

Étude Thermodynamique des Oxydes TiO_{2-x} à 1050°C

C. PICARD ET P. GERDANIAN

Laboratoire des Composés Non-Stoichiométriques Université de Paris—Sud, Centre d'Orsay, 91 405 Orsay, France

Received July 3, 1974

$g_{\text{O}_2}^M(\text{O/Ti})$ et $h_{\text{O}_2}^M(\text{O/Ti})$ ont été mesurés directement, à 1050°C, dans tout le domaine d'homogénéité de la phase rutile TiO_{2-x} , respectivement, par la méthode des équilibres entre phase gazeuse oxydo-réductrice et oxyde et par microcalorimétrie à haute température. Ces résultats sont ensuite discutés en terme de défauts ponctuels.

$g_{\text{O}_2}^M(\text{O/Ti})$ and $h_{\text{O}_2}^M(\text{O/Ti})$ have been directly measured at 1050°C within the whole homogeneity range of the rutile phase TiO_{2-x} , respectively, using the method of equilibration between oxides and buffer gaseous mixtures and by means of a high temperature microcalorimeter. These results are discussed in terms of point defects.

Introduction

Les déterminations de $g_{\text{O}_2}^M(\text{O/Ti})$, dans le domaine de la phase rutile, au moyen de la méthode des équilibres physicochimiques entre phase gazeuse oxydo-réductrice et oxyde, sont en général incomplètes. C'est ainsi que Forland (1) et Kofstad (2) n'ont étudié que la domaine proche de la stoechiométrie, tel que $\text{O/Ti} \geq 1,996$. Seule la méthode électrochimique a permis d'atteindre la zone de très faibles pressions d'oxygène. Ainsi Zador (3) et Moser *et al.* (4) ont pu déterminer $g_{\text{O}_2}^M(\text{O/Ti})$ dans tout le domaine d'homogénéité de TiO_{2-x} .

La mesure de la pression d'oxygène en équilibre avec les oxydes du domaine biphasé qui précède la phase rutile a été effectuée par Delmaire (6) qui a mesuré les variations de résistance électrique en fonction de P_{O_2} et par Blumenthal et Whitmore (5) à l'aide de la méthode électrochimique. Ces derniers auteurs ont, de plus, déterminé la composition limite du domaine monophasé à 1100°C par une méthode de transfert d'oxygène en phase gazeuse.

Les déterminations de $h_{\text{O}_2}^M(\text{O/Ti})$ par les divers auteurs, qui ont tous utilisé la méthode habituelle de dérivation de $g_{\text{O}_2}^M(\text{O/Ti})$, sont

très différentes les unes des autres. Ainsi Forland (1) et Kofstad (2) donnent des valeurs moyennes, pour la phase rutile, égales respectivement à -210 et -262 kcal/mole alors que pour Zador (3) $h_{\text{O}_2}^M$ varie de -225 à -212 kcal/mole dans le même domaine.

Nous avons repris la mesure de $g_{\text{O}_2}^M(\text{O/Ti})$ et surtout celle de $h_{\text{O}_2}^M(\text{O/Ti})$ avec pour objectif d'obtenir des valeurs précises permettant de discuter des différents modèles proposés pour TiO_{2-x} .

A. Détermination de $g_{\text{O}_2}^M(\text{O/Ti})$ à 1050°C

Nous avons mesuré les pressions d'oxygène P_{O_2} en équilibre avec les oxydes TiO_{2-x} à 1050°C en utilisant la méthode des équilibres physicochimiques entre phase gazeuse oxydo-réductrice et oxyde.

I. Méthode Expérimentale

1. Le dispositif expérimental a déjà été décrit précédemment (7). Rappelons qu'il comporte:

- a. Une thermobalance Ugine-Eyraud B 60 qui, utilisée dans des conditions strictes, a une sensibilité utile de 15 μg ce qui correspond à une variation de

composition δ (O/Ti) = 0,0001 pour une masse de 0,8 g environ de TiO_2 .

b. Un four Chévenard qui permet de maintenir constante la température à 0,5°C près. Compte-tenu de l'étalonnage effectué dans les conditions expérimentales, la température de l'échantillon est connue à mieux de 2°C.

c. Des pompes doseuses Wösthoff qui assurent à la fois le mélange des gaz dans des proportions bien connues et leur circulation dans le tube laboratoire à raison de 25 litre/hr. environ, ce qui est amplement suffisant pour éliminer la diffusion thermique.

2. Les gaz utilisés sont: du gaz carbonique et de l'azote purifiés suivant une méthode décrite antérieurement (8); de l'hydrogène U purifié par passage sur un catalyseur DEOXO, la teneur d'oxygène résiduel est, d'après Kotlar (8), de l'ordre de $0,1 \cdot 10^{-6}$; de l'oxygène à 99,998 % séché sur une colonne de perchlorate.

La vapeur d'eau et les vapeurs d'huile provenant des pompes sont arrêtées par un piège réfrigéré par de la carboglace.

Les tables d'Elliott et Gleiser (9) permettent de calculer à 1050°C:

$$\log_{10} P_{\text{O}_2} = -13,214 + 2 \log_{10} P_{\text{CO}_2} / P_{\text{CO}}$$

pour les mélanges $\text{CO}-\text{CO}_2$

$$\log_{10} P_{\text{O}_2}$$

$$= -13,795 + 2 \log_{10} 2P_{\text{O}_2(i)} / 1 - 2P_{\text{O}_2(i)}$$

où $P_{\text{O}_2(i)}$ est la pression d'oxygène dans le mélange initial.

3. Le produit de départ est du TiO_2 en poudre Johnson Matthey. Son analyse spectroscopique révèle $5 \cdot 10^{-6}$ de Si, $4 \cdot 10^{-6}$ de Fe, et moins de 10^{-6} de Mg.

Nous avons choisi une nacelle de SiO_2 et nous avons vérifié qu'elle ne réagit ni avec le produit, ni avec les différents mélanges gazeux oxydo-réducteurs utilisés.

4. La thermobalance ne permettant de mesurer que des variations de poids, donc de composition de l'échantillon, il est nécessaire de rapporter chaque mesure à un repère gravimétrique sûr, de composition bien connue et aisément reproductible.

Nous avons choisi comme repère principal TiO_2 que l'on obtient dans l'air sec à 1050°C.

Nous avons constaté qu'il était nécessaire de faire subir au produit de départ un traitement préalable pour que ce repère soit reproductible (1). Tout d'abord, nous avons noté que l'oxyde initial chauffé dans l'air sec perd une certaine quantité d'eau et atteint un poids constant, P_1 , au bout de quelques heures. De plus si, après avoir réduit légèrement l'oxyde nous le réoxydons dans l'air sec, nous notons alors un poids inférieur à P_1 . Ce phénomène se reproduit plusieurs fois, pour le même échantillon, tant que les réductions successives restent faibles mais peut être supprimé si nous utilisons un mélange gazeux fortement réducteur. Compte-tenu de cette dernière remarque, nous avons adopté le protocole suivant: l'échantillon de TiO_2 pesé à la balance Mettler est chauffé dans l'air sec à 1050°C. Nous le réduisons fortement à l'aide d'un mélange $\text{CO}-\text{CO}_2$ tel que $P_{\text{CO}_2} / P_{\text{CO}}$ soit de l'ordre de 0,1 pendant 48 hr, puis nous l'oxydons dans l'air sec. L'indication constante notée alors est reproductible quels que soient les traitements postérieurs que l'on fasse subir à l'échantillon. Nous admettons que cette indication correspond à $\text{TiO}_{2,0000}$. Ce repère gravimétrique est pratiquement identique à celui de Forland (1) et Kofstad (2).

5. Pour déterminer l'isotherme à 1050°C, nous avons envoyé sur l'échantillon divers mélanges gazeux pour couvrir tout le domaine monophasé.

Afin d'éviter les erreurs dues aux décalages éventuels du zéro de l'échelle de mesure de la thermobalance nous avons vérifié régulièrement la constance de son indication pour l'oxyde de référence.

De plus, nous nous sommes assurés pour quelques oxydes TiO_{2-x} , que les états d'équilibre observés étaient véritables par la méthode habituelle d'encadrement (7).

Nous avons tenu compte évidemment des poussées dues aux différents gaz. Des expériences à blanc, effectuées au préalable, nous ont permis de déterminer de façon précise les corrections à appliquer aux indications de la thermobalance suivant les mélanges gazeux utilisés.

6. Pour obtenir la composition et la pression d'oxygène limites de la phase TiO_{2-x} , respectivement $(\text{O}/\text{Ti})_1$ et $(P_{\text{O}_2})_1$, nous avons

appliqué la méthode utilisée précédemment (7): en diminuant progressivement la pression d'oxygène des mélanges oxydo-réducteurs envoyés sur l'échantillon de composition proche de celle de la frontière, il est possible de mettre en évidence, à l'aide de la thermobalance, la discontinuité de la fonction O/Ti (P_{O_2}) pour (P_{O_2})₁ dont la valeur peut être encadrée; en extrapolant la courbe P_{O_2} (O/Ti) on peut en déduire un encadrement pour (O/Ti)₁.

II. Resultats

Nous avons reporté dans le Tableau I les résultats obtenus et nous les avons comparés, sur la Fig. 1, à ceux d'autres auteurs. Nous constatons que l'accord est très satisfaisant.

Nous avons obtenu l'encadrement suivant pour (P_{O_2})₁

$$-16,966 < \log_{10}(P_{O_2})_1 < -16,800.$$

Nous en avons déduit:

$$1,9880 < (O/Ti)_1 < 1,9907.$$

Du fait que $\log_{10} P_{O_2}$ varie très peu avec O/Ti au voisinage de la frontière, la composition O/Ti = 1,9880, calculée par extrapolation, est obtenue avec une précision moins bonne que pour les autres points expérimentaux.

TABLEAU I
1050°C

Mélange gazeux	$\log_{10} P_{O_2}$	O/Ti
Air sec	- 0,679	2,0000 réf.
O ₂ -N ₂	1% O ₂ - 2,000	1,9999 ₈
CO-CO ₂ (a)	0,1% CO - 7,223	1,9998 ₅
	1% - 9,223	1,9997 ₆
	10% -11,306	1,9994 ₀
	50% -13,214	1,9985 ₅
	91,5% -15,278	1,9963 ₀
O ₂ -H ₂ (b)	7,5% O ₂ -15,221	1,9964 ₂
	5% -15,654	1,9955 ₂
	2,5% -16,329	1,9936 ₁
	1,75% -16,660	1,9923 ₈
	1,5% -16,800	1,9907 ₆
	1,25% -16,966	Extrapolé 1,9880 domaine biphasé

(a) $\log_{10} P_{O_2} = -13,214 + 2 \log_{10} P_{CO_2}/P_{CO}$.

(b) $\log_{10} P_{O_2} = -13,795 + 2 \log_{10} 2(P_{O_2})_i / 1 - 2(P_{O_2})_i$.

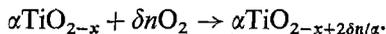
En adoptant la valeur (P_{O_2})₁ donnée par Blumenthal et Whitmore (5), soit $\log_{10} P_{O_2} = -16,863$, qui est compatible avec notre encadrement, nous trouvons (O/Ti)₁ = 1,9900. Cette composition limite est très proche de celle de Zador (3): 1,991 ou Blumenthal (5): 1,991-1,992 et diffère de celle de Erlich (10): 1,90, Assayag (11): 1,94 ou Andersson (12): 1,96.

B. Détermination de $h_{O_2}^M$ (O/Ti) à 1050°C

Nous avons mesuré l'enthalpie molaire partielle de mélange de l'oxygène dans les oxydes TiO_{2-x} à l'aide d'un microcalorimètre à haute température de type Tian-Calvet qui a été décrit antérieurement (13).

I. Méthode Experimentale

1. Le principe des mesures a déjà été exposé; nous le rappelons brièvement. De petites quantités d'oxygène δn , d'environ 4×10^{-6} mole, sont successivement envoyées sur l'échantillon, placé sous vide dans le tube laboratoire, à l'intérieur du microcalorimètre à la température de 1050°C. La réaction peut s'écrire:



A chaque introduction d'oxygène, nous mesurons une petite quantité de chaleur δq , de l'ordre de 0,8 cal. La réaction est effectuée à volume constant. $\delta \Delta U_{TV}$ étant la variation d'énergie interne pour la réaction précédente, on peut montrer que (14)

$$h_{O_2}^M + \delta \Delta U_{TV} / \delta n - RT.$$

Si nous démontrons, d'autre part, que $-\delta \Delta U_{TV}$ est très peu différent de la quantité de chaleur mesurée δq , nous aurons:

$$h_{O_2}^M \approx -(\delta q / \delta n) - RT.$$

La détermination de $h_{O_2}^M$ consiste donc à mesurer δq et à vérifier que $\delta q \approx -\delta \Delta U_{TV}$.

2. Nous utilisons des plaquettes de TiO₂ frittées par Vitter de l'E.N.S.E.E. de Grenoble. Elles ont été préparées à partir de TiO₂ en poudre Johnson-Matthey. Leur densité est égale à 87% de la densité théorique. Ces plaquettes de dimensions approximatives $15 \times 9 \times 2$ mm sont réduites à la composition désirée par un mélange oxydo-réducteur

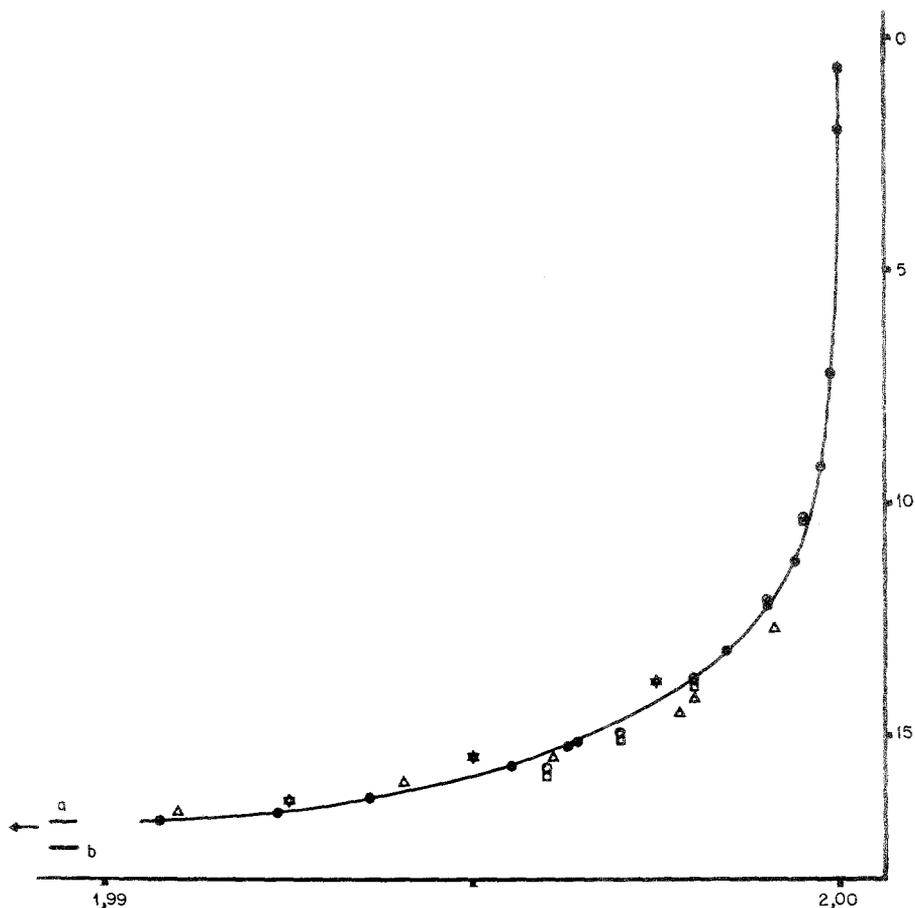


FIG. 1. $\text{Log}_{10} P_{\text{O}_2} (\text{O}/\text{Ti})$ à 1050°C . ●, Nos résultats; □, les points de Forland (1), calculés à partir de la courbe donnant les variations de poids en fonction de $P_{\text{O}_2}^{-1/6}$ à 1051°C pour $\text{O}/\text{Ti} \geq 1,996$; ○, ceux de Kofstad (2) à partir de sa relation $g_{\text{O}_2}^M = 6 RT \ln x + 131\,000 - 29,8 T$ pour $\text{O}/\text{Ti} \geq 1,996$; △, ceux de Zador (3) déduits de ses courbes f.e.m. $(T)_{\text{O}/\text{Ti}}$ pour la pile: $\text{TiO}_{2-x}|\text{Th}_{0,9} \text{Y}_{0,1} \text{O}_{1,95}|\text{Fe}, \text{FeO}$; ★, ceux de Moser (4) tirés de son réseau de courbes $\Delta G_{\text{O}_2}(T)_{\text{O}/\text{Ti}}$. Dans le domaine biphasé: a = Blumenthal (5); b = Delmaire (6).

convenable (partie A). La plaquette est placée dans un support d'alumine qui permet d'en voiler les quatre petites faces latérales de sorte que l'oxygène ne soit consommé que par les deux grandes faces parallèles, ce qui favorise l'homogénéisation de l'oxyde au cours des oxydations élémentaires.

3. L'échantillon est placé dans le tube laboratoire en silice transparente, lequel est soumis à un vide prolongé avant son introduction dans le microcalorimètre.

Les quantités d'oxygène, constantes à 0,8% près sont délivrées au moyen d'un robinet à clé creuse et mesurées à 0,4% près

à l'aide du tube calibré d'une jauge de McLeod (15).

Un intégrateur de pics donne la surface S du thermogramme enregistré en unités arbitraires (u.i.). Il est donc nécessaire d'étalonner le microcalorimètre afin de déterminer le rapport $k = \delta q / \delta S$.

4. Diverses méthodes peuvent être employées pour étalonner l'appareil (13). Nous avons choisi celle qui semble être la plus sûre et qui utilise la relation:

$$\Delta H = \frac{1}{2} \int_{\text{O}/M=a}^{\text{O}/M=b} h_{\text{O}_2}^M d(\text{O}/M)$$

dans laquelle $h_{O_2}^M$ et l'intégrale ne dépendent que de k et où ΔH est l'enthalpie standard de la réaction de formation de MO_b à partir de MO_a et d'oxygène. ΔH peut être déterminé en général à l'aide des données des tables si MO_a et MO_b sont des composés stoechiométriques.

II. Etude Cinétique

Nous avons vu (I.1) que les quantités de chaleur mesurées δq ne permettent de calculer $h_{O_2}^M$ que si l'on démontre que $\delta q \simeq -\delta \Delta U_{TV}$. Il en sera bien ainsi si 20 min après l'envoi d'une petite quantité d'oxygène, durée au delà de laquelle nous n'observons plus aucun effet thermique, l'oxyde est suffisamment homogène pour que la quantité de chaleur ε restant à dégager ou à absorber pour parfaire cette homogénéité soit négligeable.

Nous avons suivi cette homogénéisation en étudiant l'évolution de la résistance électrique des échantillons en cours d'oxydation, les mesures étant réalisées grâce à un pont de Wheastone alimenté en courant alternatif, avec un oscilloscope cathodique pour appareil de zéro.

Nous avons tout d'abord déterminé les variations de la résistance d'une plaquette d'oxyde de 2 mm d'épaisseur à 1050°C en fonction de la pression d'oxygène imposée par des mélanges gazeux CO-CO₂ donnés. Nous avons ainsi obtenu $R(P_{O_2})_{1050^\circ C}$ et, en se rapportant à la première partie de cette étude, nous en avons déduit $\Sigma = 1/R$ (O/Ti) (Fig. 2).

Utilisant le même dispositif expérimental, nous avons ensuite étudié la cinétique d'oxydation de cette même plaquette à 1050°C. Nous avons suivi l'évolution de la résistance en fonction du temps de l'oxydation par un mélange gazeux CO-CO₂ connu (Fig. 3).

L'exploitation des résultats a été faite suivant la méthode que Lay a appliquée aux oxydes UO_{2+x} (16).

Considérons une plaquette de hauteur h , de longueur l et d'épaisseur $2a$, oxydée seulement sur ses deux grandes faces. Sa conductance Σ_t mesurée dans le sens de la hauteur, au temps t en cours d'oxydation est donnée par :

$$\Sigma_t = \frac{2l}{h} \int_0^a \sigma_e de = \frac{2la}{h} \int_0^1 \sigma_v dv$$

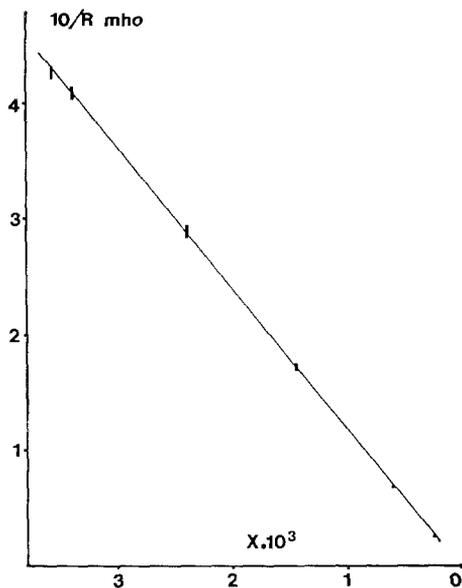


FIG. 2. $\Sigma = 1/R$ en fonction de x de TiO_{2-x} à 1050°C.

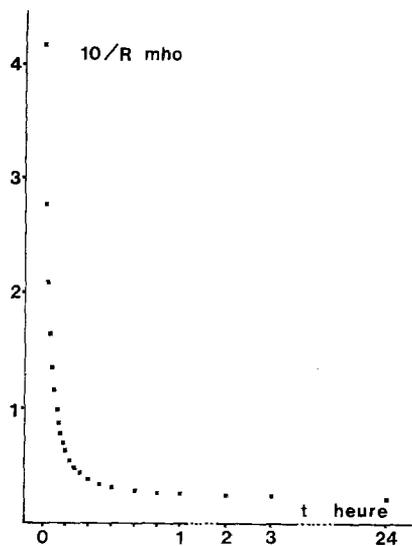


FIG. 3. Cinétique d'oxydation d'une plaquette de TiO_{2-x} par un mélange CO-CO₂ à 1050°C $\Sigma = 1/R = f(\text{temps})$.

où σ_e est la conductivité supposée constante dans toute la couche parallèle aux grandes faces, d'épaisseur de et située à la distance e du centre de la plaquette et où $v = e/a$.

La conductivité globale de l'échantillon σ_t est d'une façon générale égale à :

$$\sigma_t = \sum_t \frac{h}{2al} = \int_0^1 \sigma_v dv.$$

Nous pouvons évaluer le rapport :

$$M_\sigma = (\sigma_0 - \sigma_t) / (\sigma_0 - \sigma_\infty)$$

où σ_0 et σ_∞ sont, respectivement, les conductivités électriques correspondant aux écarts à la stoechiométrie x_0 et x_∞ . De la Fig. 2 nous déduisons avec une bonne approximation que $\Sigma = K \cdot O/Ti$ dans la zone de composition étudiée, ce qui entraîne $\sigma = K' \cdot O/Ti$. Puisque σ est proportionnel à la composition, $\sigma_t = K' \cdot x_t$, où x_t représente la composition globale de l'échantillon à l'instant t . Ainsi :

$$M_\sigma = (x_0 - x_t) / (x_0 - x_\infty) = M_t / M_\infty.$$

L'exploitation des résultats à l'aide des abaques de Crank (17) permet de déterminer D , coefficient de diffusion chimique.

M_t/M_∞	t (min.)	Dt/a^2	D/a^2 ($\times 10^4 \text{ min}^{-1}$)
0,6	2,5	0,2809	1,12
0,7	3,5	0,4070	1,16
0,8	5,7	0,5700	1,00
0,9	10	0,8464	0,85
0,95	16	1,1469	0,72

Ici $a = 1 \text{ mm}$, d'où l'on déduit une valeur moyenne de D :

$$D = 1,6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}.$$

Remarquons que les calculs font intervenir l'hypothèse que la cinétique d'oxydation est commandée par la diffusion dans l'oxyde cela a pour conséquence qu'on obtient ainsi une borne inférieure de D .

Ces résultats indiquent une grande vitesse d'homogénéisation, ce qui est bien conforme aux observations de Blumenthal *et al.* (24).

Pour traiter le cas de l'oxydation des plaquettes d'oxyde par l'oxygène nous faisons l'approximation qu'au temps $t = 0$ tout l'oxygène qui va diffuser se trouve à la surface libre de l'échantillon. Nous pouvons

alors utiliser la formule de Carslow (18), pour une source instantanée plane, qui permet de calculer le gradient de composition à l'instant t :

$$\frac{C_0 - C}{C_0 - C_\infty} = 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp \left[\frac{D \pi^2 n^2 t}{y^2} \right].$$

C_0 et C_∞ étant les compositions initiale et finale et C la composition à l'instant t à une distance y de la surface de l'échantillon.

Après 20 min de réaction au microcalorimètre pour nos échantillons de 2 mm d'épaisseur, nous calculons qu'au centre l'oxydation est réalisée à plus de 99,999 %.

Dans ce cas, et compte tenu de la forme de la courbe $h_{O_2}^M$ (O/Ti) que nous verrons plus loin, on peut montrer (14) que ϵ , quantité de chaleur à absorber ou à dégager pour parfaire l'homogénéisation est tout à fait négligeable devant δq .

III. Resultats

1. *Etudes préliminaires.* Les premiers résultats que nous avons obtenus sont présentés sur la Fig. 4. Nous remarquons :

- (a) Une augmentation initiale portant sur 3 points, toujours observée (13) et à laquelle nous donnerons une explication plus loin (III.2.c);
- (b) Un plateau, attendu pour un domaine biphasé et qui prouve, que dans ce domaine, l'équilibre thermodynamique est atteint;
- (c) Une cassure à une composition voisine de $TiO_{1,990}$ qui est la composition

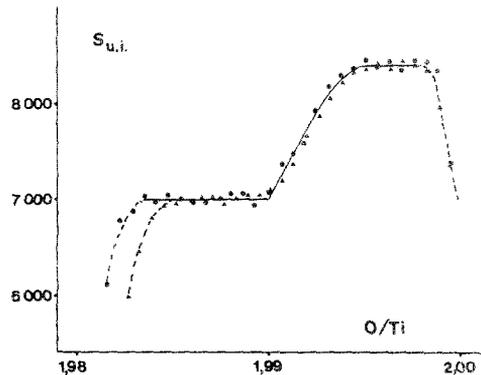


FIG. 4. $S_{u,i}$ (O/Ti) à 1050°C. Etudes préliminaires; ●▲, points expérimentaux.

limite du domaine monophasé déterminée précédemment (A.II);

(d) A partir de $\text{TiO}_{1,998}$, une diminution de S qui coïncide avec une augmentation de la durée de consommation de l'oxygène qui passe de 2 à 20 min.

Pour étudier les variations de S (O/Ti) dans cette dernière zone de composition avec plus de détails, nous avons oxydé des échantillons plus gros. Nous avons observé alors que S reste constant tant que la vitesse de consommation de l'oxygène reste élevée et décroît à partir de $\text{O/Ti} = 1,9992$ seulement lorsque la cinétique d'oxydation devient plus lente.

La comparaison des résultats des deux séries d'expériences représentées sur la Fig. 5 montre que les oxydations élémentaires de mêmes cinétiques donnent les mêmes valeurs de S et ceci indépendamment des compositions O/Ti. C'est le cas pour les points A et A' , B et B' , C et C' , pour lesquels les durées de consommation de l'oxygène sont respectivement d'environ 15, 8, et 30 min.

Ces résultats suggèrent une variation du coefficient d'étalonnage avec la vitesse de consommation de l'oxygène, ce qui a été entièrement confirmé au cours d'expériences complémentaires.

D'autre part, et dans tous les cas, nous avons observé pour le dernier point simultanément un décalage de zéro dans le sens endothermique et une pression résiduelle

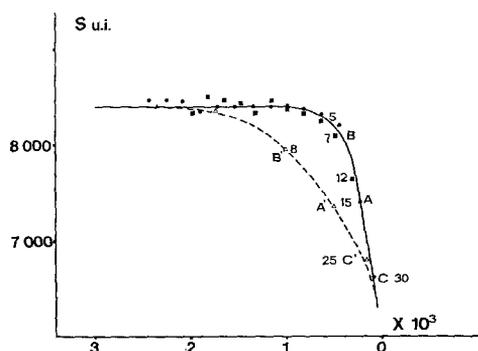


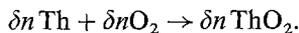
FIG. 5. $S_{u.i.}$ en fonction de x de TiO_{2-x} à 1050°C . Δ , Etudes préliminaires (Fig. 4); \bullet , \blacksquare , études complémentaires. Les nombres inscrits à côté de certains points indiquent le temps (en min) de consommation de l'oxygène.

variable qui dépend naturellement de la quantité d'oxygène non consommée.

2. *Etudes complémentaires.* Nous avons donc été amenés à étudier les variations du coefficient d'étalonnage k en fonction du temps de consommation de l'oxygène, τ , et de la pression régnant à l'intérieur du tube laboratoire, P_R , ainsi que les décalages, dans le sens endothermique, du zéro du microcalorimètre en fonction de P_R .

(a) Pour étudier les variations de k , nous avons mesuré les quantités de chaleur dégagées par effet Joule, pour diverses durées de passage du courant et valeurs de P_R . Nous avons observé que k est indépendant de P_R s'il reste constant au cours de l'expérience, et croît quand la durée du passage du courant augmente, d'environ 5% quand elle passe de 1 à 16 min.

Pour confirmer ces résultats, nous avons oxydé du thorium par de petites quantités d'oxygène en utilisant le dispositif habituel. La réaction s'écrit :



La consommation de l'oxygène est très rapide. En disposant une vanne à aiguille sur le trajet de l'oxygène, nous pouvons augmenter la durée de consommation.

Nous avons retrouvé les résultats précédents : ainsi quand τ passe de 2 à 35 min, k augmente d'environ 10%. Ce phénomène n'est pas encore bien compris actuellement.

(b) Pour déterminer l'influence de P_R , sur le décalage du zéro, nous avons repris le dispositif sans échantillon. Si nous envoyons δn mole d'oxygène nous observons un décalage dans le sens endothermique variable suivant P_R . Ainsi, pour un envoi de 4×10^{-6} mole, nous notons un décalage de l'ordre de -95 u.i./min; pour $1,65 \times 10^{-6}$ mole, le décalage est de -40 u.i./min, alors que S est de l'ordre de 8000 u.i. pour TiO_2 . Ce phénomène peut s'expliquer simplement par la conduction de chaleur hors de la cellule par les gaz résiduels.

Il faut cependant remarquer que ces valeurs sont relatives à un certain dispositif. Des changements de tube laboratoire ou de porte-échantillon qui entraînent une

variation du coefficient d'étalonnage modifieraient sans doute ces décalages.

(c) Nous avons de plus constaté qu'après un vide prolongé sur le tube laboratoire, à 1050°C , l'oxygène est consommé lentement: pour un premier envoi de $1,65 \times 10^{-6}$ mole, l'oxygène est consommé à 93% en 25 min; pour les deuxième et troisième envois, la consommation est plus faible et devient négligeable ensuite.

(d) De ces différentes expériences nous pouvons conclure que la surface S mesurée doit être trop faible:

pour les 3 premiers points; cela est dû au fait que le tube laboratoire "consomme" de l'oxygène;

pour les essais pour lesquels le temps de consommation d'oxygène τ est supérieur à 5 min à cause simultanément de l'augmentation du coefficient d'étalonnage et du décalage du zéro dans le sens endothermique dû à la pression régnant à l'intérieur du tube laboratoire (Fig. 6).

Lorsque τ est supérieur à 5 min, il est possible d'effectuer des corrections approchées. Ainsi pour le point A de la Fig. 5 nous avons observé que la quantité d'oxygène δn qui est égale à 4×10^{-6} mole est consommée en 15 min; la pression finale, faible, est inférieure à 10^{-3} mm Hg; la surface du thermogramme observée est 7405 u.i.

Nous admettrons pour simplifier le calcul une vitesse de consommation constante et un décalage proportionnel à la pression, ce qui entraîne une correction un peu trop forte.

Nous pouvons calculer ainsi la correction due au décalage du zéro soit: $(95 \times 15)/2 \approx 700$ u.i. et celle due à la variation du coefficient d'étalonnage soit $+5\% \approx 400$ u.i.

La surface corrigée est alors environ de 8500 u.i. ce qui est proche de la surface des points voisins.

La discussion précédente nous permet d'affirmer que S reste constant, non seulement dans l'intervalle $1,995 \leq \text{O/Ti} \leq 1,9992$ ainsi que nous l'avons montré expérimentalement (Figs. 4 et 5) mais aussi jusqu'à une composition extrêmement proche de la stoechiométrie: $\text{O/Ti} = 1,9999$.

3. *Etalonnage.* Nous avons effectué l'étalonnage du microcalorimètre en déterminant en valeur absolue $h_{\text{O}_2}^M$ dans le domaine à deux phases qui précède TiO_{2-x} .

Pour ce faire, nous avons réalisé l'expérience suivante. Une plaquette de Ti_2O_3 d'environ 100 mg, préparée par réduction de TiO_2 dans de l'hydrogène à 1100°C pendant 48 hr, est oxydée dans le microcalorimètre par envois successifs de quantités d'oxygène de l'ordre de 4×10^{-6} mole. La courbe $S_{\text{u.i.}}(\text{O/Ti})$ obtenue comporte quatre grandes parties distinctes: S croît d'abord de $\text{TiO}_{1,50}$ à

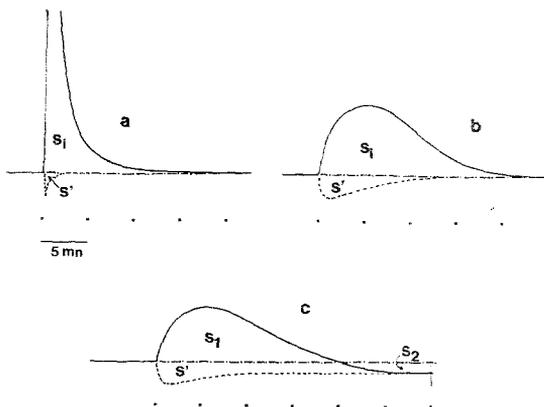


FIG. 6. Thermogrammes. Mesure de S . S_1 = surface mesurée; S' = surface due à P_R ; S = surface vraie; ———, zéro de l'intégrateur; - - - - -, zéro vrai. (a) $\tau < 5$ min. S' négligeable devant S_1 ; $S \approx S_1$. (b) $\tau > 5$ min. $S = S_1 + S'$. (c) Dernier point avec P_R (oxygène non consommé); S mesuré = $S_1 - S_2$; $S = S_1 - S_2 + S' = S_{\text{mes}} + S'$.

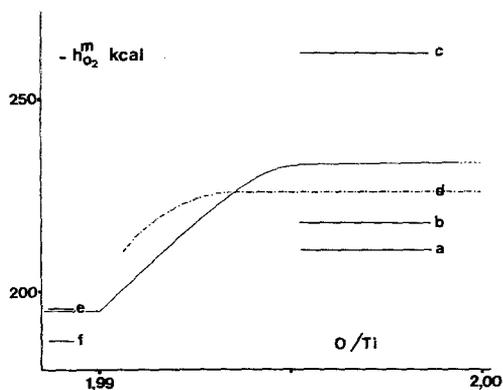


FIG. 7. $h_{O_2}^M$ kcal/mole (O/Ti). La courbe en trait plein représente la courbe moyenne obtenue à partir de nos résultats expérimentaux directs. Les autres valeurs sont obtenues par dérivation: valeurs uniques de: (a) Forland (1); (b) Moser (4); (c) Kofstad (2); (d) Zador (3) $g_{O_2}^M$ (T)_{O/Ti} par méthode électrochimique et dans le domaine biphasé: (e) Blumenthal (5); (f) Delmaire (6).

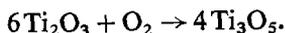
TiO_{1,53}, Région I, puis reste constant de TiO_{1,53} à TiO_{1,81}, Région II, laquelle contient le domaine biphasé Ti₂O₃-Ti₃O₅. De TiO_{1,81} à TiO_{1,91}, Région III, des variations de S sont irrégulières. Cette zone, contient plusieurs phases de Magnéli Ti_nO_{2n-1} de compositions extrêmement proches. Enfin de TiO_{1,91} à TiO_{1,99}, Région IV, qui correspond au domaine à deux phases précédant TiO_{2-x}, S reste à nouveau constant.

Nous ne disposons d'aucune étude cinétique permettant de savoir si l'équilibre thermodynamique est atteint ou non, dans les différentes régions, mais nous savons que dans les domaines à deux phases $h_{O_2}^M$ doit être constant. Le fait que, dans le premier et dans le dernier domaine biphasé, remarquons respectivement dans les Régions II et IV, nous observions des valeurs de S constantes nous permet d'affirmer que l'équilibre thermodynamique est très certainement atteint pour ces deux domaines.

Nous pouvons alors effectuer l'étalonnage pour cette expérience particulière à l'aide de la relation:

$$\Delta H = \frac{1}{2} \int_{3/2}^{5/3} h_{O_2}^M d(O/Ti)$$

où ΔH est l'enthalpie standard de la réaction:



ΔH peut être déterminé à l'aide des données des tables. Les Janaf Thermochemical Tables (19) donnent $\Delta H_{1050} = -175,8$ kcal/mole. Nous pouvons ensuite déterminer $h_{O_2}^M$ pour le domaine biphasé précédent TiO_{2-x}; nous trouvons $-194,2$ kcal/mole.

Remarquons que cette valeur est en bon accord avec celle que l'on peut calculer à partir des valeurs $\Delta G(T)$ mesurées par Blumenthal et Whitmore (5) soit $-195,7$ kcal/mole. Nous adopterons $h_{O_2}^M = -195$ kcal/mole pour la suite de notre étude. Une détermination plus précise que l'on pourrait effectuer par exemple à la bombe calorimétrique et qui modifierait cette valeur entraînerait une révision des coefficients d'étalonnage et par suite, de nos valeurs de $h_{O_2}^M$ (O/Ti) dans le domaine monophasé TiO_{2-x}.

4. $h_{O_2}^M$ (O/Ti) à 1050°C. Nos valeurs $h_{O_2}^M$ (O/Ti) sont reportées sur la Fig. 7 et comparées aux résultats de différents auteurs, obtenus par dérivation de $g_{O_2}^M$.

Elles sont légèrement différentes de celles de Zador (3) mais présentent les mêmes traits caractéristiques: une augmentation initiale de $-h_{O_2}^M$ suivie d'un plateau jusqu'à TiO₂.

C. Interpretation des Résultats Expérimentaux

Nous avons tenté d'interpréter nos résultats expérimentaux au moyen de modèles de thermodynamique statistique simples faisant intervenir des défauts ponctuels.

I. Modèle de Kofstad

Kofstad (20) a proposé un modèle que nous traduisons ci-dessous dans le formalisme de la grande fonction de partition que nous avons déjà mis en oeuvre pour les oxydes UO_{2+x} (21) et MnO_{1+x} (22).

Les défauts considérés sont:

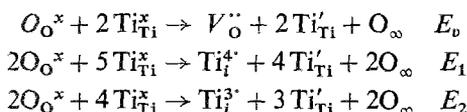
(a) des lacunes d'oxygène deux fois ionisés, $V_o^{..}$ (notation de Kröger), leur nombre étant N_v et leur concentration $N_v/2N = \theta_v$;

(b) des titanes interstitiels 4 fois ionisés Ti_i^{4+} , de nombre N_1 et de concentration $\theta_1 = N_1/N$;

(c) des titanes interstitiels 3 fois ionisés, Ti_i^{3+} , de nombre N_2 et de concentration $\theta_2 = N_2/N$.

On peut admettre que la neutralité électrique est assurée par la présence d'électrons localisés sur des titanes en position normale: Ti_{Ti}' .

Les réactions de formation des défauts sont les suivantes:



Par la méthode habituelle d'exploitation de la grande fonction de partition nous trouvons:

$$\begin{aligned} (a) \ln \lambda_0 &= \ln \left(\frac{q'^2}{q^2 q_0} \right) - \frac{E_v}{RT} - \ln \theta_v \\ &\quad - 2 \ln (4\theta_v + 4\theta_1 + 3\theta_2) \\ (b) \ln \lambda_0 &= \ln \left(\frac{q'^2 q_1^{1/2}}{q^{5/2} q_0} \right) - \frac{E_1}{2RT} \\ &\quad - \frac{1}{2} \ln \theta_1 - 2 \ln (4\theta_v + 4\theta_1 + 3\theta_2) \\ (c) \ln \lambda_0 &= \ln \left(\frac{q'^{3/2} q_2^{1/2}}{q^2 q_0} \right) - \frac{E_2}{2RT} - \frac{1}{2} \ln \theta_2 \\ &\quad - \frac{3}{2} \ln (4\theta_v + 4\theta_1 + 3\theta_2) \end{aligned}$$

où λ_0 est l'activité absolue de l'oxygène, q_0, q, q', q_1 et q_2 étant respectivement le produit des fonctions de partition de vibration, électronique et nucléaire de l'oxygène O_o^x du titane Ti_{Ti}^x , de Ti_{Ti}' et des titanes interstitiels Ti_i^{4+} et Ti_i^{3+} . Nous adoptons pour les 6 paramètres qui interviennent dans (a), (b), (c), les valeurs données par Kofstad (20)

$$\begin{aligned} E_v &= 105\,000 + DO_2/2 \\ E_1 &= 245\,000 + DO_2 \\ E_2 &= 210\,000 + DO_2 \end{aligned}$$

avec $DO_2 = 117\,960$ cal/mole (23)

$$\begin{aligned} \log_{10} \left(\frac{q'^2}{q^2 q_0} \right) &= \log_{10} 2,02 \cdot 10^2 - 5,77090 \\ \log_{10} \left(\frac{q'^2 q_1^{1/2}}{q^{5/2} q_0} \right) &= \frac{1}{2} \log_{10} 27,9 \cdot 10^{11} - 5,77090 \\ \log_{10} \left(\frac{q'^{3/2} q_2^{1/2}}{q^2 q_0} \right) &= \frac{1}{2} \log_{10} 9,3 \cdot 10^9 - 5,77090. \end{aligned}$$

Nous pouvons alors calculer $g_{O_2}^M$ et $h_{O_2}^M$ (O/Ti) à 1050°C et comparer avec les résultats expérimentaux (Figs. 8 et 9).

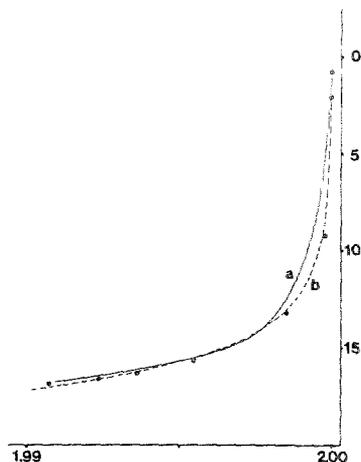


FIG. 8. $\log_{10} P_{O_2}$ (O/Ti) à 1050°C. ●, nos résultats expérimentaux; (a) —, modèle de Kofstad; (b) - - -, modèle de Kofstad modifié.

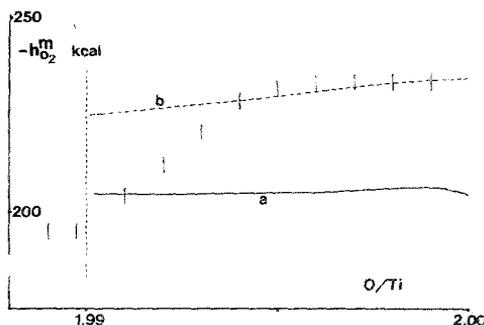


FIG. 9. $h_{O_2}^M$ (O/Ti) à 1050°C. | nos résultats expérimentaux. (a) —, modèle de Kofstad; (b) - - -, modèle de Kofstad modifié.

Nous remarquons que si l'accord est assez bon entre les valeurs de $g_{O_2}^M$ théoriques et expérimentales il n'en est plus du tout de même en ce qui concerne $h_{O_2}^M$.

Nous avons essayé d'améliorer les prévisions du modèle de Kofstad concernant $h_{O_2}^M$ en modifiant les valeurs des 6 paramètres. Nous remarquons tout d'abord que dans la zone de composition proche de la stoechiométrie le défaut dominant est la lacune d'oxygène, $V_o^{\cdot\cdot}$ et que $h_{O_2}^M = -233\,500$ cal/mole. Cela impose $E_v = 178\,500$ cal/mole. De plus, nous conservons pour énergie d'ionisation de Ti_i^{3+} en Ti_i^{4+} , qui est égale à $E_1 - E_2$, la valeur de 35 kcal/mole déduite par Blumenthal *et al.*

(24) de leurs mesures de conductivité électrique.

Le jeu de paramètres le plus satisfaisant est alors:

$$E_v = 178\,500 \text{ cal/mole}$$

$$E_1 = 359\,000 \text{ cal/mole}$$

$$E_2 = 324\,000 \text{ cal/mole}$$

$$\log_{10} \left(\frac{q'^2}{q^2 q_0} \right) = -1,15512 - 3 \log_{10} \frac{T}{1323}$$

$$\log_{10} \left(\frac{q'^2 q_1^{1/2}}{q^{5/2} q_0} \right) = 0,84276 - 3 \log_{10} \frac{T}{1323}$$

$$\log_{10} \left(\frac{q'^{3/2} q_2^{1/2}}{q^2 q_0} \right) = -1,49131 - 3 \log_{10} \frac{T}{1323}.$$

Les fonctions théoriques $g_{O_2}^M$ et $h_{O_2}^M$ (O/Ti) correspondantes pour 1050°C sont représentées sur les Figs. 8 et 9.

Là encore nous constatons un très bon accord entre les valeurs calculées et les résultats expérimentaux pour les fonctions $g_{O_2}^M$ (O/Ti) à 1050°C, accord qui reste effectif dans un large intervalle de température, au moins de 900 à 1200°C. De plus nous vérifions que les pentes des courbes $\log \sigma$ ($\log P_{O_2}$) évoluent de $-\frac{1}{6}$ à $-\frac{1}{4}$ à 900°C vers $-\frac{1}{5}$ aux températures plus élevées en accord avec les résultats de Blumenthal (24) et de Tannhauser (25). Par contre, pour $h_{O_2}^M$, l'accord n'est satisfaisant que dans la première moitié du domaine TiO_{2-x} proche de la stoechiométrie.

On pourrait rendre compte de la rapide augmentation de $h_{O_2}^M$ vers la limite inférieure du domaine monophasé, à condition d'admettre une énergie d'ionisation $E_1 - E_2$ de l'ordre de 125 kcal/mole, valeur tout à fait improbable.

II. Autres Modèles

Les défauts ponctuels qui interviennent dans le modèle de Kofstad ne sont pas les seuls qui aient été envisagés pour les oxydes TiO_{2-x} . Les ensembles de défauts considérés par les différents auteurs (1, 2, 6, 20, 24-32) pour interpréter leurs résultats expérimentaux sont au contraire très variés, quant aux oxydes présentant un faible écart à la stoechiométrie, ou inconnus dans le cas des oxydes proches de la limite inférieure du domaine d'homogénéité.

Du fait de ces incertitudes, nous avons été amenés à étudier différents modèles; nous nous sommes limités aux plus simples, ne considérant que les défauts déjà envisagés par les auteurs antérieurs.

Nous avons ainsi admis que les défauts dominants sont, pour des écarts à la stoechiométrie croissants, successivement:

(a) La lacune d'oxygène deux fois ionisée, V_{O}'' , dont l'énergie de formation, E_v , doit être égale, ainsi que nous l'avons vu plus haut, à 178 500 cal/mole;

(b) La lacune d'oxygène une fois ionisée, V_{O}' , ou le titane interstitiel 4 fois ionisé Ti_i^{4+} ou 3 fois ionisé Ti_i^{3+} .

(c) La lacune d'oxygène neutre, V_{O}^x , ou l'association (Ti_i^{4+}, Ti_i^{4+}) ou (Ti_i^{3+}, Ti_i^{3+}) .

Dans tous les cas nous avons obtenu de bonnes prévisions de $g_{O_2}^M$ et de la conductivité électrique, à l'aide de valeurs de paramètres acceptables. Par contre, pour rendre compte des variations de $h_{O_2}^M$ pour O/Ti < 1,994, il est nécessaire de choisir des paramètres énergétiques tels que les énergies d'ionisation de V_{O}^x en V_{O}' , d'association de Ti_i^{4+} en (Ti_i^{4+}, Ti_i^{4+}) ou de Ti_i^{3+} en (Ti_i^{3+}, Ti_i^{3+}) deviennent beaucoup trop importantes pour être plausibles.

III. Conclusions

Ces difficultés pourraient très probablement être surmontées si, au lieu de trois types de défauts, on en considérait quatre.

Nous avons renoncé à ces tentatives, en absence d'informations précises et concordantes sur la nature des défauts. En effet, l'introduction, dans ces conditions, d'un quatrième type de défauts ne peut être qu'arbitraire et comme elle entraîne une augmentation du nombre de paramètres ajustables le degré de crédibilité du modèle ne peut qu'en être réduit.

Par ailleurs, il semble hasardeux de construire de tels modèles complexes alors même que des travaux récents (33, 34) font douter que les défauts ponctuels soient les seuls responsables de la non-stoechiométrie pour TiO_{2-x} .

Nous estimons, en conclusion, qu'il est possible de donner une interprétation simple et satisfaisante du comportement des oxydes TiO_{2-x} , en terme de défauts ponctuels, mais seulement pour $1,994 < \text{O}/\text{Ti} \leq 2$.

Références

1. K. S. FORLAND, *Acta Chem. Scand.* **18**, 1267 (1964).
2. P. KOFSTAD, *J. Phys. Chem. Solids* **23**, 1579 (1962).
3. S. ZADOR, "Electromotive Force Measurements in High Temperature Systems" (C. B. Alcock, Ed.), Inst. of Mining and Metall., Londres (1968).
4. J. B. MOSER, R. N. BLUMENTHAL, ET D. H. WHITMORE, *J. Amer. Ceram. Soc.* **48**, 384 (1965).
5. R. N. BLUMENTHAL ET D. H. WHITMORE, *J. Electrochem. Soc.* **110**, 92 (1963).
6. J. P. DELMAIRE, N. WALLET, ET A. DUQUESNOY, *C.R. Acad. Sci. Paris* **264C**, 1290 (1967).
7. B. TOUZELIN, C. PICARD, P. GERDANIAN ET M. DODE, Diagramme des phases et stoechiométrie, Séminaires de Chimie de l'état solide **6**, 71 (1971-1972) Ed. Masson.
8. A. KOTLAR ET P. GERDANIAN, *Bull. Soc. Chim.* **3**, 628 (1965).
9. J. F. ELLIOTT ET M. GLEISER, "Thermochemistry for Steelmaking," Addison Wesley, Londres (1960).
10. P. ERLICH, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **247**, 53 (1941).
11. P. ASSAYAG, M. DODE, ET R. FAIVRE, *C.R. Acad. Sci. Paris* **240**, 1212 (1955).
12. S. ANDERSON, B. COLLEN, U. KUYLENSTIERNA, ET A. MAGNELI, *Acta Chem. Scand.* **11**, 1641 (1957).
13. P. GERDANIAN ET M. DODE, "Thermodynamics of Nuclear Materials," I.A.E.A. Vienne **41** (1967).
P. GERDANIAN ET M. DODE, *J. Chim. Phys.* **62**, 1012 (1965).
P. GERDANIAN, Colloques Internationaux du C.N.R.S. Marseille, **201** (1971).
14. J. F. MARUCCO, P. GERDANIAN, ET M. DODE, *J. Chim. Phys.* **67**, 5, 906 (1970).
15. G. BOUREAU ET P. GERDANIAN, *High Temp. High Press.* **2**, 681 (1970).
16. K. W. LAY, *J. Amer. Ceram. Soc.* **53**, 7, 369 (1970).
17. J. CRANK, *Mathematics of diffusion*, Oxford, (1956).
18. M. S. CARSLAW ET J. C. JEAGER, *Conduction of heat in solids*, Oxford, p. 361, (1959).
19. JANAF, *Thermochemical Tables First Addendum* (Stull 1965).
20. P. KOFSTAD, *Nonstoichiometry, Diffusion and Electrical Conductivity in Binary Metal oxides*" (Burke Chalmers Krumhansl, Ed.), Wiley, Interscience, New York, 1972.
21. P. GERDANIAN, *J. Phys. Chem. Solids* **35**, 163-170 (1974).
22. C. PICARD ET P. GERDANIAN, *J. Solid State Chem.* **11**, 3-6 (1974).
23. P. BRIX ET G. HERZBERG, *Canad. J. Phys.* **32**, 110 (1954).
24. R. N. BLUMENTHAL, J. COBURN, J. BAUKUS, ET W. M. HIRTHE, *J. Phys. Chem. Solids* **27**, 643-654 (1966).
25. D. S. TANNHAUSER, *Solid State Commun.* **1**, 223-225 (1963).
26. M. D. EARLE, *Phys. Rev.* **61**, 56 (1942).
27. VON J. RUDOLPH, *Z. Naturf.* **14a**, 727 (1959).
28. J. YAHIA, *Phys. Rev.* **130**, 5; 1711 (1963).
29. VON K. HAUFFE, H. GRUNEWALD, ET R. TRANCKLER-GREESE, *Z. Elektrochem.* **56**, 937 (1952).
30. E. H. GREENER, F. J. BARONE, ET W. M. HIRTHE, *J. Amer. Ceram. Soc.* **48**, 623 (1965).
31. H. P. R. FREDERIKSE, *J. Appl. Phys.* **32**, 2211 (1961).
32. D. C. CRONMEYER, *Phys. Rev.* **113**, 1222 (1959).
33. J. S. ANDERSON ET R. J. D. TILLEY, *J. Solid State Chem.* **2**, 472-482 (1970).
34. L. A. BURSILL ET B. G. HYDE, "Progress in Solid State Chemistry" (Howard Reiss and J. O. McCaldin, Eds.) vol. 7, p. 177, Pergamon Press, N.Y., 1972.