., 1952, nº 500.
- (20) H. DUNWALD et C. WAGNER. Z. physik. Chem., 1932, 17 (B), 467, 1933, 22, 212.
- (21) J. GINDERMANN, K. HAUFFE et C. WAGNER. Z. physik. Chem., 1937, 37 (B), 148.
- (22) B. M. ARGHIROPOULOS. Thèse Lyon, nº 136.
- (23) C. GLEITZER. Bull. Soc. Chim., janvier 1962, p. 75.
- (24) GLASER. Z. anorg. Chem., 1903, 26, 1.
- (25) DO QUANG KIM et F. MARION (Travail en cours).
- (26) J. Bénard. Ann. Chim., 1939, 12, nº 5.
- (27) W. BLITZ et H. MULLER. Z. anorg. allgem. Chem., 1927, 163, 257.
- (28) P. E. BLACKBURN. J. Phys. Chem., 1958, 62, 897.
- (29) S. ARONSON et J. BELLE. J. Chem. Phys., 1958, 29, 151.
- (30) L. E. J. ROBERTS et A. J. WALTER. A. E. R. E., R 3345, 1960.
- (31) E. AUKRUST, T. FORTLAND et K. HAGEMARK. Inst. silicate Sci. tech. Univ. Norway, Trondheim.
- (32) P. GERDANIAM et M. DODE. Comptes Rendus, 1962, 255, p. 665.
- (33) A. M. ANTHONY, R. KIYOURA et T. SATA. J. Matér. nucl., Pays-Bas, 1963, 10, nº 1, 8-14.
- (34) I. KIRSHENBAUM. Summary Report S. A. M. Laboratory, Columbia, 1944, 12, part 10.
- (35) G. E. MACWOOD et D. ALTMAN. University of California Radiation Laboratory, 1945, 2, report RL 4, 7600.



DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Étude des oxydes lacunaires par absorption dipolaire DEBYE



Vu et permis d'imprimer. Lille, le 24 Février 1966. Le Recteur de l'Académie de Lille, DEBEYRE. Vu et approuvé. *Lille, le 21 Février 1966.* Le Doyen de la Faculté des Sciences de Lille, TILLIEU.