



HAL
open science

Etude de l'interaction O₂-NiO par des mesures de conductivité électrique et de thermogénèse

Jean Meunier, René Lalauze, Michel Soustelle

► **To cite this version:**

Jean Meunier, René Lalauze, Michel Soustelle. Etude de l'interaction O₂-NiO par des mesures de conductivité électrique et de thermogénèse. Journées de Calorimétrie et d'Analyse Thermique, Jun 1978, Turin, Italie. pp.A3-21 à A3-23. hal-00880225

HAL Id: hal-00880225

<https://hal.science/hal-00880225v1>

Submitted on 5 Nov 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ETUDE DE L'INTERACTION O₂-NiO PAR DES MESURES
DE CONDUCTIVITE ELECTRIQUE ET DE THERMOGENESE

J. Meunier, R. Lalauze, M. Soustelle

Ecole Nationale Supérieure des Mines
158, cours Fauriel
F 42023 SAINT-ETIENNE Cédex

Pour expliquer les propriétés semi-conductrices de l'oxyde de nickel en fonction de la pression d'oxygène P_{O₂}, on admet qu'il existe des défauts ponctuels dans le réseau cristallin du solide et que ces défauts sont représentés par des lacunes de nickel. Ces lacunes peuvent s'ioniser une ou deux fois pour libérer des porteurs de charge h⁺.

A l'équilibre on peut admettre deux cas limites :

$$|h^+| = |V_{Ni}^I| = K_1 P_{O_2}^{1/4} \quad \text{si} \quad |V_{Ni}^I| \gg |V_{Ni}^{II}|$$

$$\text{et} \quad |h^+| = |V_{Ni}^{II}| = K_2 P_{O_2}^{1/6} \quad \text{si} \quad |V_{Ni}^I| \ll |V_{Ni}^{II}|$$

$|V_{Ni}^I|$ et $|V_{Ni}^{II}|$ désignent la concentration des lacunes de nickel ionisées une ou deux fois.

Dans ces conditions la conductivité électrique σ de NiO peut s'exprimer par :

$$\sigma = \alpha P_{O_2}^{1/n}$$

avec $4 \leq n \leq 6$

Pour des températures supérieures à 900°C cette loi est assez bien vérifiée.

En ce qui nous concerne, nous avons étudié la conductivité électrique de l'oxyde de nickel à 740°C et dans un domaine de pression d'oxygène compris entre 2 et 200 torr. L'oxyde étudié est un produit MERCK (n° 6723). Préalablement comprimé à froid sous une pression de 8 tonnes/cm² l'échantillon est ensuite fritté sous air à 800°C pendant 8 heures. Deux électrodes de platine fixées sur la pastille permettent de mesurer de façon continue la conductance $G(\Omega^{-1})$ du produit.

Dans ces conditions expérimentales les lois $\sigma = \alpha P_{O_2}^{1/n}$ sont bien vérifiées mais on trouve une valeur de n égale à 28.

Ce résultat qui n'est pas compatible avec le modèle quasi-chimique précédent nous a incité à poursuivre cette étude à plus basse pression d'oxygène (1). Entre 10^{-3} et 1 torr les résultats obtenus sont pour le moins paradoxaux. L'introduction de faibles doses d'oxygène dans le réacteur provoque une rapide augmentation de la conductance jusqu'à une valeur maximum G_i puis G décroît jusqu'à sa valeur initiale G_0 , (Fig. 1). Des courbes identiques ont été obtenues par d'autres auteurs (2) (3).

Ce phénomène s'accompagne d'une diminution de la pression d'oxygène dans le réacteur.

A pression plus élevée ($P_{O_2} > 0,1$ torr) le signal électrique se stabilise temporairement à une valeur maximum G_i et on constate sur la figure 2 qu'il est nécessaire d'attendre plusieurs jours pour observer un retour du signal à sa valeur G_0 . Dans ce cas, nous n'avons jamais observé une variation significative de la pression d'oxygène susceptible d'expliquer ce comportement électrique.

La variation de la conductance électrique de notre échantillon peut donc être considérée comme un phénomène transitoire lié à l'introduction du gaz et à la mise en équilibre entre la phase gazeuse et le solide. Pour confirmer une telle interprétation cinétique, nous avons envisagé de compléter cette étude par des expériences en microcalorimétrie.

RESULTATS MICROCALORIMETRIQUES

Nous avons utilisé un microcalorimètre TIAN et CALVET (SETARAM - 1000°C). Le réacteur est constitué par deux tubes en quartz qui conservent la symétrie de l'appareillage.

Avec un tel dispositif, et dans le domaine de sensibilité utilisé, nous n'avons jamais observé un effet parasite lié à l'introduction du gaz.

Pour augmenter la sensibilité du phénomène nous avons utilisé de la poudre d'oxyde de nickel en grande quantité (plusieurs grammes).

Initialement, l'échantillon est dégazé sous 10^{-6} torr d'air pendant 24 heures à la température de l'expérience, c'est-à-dire à 700°C. Comme dans le cas de la conductivité électrique, nous avons injecté de très faibles doses d'oxygène jusqu'à une pression totale de 7×10^{-2} torr.

Chaque injection se traduit par un signal microcalorimétrique exothermique important, (Fig. 3). Pour la dernière injection, et contrairement aux précédentes, on constate que le signal ne revient pas à sa valeur initiale et qu'une nouvelle injection d'oxygène sous 0,4 torr ne provoque qu'un très faible signal. Ce non retour à l'équilibre est donc bien représentatif d'un phénomène cinétique, sans

influence notable de la pression d'oxygène. On retrouve donc là une certaine analogie avec les phénomènes électriques, c'est-à-dire une mise en équilibre entre le solide et le gaz, relativement longue pour des pressions d'oxygène supérieures à 0,1 torr. La figure 4 illustre une expérience de très longue durée. Dans une première période, nous avons reproduit le phénomène précédent en injectant successivement 0,05 torr, 0,08 torr et 0,1 torr. A la troisième injection, on constate un non retour à la ligne de base et il faut attendre trois jours pour retrouver la valeur initiale. Le phénomène de mise en équilibre entre le gaz et le solide étant supposé terminé on pratique une nouvelle injection de 0,8 torr et l'on obtient à nouveau une réponse thermique importante. Nous avons là une analogie parfaite avec les phénomènes électriques déjà étudiés.

CONCLUSION

Ces études microcalorimétriques permettent donc de confirmer qu'il existe deux domaines de sensibilité à l'action de l'oxygène. Pour les basses pressions, l'équilibre NiO-O_2 est rapidement atteint, pour les pressions plus élevées, la cinétique est lente et peu sensible à toute introduction d'oxygène. Les résultats sur la conductivité électrique posaient le problème de la représentativité de la conductivité électrique quant à l'équilibre NiO-O_2 . L'analogie avec les résultats microcalorimétriques nous conduisent à relier σ à un phénomène transitoire correspondant à la mise en équilibre entre le gaz et le solide.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) R.L. LALAUZE, J.H. MEUNIER, Oxid. Met. 12 (2), 183, (1978)
- (2) J. DEREN and J. NOVOTNY, Oxid. Met. 1 (1), 73, (1969)
- (3) R. GLEMZA and R.J. KOKES, J. Phys. Chem. 69 (12), (1965).