

## Diffusion de l'oxygène dans les oxydes de transition. I. Mise au point, perfectionnement et performances de la méthode d'échange isotopique par réaction solide-gaz. Analyse bibliographique de la diffusion de l'oxygène dans $\text{Nb}_2\text{O}_5$

YVAN MASSIANI, JEAN-PIERRE CROUSIER, ET ROLAND STREIFF

*Laboratoire de Chimie des Matériaux, Equipe de Chimie Métallurgique, Université de Provence, Centre Saint-Charles, 13331 Marseille Cedex 3*

Received March 16, 1977; in revised form July 29, 1977

La diffusion de l'oxygène dans les oxydes de transition est un moyen de choix pour atteindre la non-stoechiométrie de ces derniers, et plus particulièrement la nature de leurs défauts. Mais parmi les méthodes les plus couramment utilisées (thermogravimétrie, conductivité électrique,...) pour étudier celle-ci, apparaissent fréquemment des controverses, dues entr'autre au fait qu'habituellement toutes ces méthodes ne permettent pas d'atteindre directement les coefficients de diffusion. Une des rares méthodes pour arriver à cette fin est de suivre la diffusion d'un isotope stable de l'oxygène. Pour effectuer ces mesures, avec le pentoxyde de niobium, nous avons réalisé le montage d'un ensemble d'échange isotopique  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  par réaction solide-gaz. Sont successivement décrits, l'ensemble du dispositif expérimental, la chambre de réaction, la préparation des gaz enrichis en  $^{18}\text{O}$ , la sphéridisation des particules d'oxydes. Enfin une analyse serrée des mesures des coefficients de diffusion est faite avec l'examen détaillé des facteurs influençant la précision de résultats.

Oxygen diffusion in transition metal oxides is a method of choice for getting at nonstoichiometry in these oxides and, more particularly, at the nature of their defects. However, there is disagreement about which of the most commonly used methods should be used to study it (thermogravimetry, electrical conductivity, etc.), due partly to the fact that not all these methods allow one to get the diffusion coefficients directly. One of the rare methods of achieving this is to follow the diffusion of a stable isotope of oxygen. To carry out such measurements with niobium pentoxide, we have constructed an  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  isotopic exchange apparatus for solid-gas reaction. Given here, successively, are descriptions of the experimental arrangement, the reaction chamber, the preparation of  $^{18}\text{O}$ -enriched gas, and sphericalization of the oxide particles. Finally, a close analysis is made of the measurements of diffusion coefficients with a detailed examination of the factors affecting the precision of the results.

### Introduction

Une analyse bibliographique des études relatives aux phénomènes de transport et aux défauts dans l'oxyde de niobium de haute température (forme H- $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) nous a montré que le modèle simple de lacunes ponctuelles d'oxygène était loin de rendre compte de la réalité de la structure de défaut de cet oxyde

sur l'ensemble de son domaine de non stoechiométrie. Ainsi, au regard de la nouvelle description de la non stoechiométrie dans les oxydes de ce type due aux cristallographes tels que Wadsley, Magneli ou Andersson nous avons été amenés à réexaminer le problème de la diffusion de l'oxygène dans  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Nous pensons en effet que les divergences relevées dans la littérature sur les résultats de la

diffusion de l'oxygène dans cet oxyde sont dues au fait que les auteurs de ces études avaient négligé jusqu'ici l'existence d'une série de sous oxydes de type Magnéli se partageant le domaine de la non stoechiométrie, particulièrement étendu à haute température. Ces sous oxydes se déduisent tous les uns des autres par des assemblages de blocs d'octaèdres de métal, entourés d'oxygène et séparés par des plans de cisaillement cristallographiques. C'est pourquoi nous avons pensé utile et intéressant d'entreprendre l'étude de la diffusion de l'oxygène dans  $Nb_2O_5$ , pour pouvoir proposer un modèle reliant les mécanismes de cette diffusion aux mécanismes de formation des plans de cisaillement et à l'existence de défauts étendus.

Nous avons entrepris cette étude par la méthode d'échange isotopique par réaction solide-gaz et la présente publication est relative à la mise au point de cette technique, à un certain nombre de perfectionnements apportés au montage, en particulier au banc de préparation des gaz ou mélanges gazeux ( $O_2$ -CO et  $CO_2$ ) enrichis en  $^{18}O$  et à une analyse serrée des mesures des coefficients de diffusion qui a été faite, avec l'examen détaillé des facteurs affectant la précision des résultats. Enfin, nous avons déterminé les conditions optimales du protocole opératoire avec un soin particulier dans l'analyse des teneurs isotopiques.

## I. Analyse des résultats publiés pour la variété H- $Nb_2O_5$

### 1.1. Mesures de la conductivité électrique

Nous pouvons distinguer pour cet oxyde à haute température, c'est-à-dire dans le domaine de 800 à 1300°C, deux ensembles de résultats expérimentaux relatifs à deux domaines de pression:

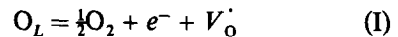
—celui des pressions allant de 1 à  $10^{-5}$  atm où l'oxyde est proche de la stoechiométrie.

—celui des basses pressions de  $10^{-10}$  à  $10^{-20}$  atm où l'oxyde présente des écarts importants à la stoechiométrie.

L'étendue de chacun des deux domaines de pression ainsi définis est tirée des travaux de Smeltzer et ses collaborateurs (6) et correspond aux domaines accessibles aux, et limités par, les techniques expérimentales à savoir de l'oxygène pur ou dilué dans de l'argon pour les pressions voisines de l'atmosphère ou des mélanges CO/ $CO_2$ . Nous verrons d'ailleurs que pour les expériences d'autodiffusion la plage accessible aux "hautes pressions" est encore quelque peu réduite par rapport à celle définie par Smeltzer.

Dans le domaine proche de la stoechiométrie, la conductivité électrique a été trouvée proportionnelle à  $(PO_2)^{-1/4}$ .

Ceci peut être expliqué à partir des équilibres suivants:



$O_L$  = ion oxygène au noeud du réseau,  
 $V'_O$  = lacune d'oxygène chargée une fois positivement.

En négligeant l'équilibre intrinsèque:

$$(np) = e^- + p^+ \quad (II)$$

et en appliquant la loi d'action de masse à l'équilibre, il vient:

$$[e^-] = [V'_O] = K_1^{1/2} (PO_2)^{-1/4} \quad (III)$$

Dans ce domaine (proche de la stoechiométrie), les résultats des mesures électriques et thermogravimétriques peuvent ainsi être expliqués de manière satisfaisante par un modèle de lacunes ponctuelles d'oxygène ionisées une fois.

Ceci a été établi expérimentalement par Chen et Jackson (7) par mesure du coefficient d'autodiffusion  $D^*$  de l'oxygène dans  $Nb_2O_5$ , ils ont trouvé que celui-ci est proportionnel à  $(PO_2)^{-1/4}$  dans le domaine de pression de 1 à  $10^{-2}$  atm.

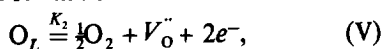
Le coefficient d'autodiffusion étant égal à:

$$D^* = D_V [V'_O]^2 \quad (IV)$$

il est proportionnel à la concentration en lacunes, donc si  $D^*$  varie comme  $(PO_2)^{-1/4}$  cela s'explique très bien à partir du modèle précédent (lacunes d'oxygène ionisées une fois positivement).

Dans le domaine des basses pressions, des résultats différents ont été publiés. Kofstad et Anderson (2) trouve la conductivité électrique  $\sigma$  proportionnelle à  $(\text{PO}_2)^{-1/6}$  pour des pressions variant de  $10^{-10}$  à  $10^{-18}$  atm.

L'interprétation qu'il en donne, repose sur l'équilibre de formation des lacunes suivant:



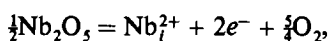
avec  $V_o''$  lacune d'oxygène chargée deux fois positivement.

En appliquant la loi d'action de masse à cet équilibre, il trouve

$$[e^-] = (2K_2)^{1/3} (\text{PO}_2)^{-1/6} \quad (\text{VI})$$

Cependant, Blumenthal *et al.* (3), par thermogravimétrie et les mesures de diffusion sous champ électrique ont établi, à la même température et pour les mêmes domaines de pression, des facteurs de proportionnalité variant de  $-\frac{1}{6}$  à  $-\frac{1}{3}$ .

Kofstad (4) a proposé alors pour interpréter la variation en  $-\frac{1}{3}$  un modèle impliquant des ions niobium chargés 2 fois positivement en position interstitielle. Les équilibres de formation des défauts s'écriraient alors:



$$[\text{Nb}_i^{2+}] \cdot [e^-]^2 = K_3 \cdot \text{Po}_2^{-5/4},$$

$$[e^-] = 2[\text{Nb}_i^{2+}],$$

$$4[\text{Nb}_i^{2+}]^3 = K_3 \cdot \text{Po}_2^{-5/4},$$

$$[\text{Nb}_i^{2+}] = (K_{3/4})^{1/3} \cdot \text{Po}_2^{-5/12},$$

d'ou:  $\frac{1}{12} = 1/2,4 \neq 1/2,5$ .

Pour justifier la différence des ses propres résultats avec ceux de Blumenthal *et al.* et Kofstad suppose que les siens étaient obtenus alors que le système n'était pas dans un état d'équilibre alors que ceux des autres auteurs devaient avoir été établis à l'équilibre.

Mais ces explications ne sont pas convaincantes. D'abord, parce qu'il n'y a pas de preuve de l'existence de  $\text{Nb}_i^{2+}$ , en particulier une étude de la variation de la densité de  $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$ , en fonction de la pression partielle d'oxygène, qui aurait pu révéler l'apparition de Niobium interstitiel, n'a pas été faite. D'autre

part, une étude de la diffusion comparée de Nb et de O, qui aurait pu donner des indications sur la mobilité des éléments dans l'oxyde, et donc de savoir au bout de combien de temps l'équilibre est atteint, n'a pas eu lieu non plus. Nous verrons que nous avons pour notre part dans l'étude de l'autodiffusion débuté nos mesures après des temps de recuit bien plus longs que ceux de Blumenthal *et al.* d'environ 3 jours. De même, Marruco (15) nous a signalé qu'il considérait un échantillon à l'équilibre après un recuit préalable d'environ 36 heures.

Nous avons remarqué que, par ailleurs, le comportement de l'oxygène diffusant dans l'oxyde de niobium était lui aussi anormal dans le domaine des basses pressions, définies précédemment.

### 1.2. Mesures du coefficient d'autodiffusion

Si on admet que la loi de variation du coefficient d'autodiffusion trouvée par Chen et Jackson près de la stoechiométrie (loi en  $(\text{PO}_2)^{-1/4}$ ) reste valable sur tout le domaine, on devrait trouver un coefficient d'autodiffusion, notablement (environ  $10^4$  fois) plus grand aux basses pressions qu'à la pression atmosphérique. Or, Sheasby et Cox (5) ont observé au contraire une très légère diminution du coefficient d'autodiffusion, en passant de 1 à  $10^{-17}$  atm.

### 1.3. Le coefficient de diffusion chimique

Par ailleurs, Sheasby *et al.* (6) ont repris l'expression de coefficient de diffusion chimique  $D$ , déduit des mesures électriques pour ce type de défaut, qui est:

$$D = \frac{1}{2}D_v,$$

En supposant  $D_v$  constant sur tout le domaine,  $D$  serait donc indépendant de la pression d'oxygène c'est-à-dire de l'écart à la stoechiométrie. Sheasby *et al.* (6) ont montré que si ceci est vrai pour le domaine de pression de 1 à  $10^{-5}$  atm oxygène, il n'en est plus de même pour les pressions inférieures à  $10^{-14}$  atm. Ils ont trouvé approximativement deux domaines:  $1-10^{-5}$  et  $10^{-10}-10^{-20}$  atm, pour

lesquels les valeurs du coefficient de diffusion chimique diffèrent considérablement ( $10^{-9}$   $\text{cm}^2/\text{sec}$  à  $10^{-17}$   $\text{atm}$ ,  $10^{-6}$   $\text{cm}^2/\text{sec}$  à 1  $\text{atm}$ .)

Un modèle simple de diffusion de l'oxygène dans  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , par lacunes ponctuelles semble

donc insuffisant pour couvrir l'ensemble du domaine de non stoechiométrie et un réexamen des modèles de défaut proposés jusqu'ici pour cet oxyde, s'impose.

Cela apparaît encore plus nécessaire si l'on

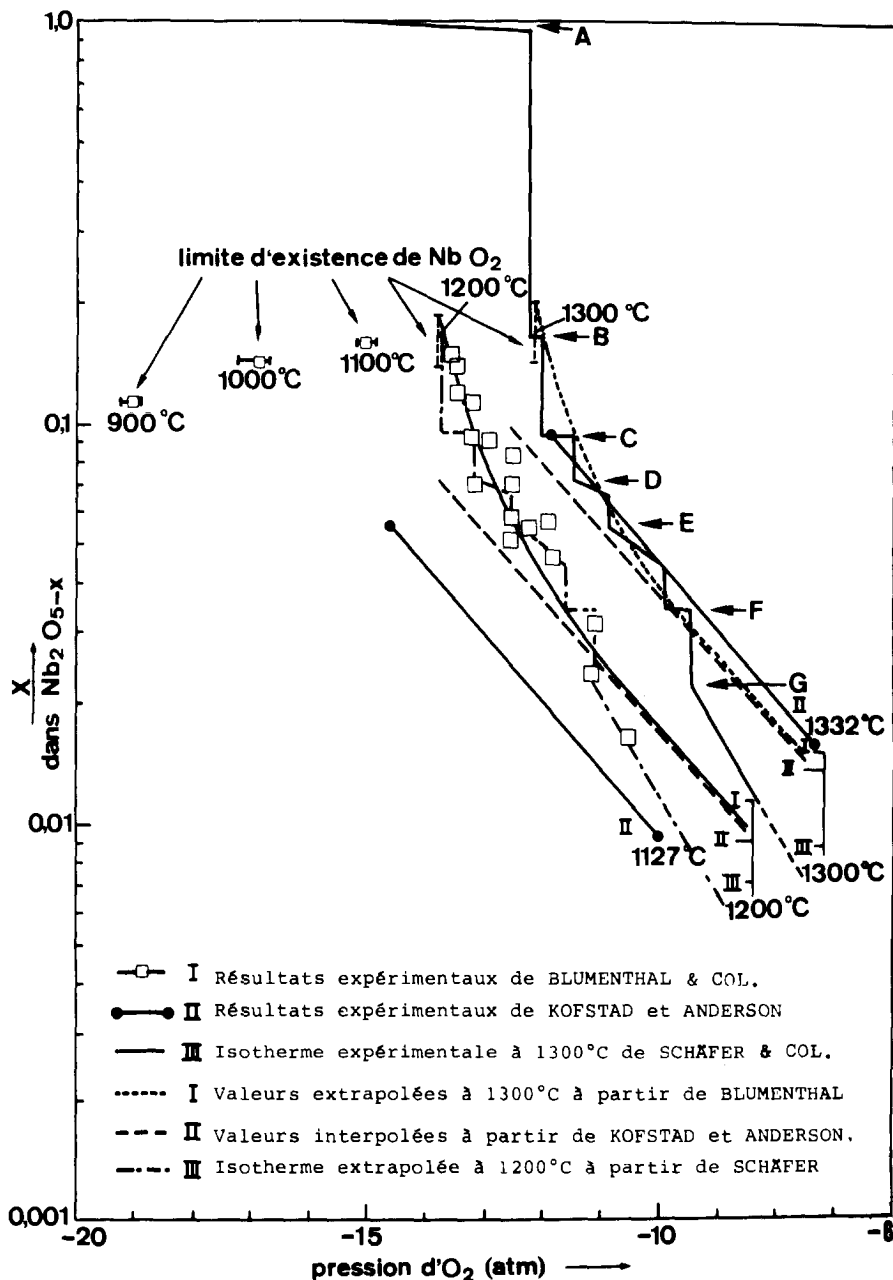


FIG. 1. Analyse des résultats bibliographiques sur l'évolution de la non-stoechiométrie de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , en fonction de la pression d'oxygène.

tient compte que le domaine envisagé dans ces études, c'est-à-dire NbO<sub>2</sub> à NbO<sub>2,5</sub> n'est plus un domaine monophasé. En particulier, Norin et Magneli (12) et Norin et ses collaborateurs (8-11) ont mis en évidence une série de sous-oxydes.

Schafer *et al.* (13) ont recensé dans le domaine de composition NbO<sub>2,00</sub> à NbO<sub>2,5</sub> six sous-oxydes, dont certains présentent des écarts à leur formule structurale et en ont donné l'isotherme de pression d'équilibre à 1300°C (Fig. 1). Streiff *et al.* (14) ont, les premiers retranscrit cette isotherme donnant la composition de l'oxyde en fonction des rapports H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub> en l'isotherme donnant l'écart à la stoechiométrie (*x* dans Nb<sub>2</sub>O<sub>5-x</sub>) en fonction de la pression d'oxygène. Cette représentation a été depuis reprise par différents auteurs dont en particulier Kofstad (16) et Kikuchi et Goto (28).

Cette isotherme montre que les deux domaines de pression

$$1-10^{-5} \text{ atm,}$$

$$10^{-10}-10^{-20} \text{ atm.}$$

peuvent être décrits respectivement comme des domaines monophasés et polyphasés.

Nous devons donc admettre que la structure de défaut de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ne peut être représentée par un simple modèle lacunaire, sauf, pour le domaine proche de la stoechiométrie où il n'existe, d'après l'isotherme de Schafer, qu'une seule phase, la phase *G*. Pour les pressions plus faibles, le domaine est polyphasé phase *F* à *A*), la diffusion de l'oxygène ne doit plus être interprétée par un loi simple en fonction de l'écart à la stoechiométrie, mais doit être étudiée en se référant aux structures de sousoxydes qui constituent le domaine polyphasé.

Qu'indiquent alors les résultats expérimentaux de Kofstad et Blumenthal dans ce domaine?

Streiff a comparé les valeurs expérimentales de la non stoechiométrie en fonction de la pression d'oxygène obtenu par Blumenthal et Kofstad en les reportant sur l'isotherme (Fig. 1) de Schafer. Il apparaît alors, très nettement,

que les courbes données par ces auteurs ne représentent que la variation moyenne des pressions d'équilibre de la série de sous-oxydes qui n'avait pas encore été prise en compte jusque là dans les études d'autodiffusion de l'oxygène dans les oxydes de niobium. Cette observation est particulièrement frappante lorsque l'on compare les points expérimentaux donnés par Blumenthal à 1200°C et l'isotherme extrapolée à 1200°C. Il est visible que les points ainsi reportés se placent plus facilement sur l'isotherme de Schafer que sur la courbe donnée par les auteurs eux-mêmes.

#### 1.4. Structure des phases du domaine Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-NbO

Ainsi donc les études de Schafer et d'autres cristallographes montrent qu'il faut réviser définitivement les idées sur la non-stoechiométrie de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et qu'il faut désormais considérer ce domaine de non-stoechiométrie comme le domaine d'existence d'une série de sous-oxydes de type Magneli (7).

Les structures et les formules structurales des sept phases existant dans le domaine NbO<sub>2</sub>-NbO<sub>2,5</sub> sont connues. Nous les avons reportées dans le tableau suivant:

TABLEAU I<sup>a</sup>

Phase	Composition	Formule structurale
<i>A</i>	NbO <sub>2,000</sub> à NbO <sub>2,024</sub>	NbO <sub>2</sub>
<i>B</i>	NbO <sub>2,417</sub>	Nb <sub>12</sub> O <sub>29</sub>
		* <i>n</i> = 7
<i>C</i>	NbO <sub>2,453</sub>	Nb <sub>22</sub> O <sub>54</sub>
<i>D</i>	NbO <sub>2,464</sub> à NbO <sub>2,467</sub>	Nb <sub>47</sub> O <sub>116</sub>
		* <i>n</i> = 8
<i>E</i>	NbO <sub>2,472</sub> à NbO <sub>2,478</sub>	Nb <sub>25</sub> O <sub>62</sub>
<i>F</i>	NbO <sub>2,483</sub>	Nb <sub>53</sub> O <sub>132</sub>
		* <i>n</i> = 9
<i>G</i>	NbO <sub>2,489</sub> à NbO <sub>2,500</sub>	Nb <sub>28</sub> O <sub>70</sub>

<sup>a</sup> Les phases marquées d'un astérisque sont les termes d'une série homologue de sous-oxydes de formule générale Nb<sub>3*n*+1</sub>O<sub>8*n*-2</sub>.

Depuis que Magnelli (7) a montré l'existence d'une série homologue de sous-oxydes dans l'oxyde de tungstène  $WO_3$ , auxquels il a pu attribuer des formules générales du type  $M_nO_{3n-2}$ , un grand nombre d'études ont été effectuées sur les oxydes d'autres métaux de transition et en particulier ceux de niobium et de titane. C'est ainsi qu'à partir des travaux de Magnelli et de Norin, déjà cités ci-avant, Gatehouse et Wadsley (17) ont pu attribuer à la série de sous-oxydes de niobium la formule générale  $Nb_{3n+1}O_{8n-2}$ . Ces séries de sous-oxydes dits de Magnelli, ont des structures à cisaillements cristallographiques telles que les a décrites Wadsley, c'est-à-dire qu'elles dérivent toutes de la structure idéale  $MO_3$ , typique de  $ReO_3$ , dans laquelle chaque atome de métal est entouré d'un octaèdre de six atomes d'oxygène. Ces octaèdres étant reliés entre eux par un sommet. Si, par contre certains de ces octaèdres partagent une arête ou une face, il est évident que la formule générale de l'oxyde devient  $MO_{3-x}$  ou même  $MO_y$ , avec  $y < 3$  (comme pour  $NbO_{2,5}$  par exemple); il y a alors création d'un plan de cisaillement cristallographique suivant le schéma donné par Wadsley (18) (Fig. 2) qui conduit à une élimination systématique d'oxygène dans le composé de base. C'est la disposition de ces différents plans de cisaillement cristallographique les uns par rapport aux autres qui détermine la structure de ces oxydes, structures dites "structures à blocs,"

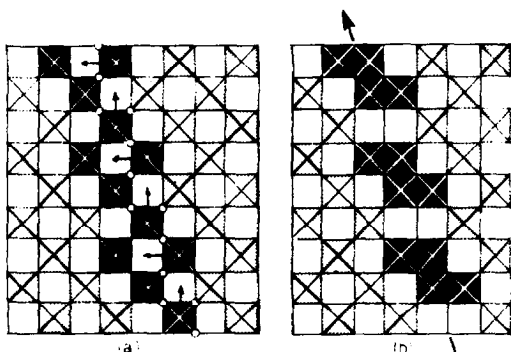


FIG. 2. Mécanisme de formation d'un plan de cisaillement cristallographique (b) à partir d'une structure  $ReO_3$  idéale (a).

suivant la nomenclature de Roth *et al.* (19). C'est-à-dire qu'elles sont construites à partir de blocs ou de colonnes d'octaèdres du type  $ReO_3$ ; en nombre infini suivant une direction et mesurant  $(m \times n)$  octaèdres ( $NbO_6$ ) en coupe. Dans ce modèle, les octaèdres partagent leurs sommets d'un bloc à l'autre, et leurs arêtes le long de la dimension infinie.

Les premiers de ces travaux avaient été faits par analyse aux rayons X et l'essentiel des caractéristiques des structures à plans de cisaillement cristallographique avait été élégamment tiré de l'étude de clichés de diffraction X ardu à interpréter. Mais depuis moins d'une décennie les progrès réalisés par les performances de la microscopie électronique à haute résolution ont fait faire un formidable bond en avant à la connaissance des structures évoquées ici en permettant, entre autres, la visualisation des plans de cisaillement cristallographique. Et c'est ainsi qu'un grand nombre d'études ont fleuri ces dernières années, dues, entr'autres aux équipes de Wadsley et ses collaborateurs (20), suivi de Alpress (21), de Van Landuyt et Amelinckx (22), Andersson (23) et Anderson *et al.* (24) et Tilley (25), et plus récemment de Iijima *et al.* (26) ainsi que de Iijima (27). Et c'est ainsi qu'a été également posé le problème de la nature des défauts dans ces structures et celui de la formation des plans de cisaillement cristallographique.

Andersson (29) a proposé que l'on appelle "défauts de Wadsley," les défauts étendus existant dans la plupart des structures des sous-oxydes de  $Nb_2O_5$ , défauts qui se présentent comme étant des domaines d'intercroissance d'un type d'une série homologue de sous-oxydes, dans une matrice d'un type voisin. Il a été fait de nombreuses études de ce type de structures d'"intergrowth" pour expliquer les écarts à la stoechiométrie de certains des sous-oxydes existants dans une des séries homologues. Il a par ailleurs été montré très récemment par Iijima *et al.* (26) que des défauts ponctuels pouvaient se superposer aux défauts de Wadsley.

Nous pensons que l'étude de l'autodiffusion de l'oxygène est un moyen particulièrement indiqué pour atteindre la nature des défauts existant dans les oxydes, et par réciprocity, l'existence des défauts étendus, de types défauts de Wadsley, ne sera pas sans influencer les processus de la diffusion de l'oxygène dans ces oxydes.

C'est pour cela que nous avons entrepris l'étude de la diffusion de l'oxygène dans les oxydes de transitions présentant des structures à plans de cisaillement cristallographique, étude que nous avons débuté en choisissant l'oxyde de niobium Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, et que nous poursuivrons dans d'autres systèmes tels que les oxydes de tungstène, de titane, etc.,

**II. Présentation de la methode**

Pour l'étude de la diffusion de l'oxygène dans l'oxyde de niobium, nous utilisons la méthode d'échange isotopique par réaction solide-gaz. Nous avons repris pour cette technique l'essentiel du montage mis au point par Maydewski et Smeltzer (30), ainsi que l'appareillage de sphéridisation de la poudre d'oxyde (31) Mais nous avons modifié quelque peu le montage de Maydewski et Smeltzer en particulier, en ce qui concerne le banc de préparation des gaz (O<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-CO) enrichis en <sup>18</sup>O. Enfin, nous avons porté toute notre attention sur la précision des résultats ainsi que sur l'analyse du rapport isotopique.

**2.1. Méthode d'échange isotopique. Originalité de la méthode**

L'échantillon d'oxyde solide est placé dans un gaz enrichi en oxygène-18.

La concentration initiale en <sup>18</sup>O dans l'oxyde est l'abondance isotopique naturelle. La teneur en <sup>18</sup>O dans la phase gazeuse lui est supérieure. Il y a donc diffusion de <sup>18</sup>O dans le solide et appauvrissement de la concentration en <sup>18</sup>O dans la phase gazeuse. Celle-ci est suivie par prélèvement et analyse d'échantillons de gaz au cours du temps.

Le coefficient de diffusion *D* est relié au gradient de concentration par la seconde loi de Fick.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C}{\partial x} \right),$$

ou encore:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

si *D* ne varie pas avec *x*; *C*: concentration de l'espèce qui diffuse; *x*: pénétration de l'espèce qui diffuse; *t*: le temps.

Les solutions de cette équation pour la diffusion dans des volumes de géométrie connue (sphères, plaques, cylindres), ont été données par Carman et Haul (32).

Pour des particules sphériques, une des solutions est:

$$\frac{Q - Q_1}{Q_2 - Q_1} = \frac{\gamma_1}{\gamma_1 + \gamma_2} e_{\text{erfc}} \frac{3\gamma_1}{\lambda} \tau^{1/2} + \frac{\gamma_2}{\gamma_1 + \gamma_2} e_{\text{erfc}} - \frac{3\gamma_2}{\lambda} \tau^{1/2}$$

avec

$$\gamma_1 = \frac{1}{2} \left\{ \left( 1 + \frac{4\lambda}{3} \right)^{1/2} + 1 \right\}, \quad \gamma_2 = \gamma_{1-1},$$

$$\tau = \frac{D \cdot t}{a^2},$$

*Q*, *Q*<sub>1</sub>, *Q*<sub>2</sub> représentent respectivement les fractions molaires de l'oxygène 18 dans l'atmosphère au temps *t*, dans l'oxyde au temps zéro (prise comme l'abondance naturelle: 0.00204), et dans l'atmosphère au temps zéro; *a* est le rayon des sphères; *λ* est le rapport de la masse totale d'oxygène dans le gaz sur celle de l'oxygène contenu dans l'oxyde solide.

Nous atteignons par cette méthode le coefficient d'autodiffusion de l'oxygène dans Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, c'est-à-dire le déplacement dans la matrice du réseau des atomes d'oxygène sous l'effet de l'agitation thermique. Contrairement aux mesures électriques, cette méthode permet d'atteindre directement le coefficient d'auto-diffusion.

## 2.2. Préparation de microsphères d'oxyde

Nous avons vu, que la résolution mathématique de la loi de Fick, imposait d'étudier la diffusion dans des particules solides d'oxyde de forme géométrique définie.

Nous avons retenu la forme sphérique pour la présente étude, en travaillant sur des microsphères calibrées, préparées par passage de la poudre d'oxyde dans un arc électrique.

Le matériau de départ est du niobium, fourni par M.A.P.R.E.N.S.A.R.L., de pureté supérieure à 99.85%, à partir duquel  $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$  est préparé par oxydation du métal à 950°C pendant 48 heures.

L'oxyde pulvérulent passant dans un arc électrique fond, et par tension superficielle, le liquide prend la forme d'une sphère qui se refroidit pendant sa chute et se solidifie (Fig. 3).

Les conditions d'utilisation du four à arc électrique sont les suivantes:

$$U = 30 \text{ v}, \quad I \approx 20 \text{ A.}$$

Ecartement des électrodes, environ 1 cm; fusion sous courant de gaz inerte, (He) avec un débit de 0.5 à 1 litre/mn.

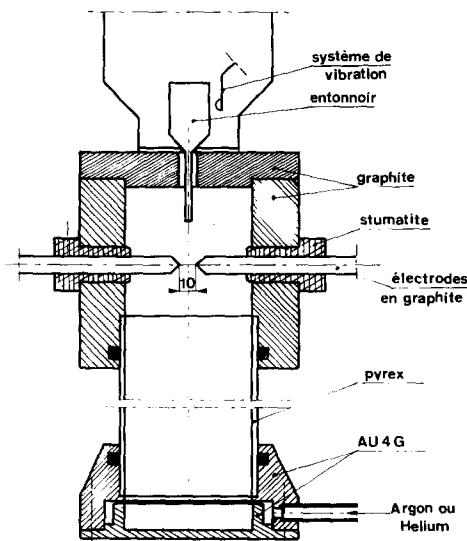


FIG. 3. Four à arc utilisé pour la sphéridisation de la poudre d'oxyde.

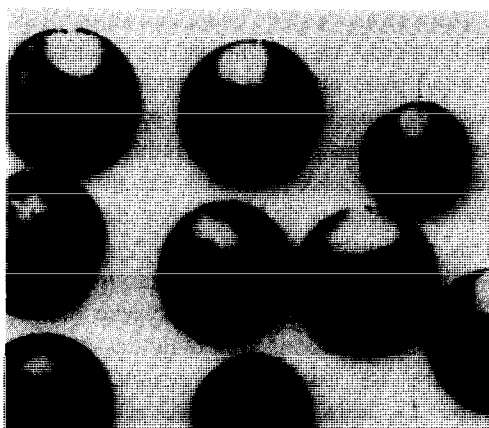


FIG. 4. Sphères d'oxyde, non recuites, entières, préparées sous hélium 160–200  $\mu\text{m}$ .  $G \times 104$ .

La poudre recueillie après passage dans l'arc est tamisée puis triée par roulement sur une feuille de bristol afin de séparer les sphères des particules non-sphériques (Fig. 4). Si le rendement de la sphéridisation est faible et variable (de l'ordre de 10% de la poudre transformée), celui du tri est bien meilleur puisqu'un examen au microscope montre que les échantillons triés contiennent plus de 95% de sphères.

Les sphères obtenues sont, pour la plupart, noires, ce qui indique que l'oxyde a subi une légère réduction lors du passage dans l'arc, cela est confirmé par une étude radiocristallographique qui a montré que dans les sphères, l'oxyde  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  est nettement nonstoechiométrique.

Un examen métallographique a montré que les sphères préparées sous hélium sont bien sphériques et exemptes de pores ou de fissures, (Figs. 4 et 5) alors que celles préparées sous argon sont parfois creuses et très souvent fissurées (Fig. 6). Les taches noires présentes sur la photo des sphères préparées sous hélium, sont dues à l'arrachement de parties des sphères au cours du polissage, l'oxyde étant très friable (Fig. 5).

La sphère d'oxyde liquide se formant entre les électrodes puis se solidifiant pendant sa chute, il est évident que les fissures apparaissent au cours de ce refroidissement et que le



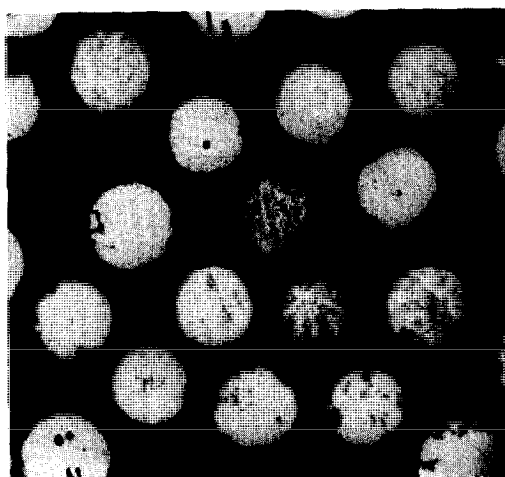


FIG. 5. Sphères d'oxyde, non recuites, coupées, préparées sous hélium 160–200  $\mu\text{m}$ .  $G \times 60$ .

gradient de température joue un rôle important. Dans le cas de l'argon, gaz à faible conductivité thermique, la température varie très brutalement de la température de l'arc, (environ 2500°C) à quelques centaines de degrés, et ce fort gradient de température provoque les fissures observées. L'hélium, par contre, a une meilleure conductivité thermique, le gradient de température est donc plus faible: la solidification est plus lente et plus homogène. Certaines sphères sectionnées, présentent deux phases à cause d'une réduction jusqu'à  $\text{NbO}_2$  (Fig. 7).

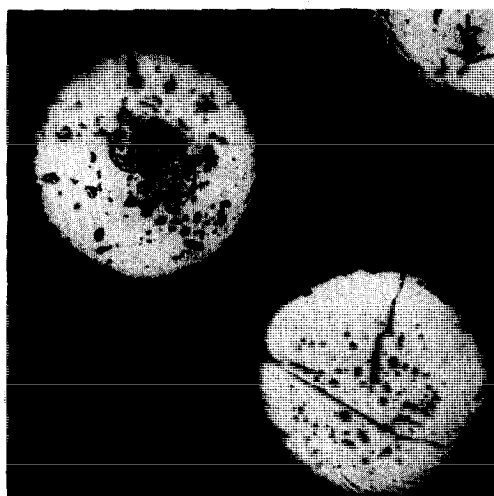


FIG. 6. Sphères d'oxyde, non recuites, coupées, préparées sous argon 160–200  $\mu\text{m}$ .  $G \times 148$ .

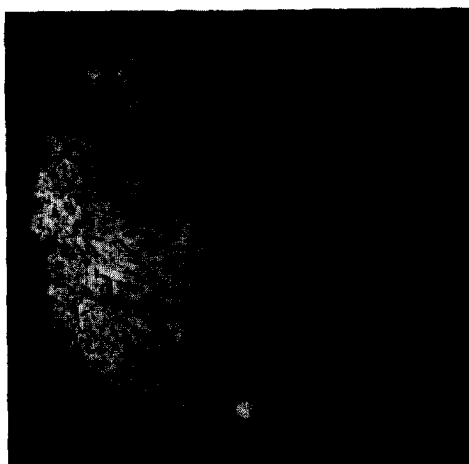


FIG. 7. Sphère non recuite, coupée, préparée sous hélium 160–200  $\mu\text{m}$ .  $G \times 320$ . On distingue très nettement sur cette photo la structure aciculaire biphasée de cette sphère qui a été partiellement réduite jusqu'à  $\text{NbO}_2$ .

### 2.3. Dispositif expérimental

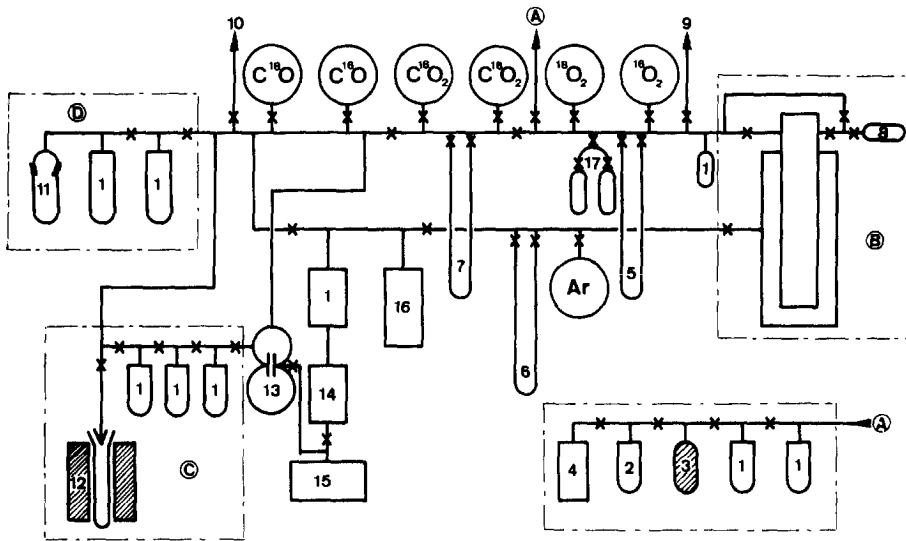
Le montage (Fig. 8) comprend essentiellement deux parties:

(a) *La chambre de réaction* (Figs. 8B et 9). Elle est constituée d'un tube de platine soudé à une pièce en pyrex par l'intermédiaire d'un joint en Kovar. Un système de treuil, équipé d'une chaînette en platine permet de descendre un creuset (platine) rempli de billes de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , au fond de la chambre.

Le tube en pyrex est équipé d'un rodage permettant le prélèvement des prises d'échantillons gazeux au cours du temps. Le four enveloppant la chambre est un élément Kantal (REHB- réglé électroniquement en tout ou peu, la température est ainsi régulée à  $\pm 2$  à 1000°C.

La chambre de réaction en platine est entourée d'une double paroi en mullite; le vide peut ainsi être fait simultanément dans la chambre et dans l'enveloppe, sans qu'il y ait écrasement par la pression extérieure de la mince feuille de platine.

(b) *L'ensemble de préparation des mélanges gazeux* (Figs. 8A–D). Les gaz nécessaires à une étude des coefficients d'auto-diffusion de l'oxygène dans les phases  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , sont les suivants:



### DISPOSITIF EXPERIMENTAL

FIG. 8. Représentation schématique du dispositif expérimental. x, Robinets à vide; (A), ensemble de préparation de  $^{18}\text{O}_2$ ; (B), détails de la chambre de réaction; (C), ensemble de préparation de CO; (D), ensemble de préparation de  $\text{C}^{18}\text{O}_2$ . (1) Piège à azote liquide; (2) piège carbo glace-acétone; (3) oxyde cuivrique chauffé à  $200^\circ\text{C}$ ; (4) cellule d'électrolyse de  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ ; (5) manomètre; (6) manomètre; (7) manomètre; (8) prise d'échantillon; (9) robinet d'admission de  $^{16}\text{O}_2$ ; (10) robinet d'admission de  $\text{C}^{16}\text{O}_2$ ; (11) cellule d'échange; (12) four (température  $1.000^\circ\text{C}$ ); (13) pompe Toeppler; (14) pompe à diffusion; (15) pompe à palette; (16) jauge de MacLeod; (17) prise d'échantillons témoins.

—Pour des pressions partielles d'oxygène de 1 à  $10^{-2}$  atm: de l'oxygène à teneur isotopique naturelle et de l'oxygène enrichi en  $^{18}\text{O}$ .

—Pour des pressions partielles d'oxygène inférieures: des mélanges CO-CO<sub>2</sub> (à teneur naturelle en isotope 18 de l'oxygène), et des mélanges d'oxyde de carbone et de gaz carbonique enrichis en  $^{18}\text{O}$ .

L'oxygène enrichi en isotope 18 est obtenu par électrolyse d'eau enrichie (partie A du montage).

Le gaz carbonique enrichi en oxygène 18 est préparé par réaction d'échange du gaz avec de l'eau enrichie (partie C du montage). Le monoxyde de carbone enrichi, provient de la réaction à haute température du gaz carbonique préparé comme précédemment sur du charbon actif granulé (partie D du montage).

Les parties plus détaillées du montage correspondant à ces deux fonctions, pré-

paration de  $\text{O}_2$  enrichi et de CO et CO<sub>2</sub> enrichis en  $^{18}\text{O}$ , ainsi que le protocole opératoire de ces opérations seront décrits dans les publications concernant les études faites avec respectivement l'oxygène et les mélanges CO/CO<sub>2</sub>.

### III. Mesure des coefficients d'autodiffusion. Précision des résultats

#### 3.1. Mesure des teneurs isotopiques

Les échantillons de gaz prélevés au cours du temps de volume égal à  $1.6\text{ cm}^3$ , ont été analysés au Centre d'Etudes Nucléaires de Cadarache, service de radioagronomie.

Le spectromètre de masse utilisé est un appareil Atlas CH<sub>4</sub>; les conditions d'utilisation sont les suivantes:

Système d'introduction en régime moléculaire,

Tension d'accélération des ions: 3000 V,

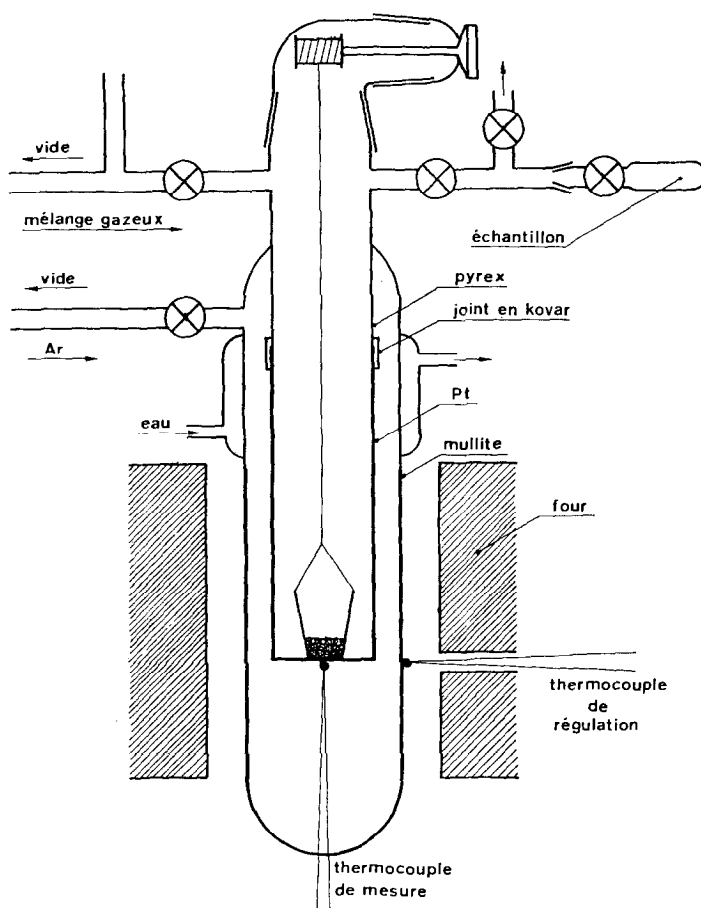


FIG. 9. Chambre de réaction.

Energie des électrons: 70 eV,  
 Filament en rhénium,  
 Température de la source réglée à 250°C,  
 Système de collection par cage de Faraday.

La mesure de l'intensité des pics de masse était effectuée par voie analogique sur analyseur Leeds et Northroops. Un système de numérisation de cette intensité, couplé à une imprimante (Olympia), permet d'obtenir la valeur des pics en volt.

La teneur isotopique ( $^{18}t$ ) qui, en toute rigueur, est égale à:

$$\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O} + ^{17}\text{O} + ^{18}\text{O}}$$

peut être confondue avec:

$$\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O} + ^{18}\text{O}}$$

l'isotope 17 n'étant présent qu'en proportion négligeable devant les 16 et 18.

Dans le domaine des pressions partielles d'oxygène de 1 à  $10^{-2}$  atm, le gaz utilisé est de l'oxygène pur enrichi; s'il est en équilibre isotopique, la teneur ( $^{18}t$ ) est d'après Thibault (33)

$$^{18}t \sim \frac{h_{34}/h_{32}}{(2 + h_{34}/h_{32})}$$

$h_x$  étant la teneur du pic X (ou valeur de la tension en volt) correspondant à l'espèce isotopique X.

Espèce 34:  $^{16}\text{O}-^{18}\text{O}$ , espèce 32:  $^{16}\text{O}-^{16}\text{O}$

Pour l'étude de la diffusion dans le domaine des basses pressions, nous utilisons des mélanges  $\text{CO}-\text{CO}_2$  enrichis en  $^{18}\text{O}$ . Pour des gaz en équilibre isotopique, la teneur  $^{18}\text{f}$  peut être calculée (Thibault):

—soit à partir du monoxyde de carbone, elle est dans ce cas:

$$^{18}\text{f} \sim \frac{h_{30}/h_{28}}{(1 + h_{30}/h_{28})}$$

Espèce 30:  $^{12}\text{C}-^{18}\text{O}$ , espèce 28:  $^{12}\text{C}-^{16}\text{O}$

—soit à partir du gaz carbonique:

$$^{18}\text{f} \sim \frac{h_{46}/h_{44}}{(2 + h_{46}/h_{44})}$$

Espèce 46:  $^{12}\text{C}-^{18}\text{O}-^{16}\text{O}$ , espèce 44:  $^{12}\text{C}-^{16}\text{O}-^{16}\text{O}$

La teneur isotopique était déterminée sur un minimum de cinq balayages successifs; la valeur retenue étant la moyenne; la reproductibilité est meilleure que 1% en valeur relative, comme le confirme le tableau ci-dessous:

Balayages	1	2	3	4	5
Teneur isotropique	0.02945	0.02940	0.02935	0.02934	0.02928
Moyenne	0.02936				
Ecart type	0.00006				

Dans le cas de petites pollutions (entrée d'air dans l'échantillon) détectées par l'importance du pic 28 ( $\text{N}_2$ ) ou du pic 40 ( $\text{Ar}$ ), il est possible de s'en affranchir en effectuant une correction. Il suffit de soustraire aux pics concernés les valeurs correspondant à la contribution de l'air.

### 3.2. Précision des résultats

Il nous a semblé utile d'indiquer quels sont les différents facteurs qui influent sur la précision des mesures du coefficient d'autodiffusion, leur importance relative, l'attention à apporter aux expériences.

—Pression du gaz. Volume de la chambre de réaction ( $V$  chambre).

Il est important de connaître avec précision ces deux paramètres. Le traitement mathématique exige, en effet, de connaître  $ng$ : nombre de moles d'oxygène dans la phase gazeuse.

Pour cela nous employons la formule des gaz parfaits:

$$P \cdot V \text{ chambre} = ng \cdot R \cdot T$$

Le problème est de mesurer  $PV$  chambre et  $T$ . Le volume de la chambre,  $V$  chambre, est de  $176 \pm 1 \text{ cm}^3$ , il est connu avec une bonne précision. Il nous faut aussi connaître la pression  $P$  régnant dans la chambre à la température  $T$ . Nous ne pouvons pas nous servir de  $PIT$  (pression dans la chambre à la température de l'expérience) dans la mesure où la température reste dans ce cas indéterminée à cause du gradient de température. Le plus simple en définitive est, à partir de  $PIT$ , d'évaluer  $PIRT$  (pression initiale dans la chambre à la température ambiante,  $T_{\text{amb}}$ ). Il

est évident que pour cela, nous n'avons pas pu refroidir à chaque fois le four à la température ambiante (les réfractaires supporteraient mal ce traitement thermique).

Nous avons étalonné la chambre de réaction avec une seringue de Toepler.

La formule précédente devient maintenant:

$$PIRT \cdot V \text{ chambre} = ng \cdot R \cdot T_{\text{amb}}$$

Voici à titre d'exemple, la précision des mesures obtenues sur  $PIT$  et  $PIRT$ , et les erreurs qui en découlent sur le coefficient d'autodiffusion à  $1100^\circ\text{C}$ .

PO <sub>2</sub> (mm Hg)	PIT (mm Hg)	PIRT (mm Hg)	D* (cm <sup>2</sup> /sec)
60 ± 1	60 ± 1	41.5 ± 2	3.2 ± 0.8 × 10 <sup>-10</sup>
91.5 ± 1	91.5 ± 1	62.5 ± 3	2.6 ± 0.5 × 10 <sup>-10</sup>
138 ± 1	138 ± 1	93 ± 3.5	3 ± 0.4 × 10 <sup>-10</sup>

On voit ainsi que l'imprécision sur PIRT entraîne une erreur variable mais toujours importante sur D, c'est d'ailleurs *le paramètre dont l'incertitude engendre l'erreur la plus importante sur le coefficient d'autodiffusion*; c'est pour cette raison que nous avons cherché à obtenir PIRT avec le maximum de précision.

—Analyse au spectromètre de masse.

Ce point a été discuté précédemment, avec une erreur inférieure à 1%, en valeur relative sur les teneurs isotopiques, l'erreur sur le coefficient d'autodiffusion est variable car elle dépend des autres paramètres mais est, dans tous les cas, négligeable.

—Poids, taille des sphères.

Le poids des sphères utilisées dans les expériences, variait de 200 à 400 mg, il était déterminé au milligramme près; l'erreur relative était donc au maximum de 1/200, ce qui entraînait une erreur négligeable sur le coefficient d'autodiffusion.

Dans la résolution mathématique, nous obtenons:

$$\tau^{1/2} = \left( \frac{D \cdot t}{a^2} \right)^{1/2},$$

ou  $D$  étant le coefficient d'autodiffusion,  $t$  le temps,  $a$  le rayon des sphères utilisées.

On voit que  $D$  est proportionnel au carré du rayon  $a$ ; donc une erreur relative sur le rayon entraîne une erreur 2 fois plus grande sur  $D$ .

Les billes sont séparées entre deux tamis, la valeur retenue pour le diamètre des sphères, étant la moyenne de la taille des mailles.

Lorsque les billes sont triées entre deux tamis de mailles respectives, 160 et 200  $\mu\text{m}$ , l'écart type correspondant à la distribution des sphères selon leur diamètre peut être déterminé. Le calcul a été effectué plusieurs fois sur

des lots de 100 billes. L'écart type trouvé était de l'ordre de 12  $\mu\text{m}$  pour le diamètre, donc 6  $\mu\text{m}$  pour le rayon.

En définitive, si on prend pour  $\Delta a$  la valeur de l'écart type, il vient:

$$\frac{\Delta a}{a} \simeq 0.066 \quad \text{donc} \quad \frac{\Delta D}{D} \simeq 0.13.$$

Cette cause d'erreur est, certes importante, main, bien que n'étant pas négligeable, reste en général inférieure à la première erreur, celle due à l'imprécision sur la mesure des pressions.

—Echange avec la chambre de réaction.

Enfin une dernière cause d'erreur que nous avons contrôlée, est, la possibilité d'un échange de l'oxygène enrichi avec un oxyde qui se formerait par oxydation du joint en Kovar tout au long des expériences, bien que celui-ci soit refroidi par une jaquette à circulation d'eau. Pour cela, nous avons fait une expérience "à blanc", c'est-à-dire en suivant la teneur isotopique de l'oxygène enrichi en <sup>18</sup>O chauffé dans la chambre de réaction en l'absence de sphères d'oxyde de niobium, et ceci après plusieurs mois d'utilisation de celle-ci.

Nous avons constaté que ce rapport restait constant pendant le temps d'une expérience normale de diffusion.

## Conclusion

Nous avons envisagé d'étudier la diffusion de l'oxygène dans l'oxyde de niobium Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> par la méthode d'échange isotopique solide-gaz. Le présent travail a été consacré à l'analyse bibliographique du sujet, et à la mise au point du dispositif expérimental ce qui nécessitait, notamment, la réalisation de microsphères d'oxyde, bien calibrées et exemptes de fissures, ainsi que la maîtrise des paramètres influant sur la qualité des résultats expérimentaux.

## Remerciements

Nous remercions Monsieur le Professeur W. W. Smeltzer, qui a initié cette étude, et qui nous a permis d'utiliser le schéma de son montage expérimental pour l'application de la méthode d'échange isotopique à l'étude de l'autodiffusion de l'oxygène dans les oxydes de transition. Qu'il trouve ici en retour la description des améliorations que nous avons effectuées sur notre propre montage, ainsi qu'une analyse serrée des performances et des résultats que l'on peut espérer d'un tel montage.

## Références bibliographiques

1. W. K. CHEN ET R. A. JACKSON, *J. Chem. Phys.* **47**, 1144 (1967).
2. P. KOFSTAD ET R. J. ANDERSON, *J. Phys. Chem. Solids* **21**, 280 (1961).
3. R. N. BLUMENTHAL, J. B. MOSER, ET D. H. WHITMORE, *J. Amer. Ceram. Soc.* **48**, 617 (1965).
4. P. KOFSTAD, *J. Less-Common Metals* **14**, 153 (1968).
5. J. S. SHEASBY ET B. COX, *J. Less-Common Metals* **15**, 129 (1968).
6. J. S. SHEASBY, W. W. SMELTZER, ET A. E. JENKINS, *J. Electrochem. Soc.* **115**, 338 (1968).
7. A. MAGNELI, *Ark. Kemi* **1**, 513 (1950).
8. R. NORIN, *Acta. Chem. Scand.* **17**, 1391 (1963).
9. R. NORIN, M. CARLSSON, ET B. ELGQUIST, *Acta Chem. Scand.* **20**, 2892 (1966).
10. R. GRUEHN ET R. NORIN, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **367**, 209 (1968).
11. R. GRUEHN ET R. NORIN, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **355**, 176 (1967).
12. R. NORIN ET A. MAGNELI, *Naturwissenschaften* **47**, 354 (1960).
13. H. SCHAFFER, R. GRUEHN, ET F. SCHULTE, *Angew. Chem.* **78**, 28 (1968).
14. R. STREIFF, D. J. POULTON, ET W. W. SMELTZER, *Oxid. Met.* **3**, 33 (1971).
15. J. F. MARRUCO, *J. Solid State Chem.* **10**, 211 (1974); et communication personnelle.
16. P. KOFSTAD, dans "Nonstoichiometry, Diffusion, and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides," pp. 182-193, Wiley, New York, (1972).
17. B. M. GATEHOUSE ET A. D. WADSLEY, *Acta Crystallogr.* **17**, 1545 (1964).
18. A. D. WADSLEY, dans "Nonstoichiometric Compounds" (L. Mandelcorn, Ed.), p. 111, Academic Press, New York (1964).
19. R. S. ROTH, A. D. WADSLEY, ET S. ANDERSSON, *Acta Crystallogr.* **18**, 643 (1965).
20. J. G. ALLPRESS, J. V. SANDERS, ET A. D. WADSLEY, *Phys. Status Solidi* **25**, 541 (1968).
21. J. G. ALLPRESS, *J. Solid State Chem.* **2**, 78 (1970).
22. J. VAN LANDUYT ET S. AMELINCKX, *Mater. Res. Bull.* **5**, 267 (1970).
23. S. ANDERSSON, *Z. Anorg. Chem.* **351**, 106 (1967).
24. J. S. ANDERSON, J. M. BROWNE, ET J. L. HUTCHINSON, *J. Solid State Chem.* **5**, 419 (1972).
25. R. J. D. TILLEY, *Mater. Res. Bull.* **5**, 813 (1970).
26. S. IJIMA, S. KIMURA, ET M. GOTO, *Acta Crystallogr. A* **30**, 251 (1974).
27. S. IJIMA, *J. Solid State Chem.* **14**, 52 (1975).
28. T. KIKUCHI ET M. GOTO, *J. Solid State Chem.* **16**, 363 (1976).
29. S. ANDERSSON, Avant-Propos de "The Chemistry of Extended Defects in Non-Metallic Solids" (Leroy Eyring et Michael O'Keeffe, Eds.), North-Holland, Amsterdam (1970).
30. A. MAYDEWSKI ET W. W. SMELTZER, *Mater. Res. Bull.* **3**, 369 (1968).
31. A. MAYDEWSKI ET W. W. SMELTZER, *Mater. Res. Bull.* **2**, 427 (1967).
32. P. C. CARMAN ET R. A. W. HAUL, *Proc. Roy. Soc. A* **222**, 109 (1954).
33. P. THIBAUT, dans "Compte rendu d'un colloque international sur les isotopes de l'oxygène, Cadarache 4-9 septembre 1972," p. 51.