

Nombre de Transport et Conductivité Cationique dans les Oxydes de Calcium et de Strontium

M. GAUTHIER,* M. DUCLOT, A. HAMMOU, ET C. DÉPORTES
*Laboratoire d'Electrochimie des Solides — Ecole Nationale Supérieure
 d'Electrochimie et d'Electrometallurgie de Grenoble — F 38.401 Saint Martin
 d'Heres*

Received February 13, 1973

The cationic transference numbers have been determined for alkaline earth oxides using sample linear expansion measurements coupled with coulometric titration.

Single crystal CaO has been studied in the temperature range 1200–1450°C, under oxygen partial pressures varying from 1 to 10^{-5} atm. Under air, t_{Ca} at 1300°C is close to 0.02.

Polycrystalline samples of SrO, under air, were tested from 1100°C to 1350°C, and showed a t_{Sr} value of 0.012 at 1300°C.

The total conductivity of CaO was measured to obtain a value for the cationic conductivity. This value is compared with the data obtained from the self diffusion coefficient of Ca in CaO.

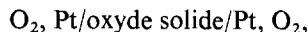
Introduction

L'oxyde de calcium CaO présente, d'après Hauffe et Tranckler (1), une conductivité électronique de type p sous air ou oxygène et de type n pour des pressions partielles d'oxygène inférieures à 10^{-5} atm. L'existence d'une part de conduction ionique a été mise en évidence par Pal'guev et Neuimin (2), puis Alcock et Stavropoulos (3); toutefois l'importance relative de celle-ci varie suivant les auteurs et les techniques expérimentales utilisées. En outre l'origine et la nature des porteurs ioniques demeurent mal connues. Selon Alcock et Stavropoulos la conductivité ionique serait attribuable à des défauts cationiques, tandis que Surplice (4) envisage plutôt l'intervention de lacunes anioniques.

La diffusion du calcium dans l'oxyde de calcium a été étudiée par Lindner (5), puis par Gupta et Weirick (6). Par contre il n'existe actuellement aucune donnée relative à la diffusion de l'oxygène, ce qui interdit toute évaluation même approximative des participations respectives du calcium et de l'oxygène à la conductivité électrique.

* Présente adresse: IREQ Institut de Recherche de l'Hydro-Québec Electrochimie, 1800 Montée Sainte Julie Varennes, Quebec, Canada.

Il nous est apparu intéressant d'essayer d'appliquer la méthode "dilato-coulométrique" de détermination des nombres de transport cationique mise au point dans notre laboratoire (7), à l'étude des oxydes de calcium et de strontium. Rappelons que cette méthode consiste à faire passer une quantité d'électricité connue dans une chaîne du type:



et à suivre par dilatométrie, la disparition d'oxyde à l'anode consécutive à l'existence d'une part de conduction cationique.

Le nombre de transport cationique (t_{cat}) est relié à la diminution de longueur de l'échantillon (Δx) par la relation:

$$t_{cat} = \frac{as}{M} \cdot \frac{zF}{Q} \cdot \Delta x,$$

où a est la masse volumique du matériau;
 s l'aire de la surface de l'anode;
 M la masse molaire du matériau;
 z le nombre de charges des porteurs cationiques;
 F le Faraday;
 Q la quantité d'électricité ayant traversé l'échantillon.

Afin de pouvoir comparer nos résultats à ceux

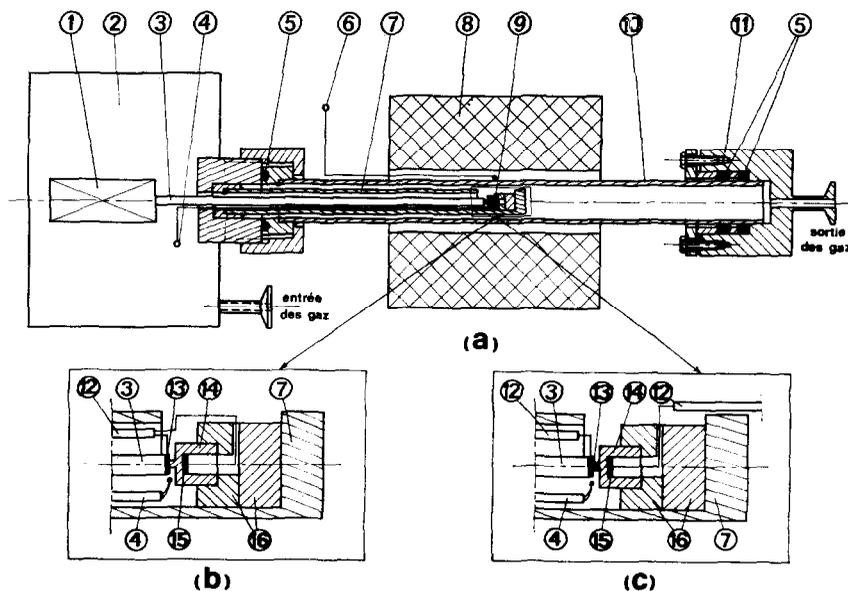


FIG. 1. Dispositif expérimental de détermination du nombre de transport cationique. (1) Détecteur de déplacement du poussoir du dilatomètre; (2) tête de dilatomètre; (3) poussoir d'alumine; (4) thermocouple de mesure; (5) joints toriques; (6) thermocouple de contrôle; (7) porte échantillon d'alumine; (8) four; (9) échantillon étudié et porte échantillon [voir détail en (b) et (c)]; (10) gaine d'alumine de l'enceinte de travail; (11) tête amovible en acier inoxydable permettant la sortie des gaz de balayage; (12) amenées de courant; (13) électrode de travail [cette électrode est maintenue en permanence contre le poussoir (3)]; (14) échantillon étudié; (15) contre-électrode; (16) support et cale en alumine.

de la littérature concernant le coefficient d'auto-diffusion du calcium dans l'oxyde CaO monocristallin nous avons conjugué avec la détermination du nombre de transport cationique, l'étude de la conductivité électrique totale.

Dans le cas de l'oxyde de strontium, nous ne disposons que d'échantillons frittés et nous n'avons pas jugé utile d'entreprendre une étude semblable; seul le nombre de transport cationique a été mesuré.

Partie Expérimentale

Appareillage

Le dispositif expérimental (Fig. 1) est identique à celui utilisé précédemment pour l'étude du nombre de transport cationique dans l'oxyde de magnésium (7, 8). Dans le cas de l'oxyde de calcium, le monocristal a été usiné suivant la forme représentée sur la Fig. 1b (téton en oxyde). Dans le cas de l'oxyde de strontium, les échantillons frittés utilisés pour cette étude se sont avérés difficiles à usiner. Nous avons donc mis en oeuvre le dispositif à téton de platine (Fig. 1c); ce dernier

dispositif a l'avantage de simplifier les problèmes d'usinage, mais présente l'inconvénient de conduire à des résultats moins précis (8).

La conductivité électrique totale de CaO a été mesurée en courant alternatif (fréquence 10^4 Hz) à l'aide de l'installation déjà écrite par Forestier (9). Les différentes pressions partielles d'oxygène ont été obtenues à l'aide de l'installation génératrice d'atmosphères décrite par Hammou, Desagher et Deportés (10).

Matériaux

Les monocristaux d'oxyde de calcium proviennent de Dynamit NOBEL AG (préparés par électrothermie). Ils sont taillés de façon à ce que le plan des électrodes corresponde toujours à un plan 100. Les échantillons frittés d'oxyde de strontium ont été préparés à partir de poudre du commerce. L'usinage des échantillons a été effectué avec des outils diamantés sous alcool absolu dans le cas de l'oxyde de calcium et sous benzène déshydraté dans le cas de l'oxyde de strontium.

Une analyse quantitative de cristaux d'oxyde de calcium de même origine que ceux que nous

avons utilisés a été publiée par Fischer et Hoffmann (11):

(%)		(%)	
0.01	SiO ₂	0.01	Fe
0.10	Al ₂ O ₃	0.01	Na ₂ O
<0.005	Cr ₂ O ₃	0.002	P
0.07	MgO	0.010	S
0.01	TiO ₂	<0.04	As

Une analyse spectroscopique qualitative de l'oxyde de strontium effectuée au laboratoire a donné les résultats suivants: Mn (ff), Fe (ff), Si (fff), Mg (m), Ca (f), Cr (ff), Al (ff).

Resultats

Mesure des Nombres de Transport Cationique (*t_{cat}*)

Etude Préliminaire de AgI (Étalonnage)

Pour avoir une meilleure connaissance de la précision que permet d'atteindre notre dispositif expérimental, nous avons déterminé le nombre de transport cationique dans l'iodure d'argent solide. En effet, il est bien connu (14-16) que le

TABLEAU I

Temp (°C)	Δx (μ)	Quantité de courant <i>Q</i> (Cb)	<i>t_{Ag+}</i>
200	45	1.67	0.98
	30	1.09	1
250	48	1.76	0.99
300	50.5	1.80	1.02

composé α -AgI présente une conduction purement ionique assurée exclusivement par les ions Ag⁺ (*t_{Ag+}* = 1).

Nous avons effectué plusieurs mesures à des températures comprises entre 200 et 300°C, pour lesquelles l'iode peut se dégager librement à l'état de vapeur à l'anode au moment de l'électrolyse. Les résultats obtenus sont reportés dans le Tableau I (surface de l'anode 0.145 cm²). Ces résultats confirment à la fois la validité de la méthode et le bon étalonnage de notre dispositif.

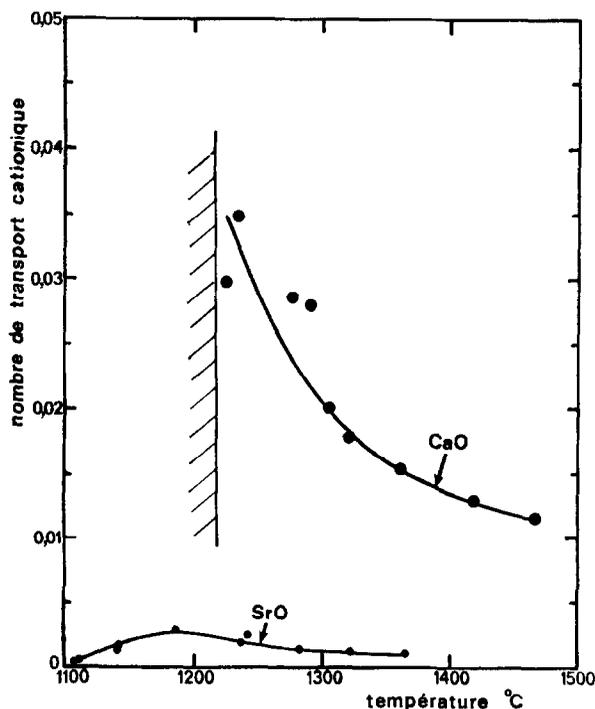


FIG. 2. Evolution du nombre de transport cationique dans CaO (monocrystal) et SrO (fritté) sous air en fonction de la température.

TABLEAU II

NOMBRE DE TRANSPORT CATIONIQUE DANS CaO MONOCRISTALLIN EN FONCTION DE LA PRESSION PARTIELLE D'OXYGÈNE
($T = 1306^{\circ}\text{C}$)

Mélanges gazeux	O ₂	Air	1% O ₂ 99% Ar	Mélanges CO-CO ₂ (% CO)			
				0.1	1	5	10
P_{O_2} (atm)	1	2×10^{-1}	10^{-2}	2.2×10^{-4}	2.0×10^{-6}	7.9×10^{-8}	1.9×10^{-8}
$t_{\text{cat}} \times 100$	2.26		2.08				
	2.15	2.00	2.04	3.37	2.59	1.85	0.92
	2.29						

Etude de CaO Monocristallin

Les résultats présentés ont tous été obtenus à partir d'essais consécutifs réalisés sur un même monocristal d'oxyde de calcium. En procédant de la sorte, on rend systématique l'erreur sur la détermination de la surface de l'électrode étudiée, ce qui facilite la comparaison des résultats obtenus à différentes températures ou

pressions partielles d'oxygène. Par ailleurs, les essais de reproductibilité ont été effectués au cours de mesures afin de vérifier s'il n'y avait pas une évolution du cristal lors de l'électrolyse. La Fig. 2 montre l'évolution du nombre de transport cationique dans l'oxyde de calcium sous air en fonction de la température. Au-dessous de 1200°C , les résultats deviennent irréproductibles.

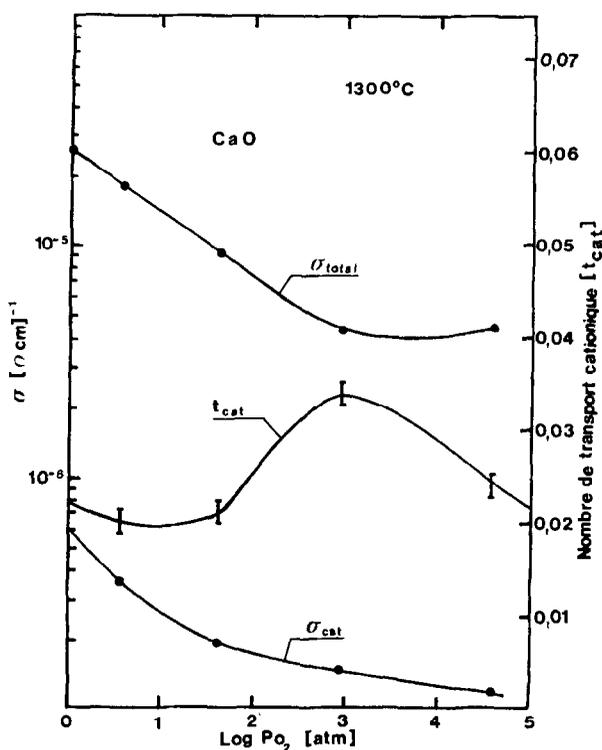


FIG. 3. Variation de la conductivité totale (σ), du nombre de transport cationique (t_{cat}) et de la conductivité cationique (σ_{cat}) pour un monocristal de CaO en fonction de la pression partielle d'oxygène ($T = 1306^{\circ}\text{C}$).

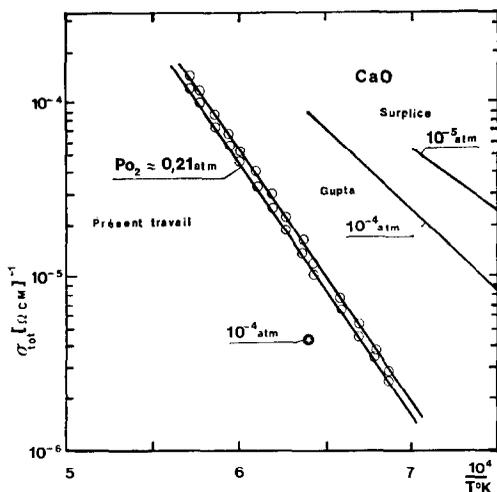


FIG. 4. Conductivité totale de l'oxyde de calcium en fonction de la température.

Etude de SrO Fritté

Nous avons reporté sur la même figure les valeurs du nombre de transport cationique obtenues sous air pour un échantillon fritté d'oxyde de strontium. Ces résultats ne sont représentés que pour fixer l'ordre de grandeur du nombre de transport cationique dans cet oxyde. En effet, bien que les mesures aient été reproductibles, l'apparition d'une faible coloration de l'échantillon nous laisse craindre qu'il ait subi une évolution au cours de l'électrolyse.

Les valeurs du nombre de transport cationique (t_{cat}) dans CaO à 1300°C pour différentes pressions partielles d'oxygène sont données par le Tableau II. La courbe correspondante est présentée sur la Fig. 3.

Mesure de la Conductivité Électrique Totale (σ_t) et Détermination de la Conductivité Cationique (σ_{cat})

Les mesures de la conductivité électrique totale de CaO ont été effectuées en courant alternatif de fréquence 10⁴ Hz. Nous avons vérifié que la fréquence avait peu d'influence sur la mesure entre 25 et 25,000 Hz, lorsque l'impédance était inférieure à 10⁵ Ω. L'appareillage utilisé pour les mesures de conductivité ne comportait pas de dispositif pour éliminer une éventuelle conduction de surface. Avant d'effectuer les mesures, nous avons maintenu la température du four autour de 1500°C, durant quelques heures, pour décomposer l'hydroxyde qui aurait pu se former à la surface du monocristal (4). Par ailleurs, la

conductivité électrique de la phase gazeuse, observée entre les deux électrodes en l'absence d'échantillon, est nettement inférieure aux conductivités rapportées ici pour les échantillons de CaO.

Sur la Fig. 4, nous avons représenté la variation de la conductivité totale (σ_t) en fonction de la température pour deux monocristaux d'oxyde de calcium de même origine que ceux utilisés pour la détermination du nombre de transport. Nous avons également reporté sur cette figure la valeur de σ_t à 1306° pour la pression partielle $P_{\text{O}_2} = 10^{-4}$ atm. Pour une même pression partielle d'oxygène, la conductivité cationique a été déduite des mesures précédentes par la relation

$$\sigma_{\text{cat}} = \sigma_t \times t_{\text{cat}}$$

La variation de σ_{cat} en fonction de la température (sous air) est représentée sur la Fig. 5. On peut estimer à partir de la droite obtenue une énergie d'activation voisine de 1.8 eV.

Nous avons mesuré la conductivité électrique totale de l'oxyde de calcium à la même température et aux mêmes pressions partielles d'oxygène que celles réalisées pour la mesure du nombre de transport cationique (cf. Tableau II).

Nous avons constaté lors de ces mesures que la conductivité électrique totale évolue lentement à température constante, après chaque modification de la composition de la phase gazeuse (le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est d'environ 3 hr). Ce phénomène, déjà observé lors des mesures du nombre de transport cationique, résulte vraisemblablement de la lenteur de la mise en équilibre du monocristal avec l'atmosphère environnante.

Nous avons déduit des résultats précédents la variation de la conductivité cationique à 1306°C en fonction de la pression partielle d'oxygène (cf. Fig. 3).

Discussion

Nous examinerons essentiellement les résultats obtenus dans le cas des monocristaux d'oxyde de calcium. Ceux obtenus avec les échantillons frittés d'oxyde de strontium ne seront évoqués qu'à titre de comparaison qualitative.

Conductivité Électrique Totale de CaO Monocristallin

Nous avons reporté sur la Fig. 4 les résultats de Gupta et Weirick (6) et Surplice (4) relatifs à des mesures effectuées respectivement sous argon

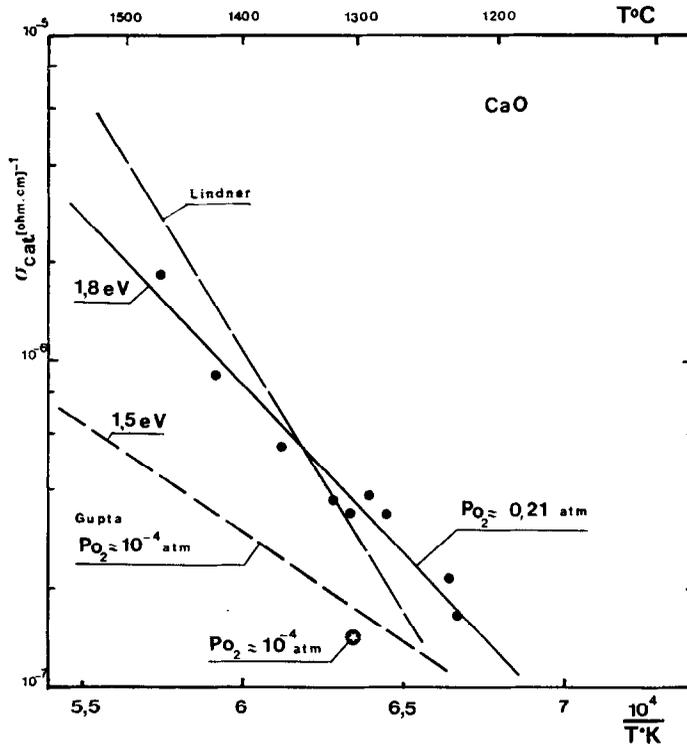


FIG. 5. Variation de la conductivité cationique de CaO monocristallin en fonction de la température.

($P_{O_2} \sim 10^{-4}$ atm) et sous vide ($P_{O_2} \sim 10^{-5}$ atm). La comparaison avec la valeur que nous avons obtenue à 1300°C montre un écart important : une conductivité dix fois plus faible pour le cristal que nous avons étudié.

Nombre de Transport Cationique et Conductivité Cationique de CaO

Nous avons comparé dans le Tableau III les valeurs du nombre de transport cationique sous

air obtenues par dilatacoulométrie avec les valeurs du nombre de transport ionique global déterminées à l'aide de la méthode de la f.e.m. par Palgu'ev et Neumin (2) et Alcock et Stavropoulos (3).

Cette comparaison permet d'affirmer sans ambiguïté l'existence d'une part de conduction anionique importante, de l'ordre de 50%, pour des températures comprises entre 1100 et 1400°C .

Il convient de considérer avec prudence l'aspect quantitatif des variations du nombre de transport cationique en fonction de la pression partielle d'oxygène reportées sur la Fig. 3. En effet :

D'une part, les mesures de conductivité totale ont fait ressortir la lenteur de la mise en équilibre d'un monocristal de CaO avec la phase gazeuse à 1300°C .

D'autre part, lors de la détermination du nombre de transport, le passage du courant électrique produit à l'anode un dégagement d'oxygène qui peut modifier localement la pression partielle d'oxygène par rapport à celle fixée dans l'enceinte de mesure, surtout lorsque cette pression est très faible.

L'existence d'un maximum dans la variation

TABLEAU III

COMPARAISON DES NOMBRES DE TRANSPORT CATIONIQUE ET IONIQUE, SOUS AIR, POUR UN MONOCRISTAL DE CaO À DIFFÉRENTES TEMPÉRATURES

Temp (°C)	t_{ion}		t_{cat}
	Alcock et Stavropoulos (3)	Palgu'ev et Neumin (2)	Nos résultats
1100	0.58	0.578	
1170	0.63	—	
1200	—	0.608	~0.04
1300	—	0.518	0.020

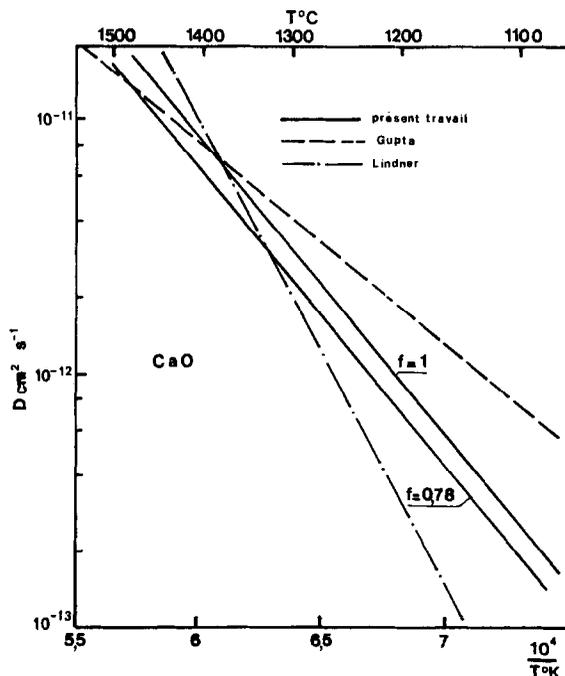


FIG. 6. Coefficient d'autodiffusion du calcium dans CaO monocristallin en fonction de la température.

du nombre de transport cationique en fonction de la pression partielle d'oxygène a toutefois été déjà observé pour MgO (3, 8, 17). Il apparaît clairement sur la Fig. 3 que ce maximum n'est pas dû à une variation non monotone de la conductivité cationique, mais à l'existence d'un minimum de conductivité totale.

A partir de résultats de mesure de coefficient d'autodiffusion des ions Ca^{2+} effectués sous argon ($P_{O_2} \sim 10^{-4}$ atm) dans un monocristal d'oxyde de calcium, Gupta et Weirick (6) ont calculé la conductivité cationique à l'aide de la relation de Nernst-Einstein:

$$\sigma_i = \frac{D_i C_i Z^2 F^2}{fRT}$$

avec $f = 0.78$ (structure cubique face centrée).

Nous avons reporté les valeurs de σ_{cat} ainsi obtenues pour différentes températures sur la Fig. 5. Nous avons également reporté sur la même figure les valeurs de la conductivité cationique calculée à partir des résultats de Lindner (5) (avec $f = 0.78$).

A $1300^\circ C$, les valeurs de σ_{cat} obtenues par Gupta et Lindner peuvent être comparées avec celle que nous avons mesurée sous une pression partielle d'oxygène de 10^{-4} atm (cf. Fig. 5).

Notre résultat est en bon accord avec celui de Gupta.

Nous avons comparé sur la Fig. 6 les coefficients d'autodiffusion mesurés par Gupta et

TABLEAU IV

COMPARAISON DES NOMBRES DE TRANSPORT CATIONIQUE ET IONIQUE DANS SrO, SOUS AIR, À DIFFÉRENTES TEMPÉRATURES

	t_{ion}		t_{cat}
	Alcock et Stavropoulos (3)	Pal'guev et Neumin (2)	Nos résultats
Temp (°C)			Calculé à partir des résultats de Murarka et Swalin (12) et Copeland et Swalin (13)
1100	~0.08	0.37	
1170	~0.12		0.0020
1200		0.93	
1250			0.0003
1400			0.01

Weirick (6) et Lindner (5) avec les coefficients que l'on peut déduire de la valeur de la conductivité cationique en supposant que le mécanisme de diffusion est du type soit interstitiel direct ($f = 1$), soit lacunaire ($f = 0.78$).

Nombre de Transport Cationique dans SrO

Les résultats, obtenus avec des échantillons frittés polycristallins, doivent être considérés avec prudence. Toutefois, à partir des études de diffusion et de conductivité totale de Murarka et Swalin (12) et Copeland et Swalin (13), nous avons calculé des valeurs du nombre de transport cationique en assez bon accord avec nos résultats expérimentaux (cf. Tableau IV).

Nos résultats montrent clairement que le nombre de transport cationique est beaucoup plus faible que dans le cas de l'oxyde de calcium. En outre, la comparaison avec le nombre de transport ionique fait apparaître une part de conduction anionique nettement prépondérante.

Mécanisme de Conduction Cationique

Si l'on compare les valeurs de t_{cat} et t_{ion} pour la série des oxydes MgO, CaO, SrO (Tableau V) de même structure cristalline, on constate que la participation des anions au transport ionique augmente rapidement.

Par ailleurs, bien que la conductivité cationique de l'oxyde de baryum n'ait pas été déterminée, les études de Metson (18, 19) semblent montrer que la part de conduction anionique est également prépondérante dans ce matériau.

Une telle évolution peut s'expliquer par l'augmentation du rayon cationique; celle-ci favorise

TABLEAU V

EVOLUTION DES NOMBRES DE TRANSPORT CATIONIQUE ET IONIQUE (1200°C; $P_{O_2} \sim 0.2$ atm) DANS LA SÉRIE DES OXYDES DES MÉTAUX ALCALINO-TERREUX DE STRUCTURE TYPE NaCl

	t_{cat}	t_{ion}	t_{cat}/t_{ion} 100%
MgO	0.27 (8)	~0.58 (17) ~0.25 (8)	~100
CaO	~0.04	0.61 (2) ~0.65 ^a	~6
SrO	0.0025	0.93 (2) ~0.15 ^a	0.27 1.7

^a Valeurs extrapolées à partir des résultats de Alcock et Stavropoulos (3).

en effet l'apparition de lacunes d'oxygène ou même d'oxygènes interstitiels, aux dépens de cations interstitiels généralement observés pour les faibles valeurs de rayon cationique.

En ce qui concerne la nature des défauts responsables de la conductivité cationique, deux résultats apparaissent contradictoires:

D'une part, l'accord constaté entre les valeurs de conductivité cationique que nous avons déterminées avec celles calculées à partir des mesures de coefficient d'autodiffusion du calcium et du strontium, bien que ces mesures aient été effectuées par divers auteurs avec des échantillons de conductivité totales différentes, semble montrer que la conduction cationique est d'origine intrinsèque.

D'autre part la valeur de l'énergie d'activation de conduction cationique (1.8 eV) semble trop faible pour pouvoir retenir la formation de défauts cationiques intrinsèques.

Il ne nous paraît pas possible, dans l'état actuel des connaissances, de résoudre cette contradiction.

Conclusion

La mesure du nombre de transport cationique par la méthode dilatocoulométrique, combinée à celle de la conductivité électrique totale, nous a permis de déterminer la conductivité cationique de l'oxyde de calcium. Les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux de la littérature relatifs à des études de diffusion.

Les recherches sont poursuivies sur d'autres types de composés afin de déterminer les possibilités d'application et les limites de validité de la méthode dilatocoulométrique.

Remerciements

Les auteurs remercient Monsieur Vitter, Ingénieur Céramiste et Monsieur Dessarts, Technicien, pour leur contribution en ce qui concerne l'usinage délicat des échantillons utilisés dans cette étude.

References

1. K. HAUFFE ET G. TRANCKLER, *Z. Phys.* **136**, 166 (1953).
2. C. F. PAL'GUEV ET A. D. NEUIMIN, *Sov. Phys.-Solid State* **4**, 629 (1962).
3. C. B. ALCOCK ET G. P. STAVROPOULOS, *J. Amer. Ceram. Soc.* **54**, 436 (1971).
4. N. A. SURPLICE, *Brit. J. Appl. Phys.* **17**, 175 (1966).
5. R. LINDNER, *Acta Chem. Scand.* **6**, 468 (1952).
6. Y. P. GUPTA ET L. J. WEIRICK, *J. Phys. Chem. Solids* **28**, 811 (1967).

7. C. DEPORTES ET M. GAUTHIER, *C. R. Acad. Sci.* **273**, 1605 (1971).
8. C. DEPORTES, P. FABRY, ET M. GAUTHIER, *Electrochim. Acta*, sous presse.
9. M. FORESTIER, thèse, Grenoble, Juillet 1969.
10. A. HAMMOU, S. DESAGHER, ET C. DEPORTES, *Mesures, Régulation, Automatisation* (1971), p. 85.
11. W. A. FISCHER ET A. HOFFMANN, *Arch. Eisenhüttenw.* **35**, 37 (1964).
12. S. P. MURARKA ET R. A. SWALIN, *J. Phys. Chem. Solids* **32**, 1277 (1971).
13. W. D. COPELAND ET R. A. SWALIN, *J. Phys. Chem. Solids* **29**, 313 (1968).
14. C. TUBANDT ET S. EGGERT, *Z. Anorg. Chem.* **110**, 196 (1920).
15. C. TUBANDT *Z. Anorg. Chem.* **115**, 105 (1921).
16. C. TUBANDT, *Z. Anorg. Chem.* 197 (1931).
17. S. P. MITOFF, *J. Chem. Phys.* **36**, 1383 (1962).
18. G. H. METSON, *Proc. Inst. Elect. Engrs* **109** C—138-45.
19. G. H. METSON, *Proc. Inst. Elect. Engrs* **109** C—633-9.