

Diffusion de l'oxygène dans les oxydes de transition. II. Autodiffusion de l'oxygène dans $\text{Nb}_{28}\text{O}_{70-x}$, sous oxyde le plus proche de la stoechiométrie de Nb_2O_5

YVAN MASSIANI, JEAN-PIERRE CROUSIER, ET ROLAND STREIFF

Laboratoire de Chimie des Matériaux, Equipe de Chimie Métallurgique, Université de Provence, Centre Saint-Charles, Pl. Victor Hugo, 13331 Marseille Cedex 3, France

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

To take advantage of a new approach to nonstoichiometry in the oxide Nb_2O_5 , for which there are several phases in the region of nonstoichiometry showing crystallographic shear structures, a study of oxygen self-diffusion by isotopic solid-gas exchange reaction has been undertaken. The self-diffusion coefficient of oxygen in Nb_2O_5 has been measured in the range 900–1200°C for partial pressures of oxygen varying from 0.3 to 3.3×10^{-2} atmosphere, a region corresponding to existence of the single-phase suboxide $\text{Nb}_{28}\text{O}_{70}$, the closest to Nb_2O_5 stoichiometry. Results obtained at 1046, 1100, and 1200°C show that D follows a $\text{Po}_2^{-1/4}$ dependence in the composition range close to stoichiometry and can be interpreted as arising from singly ionized oxygen vacancies.

Pour tenir compte de l'approche nouvelle de la non-stoechiométrie de l'oxyde Nb_2O_5 , pour lequel il existe plusieurs phases dans le domaine de non-stoechiométrie présentant des structures à plan de cisaillement cristallographique, une étude de l'autodiffusion de l'oxygène par réaction d'échange isotopique solide-gaz a été entreprise. Le coefficient d'autodiffusion de l'oxygène dans Nb_2O_5 a été mesuré dans le domaine de température 900–1200°C et pour des pressions partielles d'oxygène variant de 0.3 à 3.3×10^{-2} atmosphère, domaine correspondant au domaine monophasé d'existence du sous oxyde $\text{Nb}_{28}\text{O}_{70}$ le plus proche de la stoechiométrie de Nb_2O_5 . Les résultats obtenus à 1046, 1100 et 1200°C montrent que D suit une loi en $(\text{Po}_2)^{-1/4}$ dans le domaine de composition proche de la stoechiométrie, résultats qui peuvent être interprétés comme résultant de l'existence de lacunes ponctuelles d'oxygène ionisées une fois.

Introduction

Dans le premier d'une série d'articles consacrés à l'étude de la diffusion de l'oxygène dans les oxydes de métaux de transition (1a) nous avons décrit les graves incertitudes qui pèsent sur la connaissance de la diffusion de l'oxygène dans le pentoxyde de niobium ($\text{H-Nb}_2\text{O}_3$). Nous avons à ce sujet proposé qu'une étude soit entreprise au niveau de la description de la stoechiométrie de cet oxyde. Un examen approfondi des travaux publiés sur

cette question nous a révélé qu'il fallait vraisemblablement tenir compte de l'existence d'une série de sous-oxydes qui d'après Schafer *et al.* (3) se partagent le domaine de la non stoechiométrie de cet oxyde.

Ceci nous a amené, avec Streiff *et al.* (1b) à définir deux domaines de pressions auxquels correspondent deux domaines de composition et de structures différentes:

(1) un domaine monophasé, proche de la stoechiométrie correspondant aux pressions de 1 à 10^{-5} atm,

(2) un domaine polyphasé éloigné de la stoechiométrie qui correspond aux pressions plus basses de 10^{-10} à 10^{-20} atm.

Nous avons donc entrepris l'étude expérimentale, par la méthode d'échange isotopique solide-gaz décrite précédemment (1a), de la diffusion de l'oxygène dans l'oxyde de niobium dans le domaine proche de la stoechiométrie, c'est-à-dire aux pressions proches de la pression atmosphérique. Ce domaine nous est apparu comme celui pour lequel se posait le moins de controverses quant au type de non stoechiométrie, ce serait en effet dans ces conditions un oxyde à défauts ponctuels de lacunes d'oxygène chargées. La seule ambiguïté restant à lever est celle de la charge portée par ces lacunes, les deux possibilités, c'est-à-dire, lacunes chargées une fois positivement pour lesquelles les grandeurs liées au degré de non stoechiométrie suivent une loi en $P_{O_2}^{-1/4}$ avec la pression d'oxygène, ou bien, lacunes chargées deux fois et suivant une loi en $P_{O_2}^{-1/6}$ avec la pression, ayant été citées dans la littérature par Chen et Jackson (4) par Kikuchi et Goto (14) pour la première possibilité, et par Kofstad et Anderson (5) pour la seconde.

Nous nous sommes limités, pour cette première partie de l'étude de la diffusion de l'oxygène dans Nb_2O_5 , aux pressions comprises entre 1 et 10^{-2} atm, dans le domaine de températures s'étendant de 900 à 1200°C.

Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est celui décrit dans l'article précédent (1a) fonctionnant dans les conditions de pressions retenues pour la présente série d'expériences c'est-à-dire entre 10^{-2} et 1 atm. Pour travailler à ces pressions il suffit d'opérer avec de l'oxygène en pression partielle. Le domaine d'investigation ainsi permis est limité vers les basses pressions par la précision espérée de la lecture d'un manomètre à mercure, c'est-à-dire aux environs de 10 à 1 mm près. Pour descendre plus bas il faudrait utiliser de l'oxygène dilué dans de

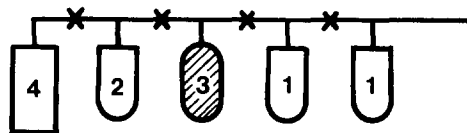


FIG. 1. Schéma du banc à électrolyse. (1) Piège à azote liquide. (2) Piège carbo glace - acétone. (3) Oxyde cuivrique chauffé à 200°C. (4) Cellule d'électrolyse.

l'argon. C'est ainsi qu'on fait Sheasby *et al.* (6). Mais il faut dans ce cas mesurer la pression partielle d'oxygène dans l'argon et une des seules méthodes est de se servir d'une pile solide avec comme électrolyte de la zircone stabilisée, montée dans la chambre de réaction. Ce qui nous est interdit, car il y aurait dans ce cas une réaction échange parasite de l'oxygène ^{18}O avec l'électrolyte. Ceci n'était pas gênant dans le cas des études précitées (6), puisque dans celles-ci c'est la conductivité électrique qui est le paramètre suivi pour déterminer le coefficient de diffusion.

Nous avons donc couvert le domaine des pressions proches de l'atmosphère en utilisant de l'oxygène pur à teneur isotopique naturelle enrichi en isotope ^{18}O . Cet oxygène est fabriqué par électrolyse d'eau enrichie en isotope 18 à environ 4%.

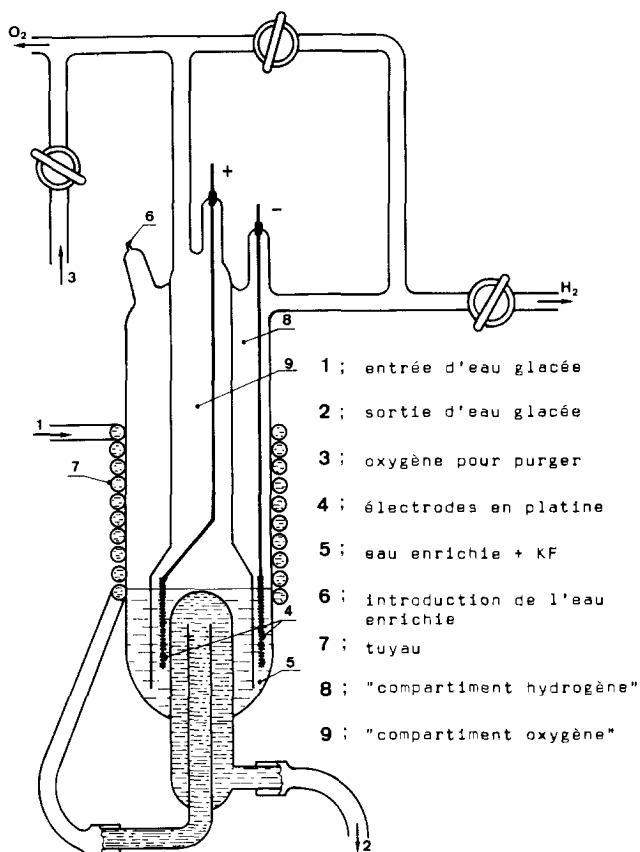
Le banc d'électrolyse est décrit ci-après ainsi que les conditions de l'électrolyse (Fig. 1).

L'eau enrichie est fournie par Yedar et D cie Ltd. et possède la composition isotopique suivante:

^{17}O , 0.424 at.%; ^{18}O , 12.164 at.%.

Elle est diluée trois fois environ avec de l'eau distillée. Pour obtenir un gaz enrichi de bonne pureté, l'électrolyse doit être effectuée avec soin. La cellule d'électrolyse est remplie avec une solution d'eau enrichie et de fluorure de potassium qui sert d'électrolyte; la concentration pondérale de KF étant 0.15.

L'ensemble de préparation de l'oxygène enrichi est d'abord purgé plusieurs fois avec de l'oxygène N 48 de l'Air Liquide, les comparti-



CELLULE D'ELECTROLYSE

FIG. 2. La cellule d'électrolyse.

ments anodique et cathodique de la cellule d'électrolyse sont ensuite isolés (Fig. 2).

L'électrolyse s'effectue avec un courant de 2 A, établi progressivement à cette valeur; environ 400 cm³ d'oxygène sont alors produits par heure. Tous les quarts d'heure, l'oxygène est transféré à travers l'ensemble de purification dans le "ballon ¹⁸O", tandis que l'hydrogène est éliminé par pompage.

Le "compartiment hydrogène" a un volume double du "compartiment oxygène", ainsi au cours de l'électrolyse nous n'avons pas de différence de pression entre les deux compartiments, donc pas de dénivellation de l'eau. L'électrolyse s'effectue alors de façon contrôlée et régulière.

La forte intensité du courant d'électrolyse (2 A) nous impose de refroidir la cellule avec une circulation d'eau glacée pour éviter une vaporisation trop importante de l'eau enrichie. L'oxygène enrichi passe d'abord dans un piège carbo glace-acétone qui retient la vapeur d'eau enrichie entraînée; ensuite, l'oxygène traverse un récipient chauffé à 200°C rempli d'oxyde cuivrique finement divisé, l'hydrogène éventuellement présent à l'état de traces y est éliminé en réagissant sur CuO pour former de l'eau qui est piégée à l'azote liquide.

Enfin, par distillation de piège à piège (azote liquide-carbo glace) on fait passer l'oxygène enrichi, en retenant l'eau provenant de l'oxydation de l'hydrogène, dans le ballon de

stockage de ^{18}O . Les analyses effectuées au spectromètre de masse confirment sa grande pureté, en particulier, il est exempt d'hydrogène, de vapeur d'eau et d'azote, les pics de masse relatifs à ces constituants n'étant visibles qu'à des sensibilités au moins 1000 fois supérieures à celle utilisée pour l'oxygène.

Protocole opératoire

Le four étant réglé à la température de l'expérience, nous effectuons d'abord le recuit des billes en atmosphère d'oxygène non enrichi. Cette opération a pour but de mettre en équilibre thermodynamique les billes d'oxyde de niobium (Nb_2O_5-x) avec la pression partielle d'oxygène de la phase gazeuse.

Pour cela, 200 à 400 mg de billes sont placées dans le creuset en platine, dégazées sous un vide dynamique de 10^{-4} Torr, puis portées sous oxygène à la pression partielle désirée, soit PIT. Pendant le recuit, les sphères s'oxydant pour passer d'un oxyde nettement nonstoechiométrique à un oxyde voisin de la stoechiométrie, des tensions γ apparaissent pouvant provoquer leur fissuration. Pour éviter leur détérioration, le creuset est descendu très lentement dans le four (en 6 hr environ) en suivant le gradient de température du four. Les photos des sphères après recuit montrent que dans ces conditions, celles-ci restent exemptes de fissures (Fig. 3). Le recuit est prolongé

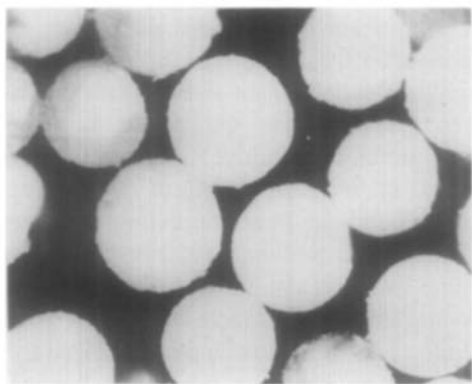


FIG. 3. Sphères d'oxyde, entières recuites à 0.18 atm et 1050°C préparées sous hélium $160\text{--}200\ \mu\text{m}$ ($\times 90$).

pendant 4 jours, puis le creuset est remonté à la température ambiante, le vide est fait dans la chambre, enfin de l'oxygène enrichi à 4% est introduit à la même pression partielle PIT que celle sous laquelle a été effectué le recuit.

Les échantillons témoins du mélange gazeux sont prélevés. Le creuset est descendu, lorsqu'il touche le fond de la chambre, l'échantillon zéro est prélevé. Au cours d'une expérience, dix autres échantillons sont prélevés pour l'analyse au spectromètre de masse.

Resultats experimentaux

La solution de la seconde équation de Fick pour la diffusion à partir d'un volume constant et fini de gaz dans un volume de forme géométrique connue a été donnée par Carman et Haul (7). Pour la diffusion dans une sphère et en supposant une réaction interfaciale rapide, la solution est la suivante:

$$1 - \frac{W}{W_\infty} = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\lambda(1+\lambda)}{9(1+\lambda) + \lambda^2 q n^2} \exp(-q n^2 \cdot \tau) \quad (1)$$

W est la quantité totale de ^{18}O absorbée par le solide au temps t .

W_∞ est la quantité totale de ^{18}O absorbée par le solide à l'équilibre.

λ est le rapport de la masse totale d'oxygène dans le gaz sur celle de l'oxygène contenu dans l'oxyde solide.

$\tau = Dt/a^2$ avec D (coefficient de diffusion), t (temps de diffusion), a (rayon des sphères).

qn sont les racines positives, non nulles de l'équation

$$\tan qn = 3qn/(3 + \lambda q n^2).$$

W/W_∞ est obtenu expérimentalement à partir des rapports isotopiques calculés au spectromètre de masse.

En effet, les teneurs isotopiques nous permettent de calculer Q , Q_1 , Q_2 , ces trois derniers termes représentant respectivement les fractions molaires de l'oxygène-18 dans la phase gazeuse au temps t , dans l'oxyde au

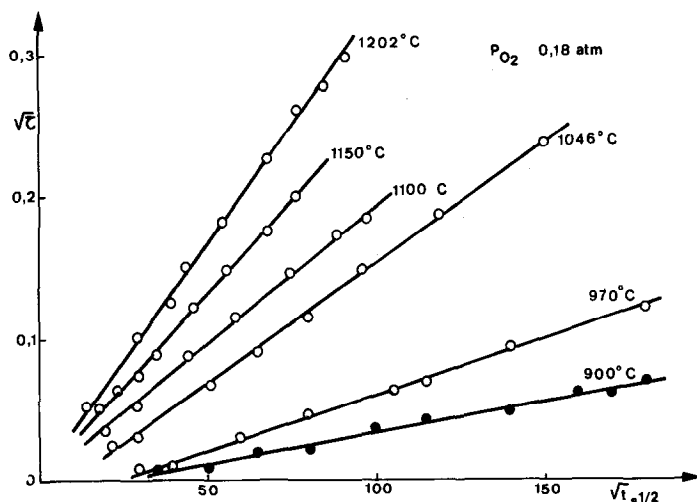


FIG. 4. La variation de \sqrt{c} en fonction du temps, entre 900 et 1200°C et sous une pression de 0.18 atm.

temps zéro, et dans la phase gazeuse au temps zéro. Il a été démontré que:

$$\frac{W}{W_{\infty}} = \frac{Q_2 - Q}{Q_2 - Q_1} (1 + \lambda).$$

Les valeurs de W/W_{∞} en fonction de t sont donc accessibles à partir des mesures au spectromètre de masse. On peut alors calculer τ à l'aide de l'équation générale (1).

Cette équation comprend une suite infinie de termes ($\sum_{n=1}^{\infty}$), cependant pour des valeurs de τ assez grandes (temps de diffusion importants) la somme converge rapidement; le calcul peut être mené à partir de (a) en se limitant aux premiers termes de la série: c'est la solution appelée *SOMME*.

Pour des valeurs de τ plus petites (temps de diffusion plus faible: début de l'expérience), le calcul à partir de (1) nécessite un grand nombre de termes, il est de ce fait laborieux, on utilise alors une approximation de (1): C'est la solution *EERFC*.

Par la solution *SOMME* et par la solution *EERFC* les valeurs de τ en fonction de t peuvent ainsi être calculées. Le calcul est traité sur ordinateur.

L'ordinateur trace les courbes $(\tau)^{1/2} = f(t)^{1/2}$; le coefficient d'autodiffusion est calculé

à l'aide de la *pente de la partie linéaire* de ces courbes par la méthode des moindres carrés (la pente est égale à $D^{1/2}/a$). Nous effectuons habituellement dix prélèvements d'échantillons ce qui nous donne dix points pour la courbe $(\tau)^{1/2} = f(t)^{1/2}$; cependant, nous écartons les échantillons pollués par une rentrée d'air (sauf si la pollution est faible, auquel cas, une correction sur la mesure est possible.)

Nous avons représenté les courbes $(\tau)^{1/2} = f(t)^{1/2}$, pour les températures de 900 à 1200°C à une pression partielle d'oxygène de 0.18 atm (Fig. 4).

Elles suivent toutes une relation linéaire. Le temps de retard à l'origine est généralement négligeable la plupart des droites passant par l'origine, ceci indique que c'est la diffusion en volume qui contrôle la vitesse de l'échange isotopique et que la réaction d'échange de la surface avec la phase gazeuse est beaucoup plus rapide. Ceci est d'ailleurs la situation la plus ordinairement rencontrée dans l'oxydation des métaux à haute température, dans laquelle le paramètre directeur de la vitesse est généralement la diffusion en volume à travers la couche d'oxyde formée sur le métal et bien plus rarement l'adsorption de l'oxygène sur cette même couche.

TABLEAU I
TABLEAU DE RESULTATS^a

T(°C)	Pression partielle O ₂		Coefficient d'autodiffusion en cm ² sec ⁻¹ : D
	(mm Hg)	(atm)	
900	137.5	0.1809	1.7 × 10 ⁻¹¹
970	137.5	0.1809	5.2 × 10 ⁻¹¹
1046	25	0.0329	3.9 × 10 ⁻¹⁰
1046	60	0.0789	3.4 × 10 ⁻¹⁰
1046	91	0.119	3.2 × 10 ⁻¹⁰
1046	137	0.180	2.3 × 10 ⁻¹⁰
1046	230	0.303	2.1 × 10 ⁻¹⁰
1100	26	0.0342	4.8 × 10 ⁻¹⁰
1100	60	0.0789	3.2 × 10 ⁻¹⁰
1100	91.5	0.120	2.6 × 10 ⁻¹⁰
1100	138	0.181	3.0 × 10 ⁻¹⁰
1100	230	0.303	2.3 × 10 ⁻¹⁰
1150	137.5	0.1809	5.7 × 10 ⁻¹⁰
1202	25.5	0.0335	11.2 × 10 ⁻¹⁰
1202	62	0.0816	9.2 × 10 ⁻¹⁰
1202	94.5	0.124	9.6 × 10 ⁻¹⁰
1202	138	0.181	9.1 × 10 ⁻¹⁰
1202	231	0.304	7.0 × 10 ⁻¹⁰

^a Une courte étude préliminaire n'ayant pas mis en évidence d'effet notable de la taille des sphères de 120 à 200 μm de diamètre, nous avons retenu cette taille qui est la plus grande possible pour que la quantité d'oxygène diffusant soit la plus importante, mais néanmoins assez petite pour éviter que l'augmentation de volume au cours du recuit ne fasse éclater les sphères.

Les valeurs des coefficients de diffusion obtenus dans les domaines de températures et de pressions étudiées sont rassemblées dans le Tableau des résultats ci-dessus (Tableau I).

Le diamètre moyen des sphères d'oxyde est de 180 μm dans toutes les expériences rapportées dans ce tableau.

Discussion des résultats

Nous avons groupé ces résultats en deux séries donnant respectivement la variation du coefficient d'autodiffusion avec la pression aux trois températures suivantes: 1046, 1100, 1202°C (Figs. 5 et 6) et la variation de D avec la température dans la gamme 900–1200°C à une pression d'oxygène de 137 Torr soit 0.18 atm (Fig. 7).

Pour les températures supérieures à 1000°C nous notons que le coefficient d'autodiffusion est proportionnel à $P_{\text{O}_2}^{-1/4}$ la variation de $\log D$ en fonction de $\log P_{\text{O}_2}$ pouvant être bien représentée par une droite de pente $-\frac{1}{4}$ dans la limite des erreurs de mesures reportées sur ces graphiques.

A 900°C la dispersion des points expérimentaux ne nous a pas permis de tracer une droite représentative. Cette dispersion peut avoir plusieurs origines. Si nous nous reportons aux conclusions de Kikuchi (14) il faut faire la part du rôle joué par les défauts de Wadsley (défauts d'intergrowth de Wadsley). Ces auteurs en effet dans une étude de la nonstoechiométrie de plusieurs des phases de H-Nb₂O₅ (à savoir Nb₂₂O₅₄, Nb₂₅O₆₂, Nb₂₈O₇₀) montrèrent comment la présence des défauts de Wadsley peut intervenir dans la variation de la pression d'oxygène en équilibre avec ces phases. Ils conclurent entr'autre que pour obtenir la variation des lacunes d'oxygène véritable il faut s'arranger pour que les défauts de Wadsley soient éliminés par recuit ou qu'ils aient atteint un certain état d'équilibre. Ce qui peut être long même aux températures auxquelles ils ont travaillé. C'est pourquoi, nous pensons que dans notre cas la présence des défauts de Wadsley, qui se trouvent, aux basses températures <1000°C, auxquelles nous faisons références, dans l'oxyde étudié, peuvent mettre très longtemps pour être éliminés par le traitement de recuit précédant chaque expérience de diffusion, Kimura (15) par exemple a rapporté qu'un échantillon de composition très proche de Nb₅₃O₁₃₂ n'était pas complètement équilibré après un recuit de 75 hr à 1400°C. Ceci peut être à l'origine d'une absence d'homogénéité d'un lot de sphères ayant subi des traitements préalables quelque peu différents ou d'échantillons issus de plusieurs lots différents.

Une seconde raison qui peut expliquer l'origine de la dispersion des résultats peut être envisagé à partir des travaux de Marruco (16). Celui-ci dans une étude très fine par thermogravimétrie associée à des mesures de conduc-

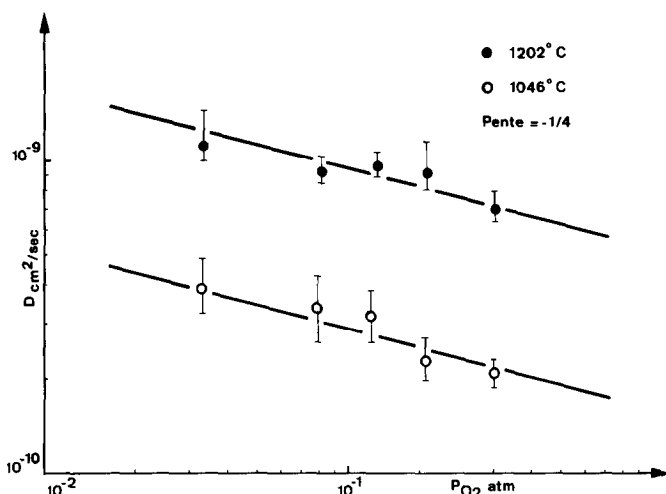


FIG. 5. Variation du coefficient de diffusion en fonction de la pression, à 1100°C.

tivité électrique, a en effet montré qu'il existait un phénomène d'hystérèse dans la caractérisation des sous oxydes de Nb_2O_5 . Il mit au point un protocole opératoire qui par oxydation et réduction à partir de, respectivement NbO_2 et Nb_2O_5 , lui permit de déterminer la composition exacte d'une phase stable.

Mais il ne trouva dans tout le domaine d'existence de Nb_2O_5 que "deux domaines monophasés". Pourtant il a déterminé ainsi une partie du diagramme de phases de Nb_2O_5 , et montré que les sous oxydes qu'il a identifiés étaient métastables en dessous de 900°C.

Nous avons donc ainsi deux causes possibles à la dispersion de nos résultats à 900°C. Nous pouvons y rajouter une troisième. En effet compte tenu de la pureté du niobium que nous avons employé (99.95), nous pouvons avoir un effet dû aux défauts extrinsèques, dont la concentration peut être supérieure à celle des défauts intrinsèques. Provenant des impuretés contenues dans le niobium leur concentration peut varier de façon inhomogène dans les différents lots de sphères d'oxyde d'une expérience à l'autre. Mais cette concentration n'augmente pas avec la température contrairement à celle des défauts intrinsèques qui devient prédominante aux températures plus élevées.

Compte tenu des remarques que nous étions obligé de faire pour expliquer la difficulté d'avoir un domaine très étendu pour la détermination des coefficients de diffusion dans ce matériau, il est clair qu'il reste un certain nombre d'études à faire dans le domaine de la nonstoechiométrie sur l'existence et la stabilité des différents sous oxydes qui se partagent cette non stoechiométrie.

Sur la Fig. 6, on peut voir que nos résultats sont en bon accord avec ceux de Chen et Jackson (4), dans un domaine de pressions assez proche du leur, et un domaine de températures plus étendu (de 1000 à 1200°C contre 1100°C). Ils nous permettent de préciser que la non stoechiométrie de Nb_2O_5 dans ce domaine de températures et de pressions relève d'un modèle de lacunes ponctuelles chargées une fois.

Ils montrent, en effet, sans l'ambiguïté qu'avait pu relever Kofstad (8) pour ceux de Chen et Jackson que le coefficient d'autodiffusion varie proportionnellement à $P_{\text{O}_2}^{-1/4}$, et qu'une loi en $P_{\text{O}_2}^{-1/6}$ qui correspondrait à des lacunes chargées deux fois ne peut être retenue dans la marge d'erreur de nos résultats.

La Fig. 7 représente la variation du coefficient d'autodiffusion avec la température dans le domaine de 900 à 1200°C et pour une

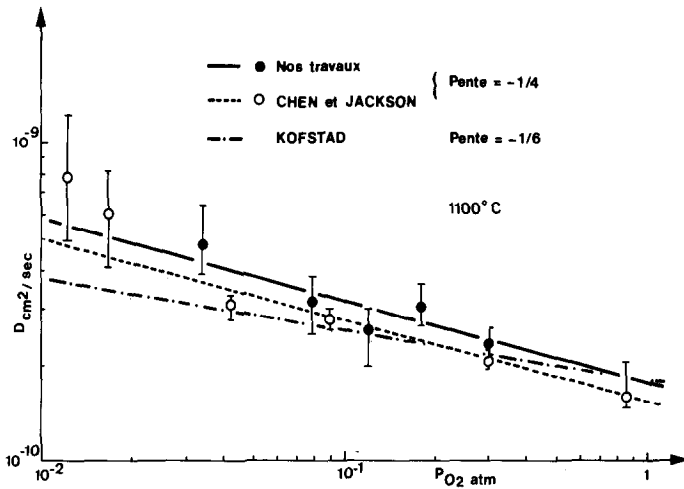


FIG. 6. Variation du coefficient de diffusion en fonction de la pression à 1046 et à 1202°C.

pression partielle d'oxygène de 137 Torr soit 0.18 atm. La droite est représentée par la relation:

$$D = 1.85 \times 10^{-2} \exp(-(48.5 \pm 3 \text{ kcal})/RT) \text{ cm}^2/\text{sec.}$$

Chen et Jackson ont trouvé dans le même domaine de températures et pour une pression partielle d'oxygène égale à 175 Torr soit 0.23 atm:

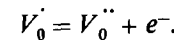
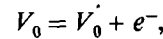
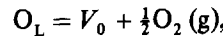
$$D = 1.72 \times 10^{-2} \exp(-(49.4 \pm 3.3 \text{ kcal})/RT) \text{ cm}^2/\text{sec.}$$

Si nous comparons les deux résultats nous voyons que l'accord est bon sur l'enthalpie d'activation (48.5 ± 3 et 49.4 ± 3.3 kcal).

L'accord est bon aussi sur le terme pré-exponentiel; nous allons voir en effet que ce terme est proportionnel à $P_{O_2}^{-1/4}$. Notre résultat étant établi pour une pression partielle de 0.18 atm et celui de Chen et Jackson pour 0.23 atm; si nous extrapolons la valeur (1.72 × 10⁻²) de ces derniers à partir d'une loi en $P_{O_2}^{-1/4}$, à la pression de nos expériences, nous trouvons:

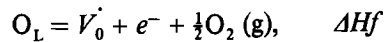
Notre valeur	Chen et Jackson	Extrapolation à partir de Chen et Jackson
1.85 × 10 ⁻²	1.72 × 10 ⁻²	1.82 × 10 ⁻²

Les équilibres suivants sont à considérer pour interpréter la non-stoechiométrie de Nb₂O₅:



O_L, V_0, V_0', V_0'' étant respectivement un ion oxygène au noeud du réseau, une lacune d'oxygène neutre, une lacune d'oxygène chargée une fois positivement, une lacune d'oxygène chargée deux fois positivement.

Si les lacunes chargées une fois positivement (V_0') sont prépondérantes, seules les deux premières équations nous intéressent, elles donnent globalement:



ΔH_f étant l'enthalpie molaire de formation des lacunes d'oxygène chargées une fois positivement. De cette dernière équation on déduit:

$$[V_0] \text{ total} = [V_0'] = [e^-]$$

$$= K \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_f}{2RT}\right) \cdot P_{O_2}^{-1/4}. \quad (A)$$

Le coefficient d'autodiffusion D^* est lié au

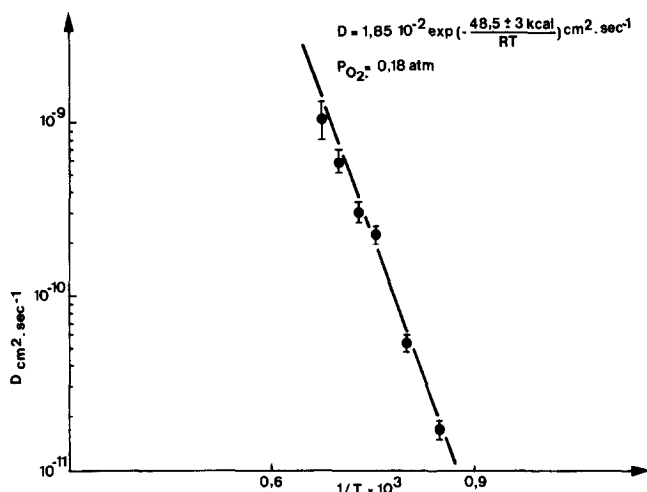


FIG. 7. Détermination de l'enthalpie d'activation de l'autodiffusion.

coefficient de diffusion des lacunes d'oxygène D_v , par la relation:

$$D^* = D_v \cdot [V_0]_{\text{total}} \quad (\text{B})$$

$[V_0]_{\text{total}}$: concentration totale en lacunes d'oxygène. De plus, on peut montrer que:

$$D_v = \text{constante} \cdot \exp(-\Delta H_m / RT) \quad (\text{C})$$

ΔH_m enthalpie molaire de migration des lacunes.

Finalement, en combinant (A), (B) et (C) nous obtenons:

$$D^* = D_0 \cdot P_{\text{O}_2}^{-1/4} \cdot \exp(-(\frac{1}{2}\Delta H_f + \Delta H_m) / RT)$$

or nous savons que l'enthalpie d'activation pour l'autodiffusion de l'oxygène est donnée par:

$$\Delta H = (\frac{1}{2}\Delta H_f + \Delta H_m) = 48.5 \pm 3 \text{ kcal.}$$

Nous pouvons donc, en utilisant les résultats donnés dans la littérature pour les valeurs de ΔH_f atteindre la valeur de l'enthalpie molaire de migration des lacunes. Malheureusement, les résultats relatifs à ΔH_f sont très dispersés, ils vont de 63.5 à 76 kcal pour les études de conductivité électrique (8-11) et 82 kcal que l'on peut déduire des travaux de Blumenthal *et al.* (12) qui ont établi, à l'aide d'une pile solide, que l'enthalpie molaire

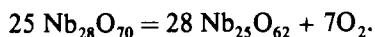
partielle de l'oxygène dans Nb_2O_3 non stoechiométrique entre 800 et 1100°C était égale à 164 kcal. Cette dernière valeur, au regard de l'équation de non-stoechiométrie écrite précédemment pour des lacunes ponctuelles chargées une fois, nous donne en toute rigueur $\Delta H_f = 164/2 = 82$ kcal. Chen et Jackson ont pris $\Delta H_f \approx 80$ kcal et ont déduit à partir de l'enthalpie d'activation, une valeur de ΔH_m égale à 10 kcal.

Remarquons que notre valeur de l'enthalpie d'activation étant très voisine de celle de ces chercheurs nous pouvons comme eux accepter cette valeur pour l'enthalpie molaire de migration des lacunes. Cette valeur très différente de celle obtenue par Chen et Swalin par mesure de la conductivité électrique (27 kcal) peut s'expliquer par le fait que cette dernière méthode ne peut rendre compte du phénomène d'autodiffusion que dans des conditions particulières (faible concentration des lacunes d'oxygène, ions niobium immobiles, notamment) qui n'étaient certainement pas remplies.

Depuis que nous avons achevé le présent travail (2) une étude a été publiée par Kikuchi et Goto (14) concernant l'existence de lacunes d'oxygène dans trois des sous oxydes de la série répertoriée par Schafer, dont en particulier $\text{Nb}_{28}\text{O}_{70}$, en reprenant par ailleurs les

résultats publiés par Kimura (15). Ils établirent la dépendance de la concentration en lacunes d'oxygène avec la pression partielle d'oxygène par thermogravimétrie et trouvèrent qu'elle suivait une loi en $PO_2^{-1/4}$ pour ce dernier.

Enfin, Kikuchi et Goto ont essayé de donner une symbolique aux défauts de Wadsley, comparable à celle maintenant universellement appliquée et due à Kröger. Ils proposèrent ainsi pour l'équilibre de formation d'un défaut "d'intergrowth" dans la phase $Nb_{28}O_{70}$ l'équation:



Mais pour tenir compte des charges électriques créées ils furent obligés d'introduire l'existence de Nb^{4+} . Et ils conclurent ainsi que les lacunes d'oxygène chargées une fois, des électrons quasi-libres et des ions Nb^{4+} provenant du piègeage de certains de ces électrons libres dans la bande de valence des Nb^{5+} sont les espèces apparaissant dans la nonstoechiométrie de $Nb_{28}O_{70}$, à l'exclusion de tout défaut de Wadsley car l'équation ci-dessus conduirait à une loi de dépendance de la nonstoechiométrie en $PO_2^{-1/8}$. Ils affirment d'ailleurs qu'un examen au microscope électronique a montré que leurs échantillons de $Nb_{28}O_{70}$ étaient exempts de défauts de Wadsley.

Remarquons enfin que Kikuchi et Goto donnent comme enthalpie de formation des lacunes ionisées une fois une valeur proche de celle des deux autres sous oxydes qu'ils ont étudiés: à savoir entre 89 et 77 kcal/mole. Ce qui est très proche des résultats que nous avons empruntés à Blumenthal (13).

Conclusion

Après cette étude nous pouvons affirmer que le coefficient d'autodiffusion de l'oxygène dans le sous oxyde $Nb_{28}O_{70-x}$ suit une loi de variation en fonction de la pression en $PO_2^{-1/4}$, résultat qui a par ailleurs été vérifié plus récemment par Kikuchi et Goto. Nous avons en particulier largement vérifié les résultats de Chen et Jackson et les avons même étendus

dans un domaine de températures plus large. Ceci nous permet de dire sans ambiguïté que les défauts existant dans l'oxyde de niobium près de la stoechiométrie, sont des lacunes d'oxygène ionisées une fois.

Nous pouvons dire également que ce début de l'étude envisagée, c'est-à-dire l'auto-diffusion de l'oxygène dans les oxydes de transition présentant des structures à plans de cisaillement cristallographique, nous a permis de tester un montage d'échange isotopique par réaction solide-gaz très sophistiqué et très performant. Enfin nous devons dire que la partie la plus intéressante est celle que nous avons entreprise depuis que la présente est achevée, c'est à dire celle de l'étude des coefficients de diffusion dans le domaine des basses pressions.

Remerciements

Ce travail a été effectué avec le support financier du C.N.R.S. dans le cadre de l'A.T.P., relations entre structures et propriétés des espèces chimiques sur le sujet suivant: "Mise en évidence et étude des défauts de Wadsley, dans les familles d'oxydes ternaires du Niobium". (Contrat n° 2313).

Nous remercions, Monsieur Gerster du Service de Radioagronomie du C.E.A. de Cadarache, pour l'aide précieuse qu'il nous a apportée dans l'utilisation du spectromètre de masse pour l'analyse de gaz.

Références bibliographiques

1. (a) Y. MASSIANI, J. P. CROUSIER, ET R. STREIFF, *J. Solid State Chem.* **23**, 415 (1978); (b) R. STREIFF, D. J. POULTON, ET W. W. SMELTZER, *Oxid. Met.* **3**, 33 (1971).
2. Y. MASSIANI, Thèse de Spécialité, Marseille (1975).
3. H. SCHAFER, R. GRUEHN, ET F. SCHULTE, *Angew. Chem.* **78**, 28 (1966).
4. W. K. CHEN ET R. A. JACKSON, *J. Chem. Phys.* **47**, 1144 (1967).
5. P. KOFSTAD ET R. J. ANDERSON, *J. Phys. Chem. Solids* **21**, 280 (1961).
6. J. S. SHEASBY, W. W. SMELTZER, ET A. E. JENKINS, *J. Electrochem. Soc.* **115**, 338 (1968).

7. P. C. CARMAN ET R. A. W. HAUL, *Proc. Roy. Soc. A* **222**, 109 (1954).
8. P. KOFSTAD, "Nonstoichiometry, Diffusion, and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides," p. 182, Wiley, New York (1972).
9. E. H. GREENER, D. H. WHITMORE, ET M. E. FINE, *J. Chem. Phys.* **34**, 1017 (1961).
10. P. KOFSTAD, *J. Phys. Chem. Solids* **23**, 1571 (1962).
11. E. H. GREENER, G. A. FEHR, ET W. M. HIRTHE, *J. Chem. Phys.* **38**, 133 (1963).
12. W. K. CHEN ET R. A. SWALIN, *J. Phys. Chem. Solids* **27**, 57 (1966).
13. R. N. BLUMENTHAL, J. B. MOSER, ET D. H. WHITMORE, *J. Amer. Ceram. Soc.* **48**, 617 (1965).
14. T. KIKUCHI ET M. GOTO, *J. Solid State Chem.* **16**, 363 (1976).
15. S. KIMURA, *J. Solid State Chem.* **6**, 438 (1973).
16. J. F. MARUCCO, *J. Solid State Chem.* **10**, 211 (1974).