



HAL
open science

**Comportement de frittés et de films d'oxyde de titane
en présence d'atmosphères gazeuses, hors équilibre
thermodynamique, en régime stationnaire ; application
aux capteurs résistifs d'oxygène**

R. Jerisian, Joël Gautron, J. Loup

► **To cite this version:**

R. Jerisian, Joël Gautron, J. Loup. Comportement de frittés et de films d'oxyde de titane en présence d'atmosphères gazeuses, hors équilibre thermodynamique, en régime stationnaire ; application aux capteurs résistifs d'oxygène. *Journal de Physique III*, 1992, 2 (4), pp.679-699. 10.1051/jp3:1992153 . jpa-00248775

HAL Id: jpa-00248775

<https://hal.science/jpa-00248775>

Submitted on 4 Feb 2008

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.

Classification
Physics Abstracts
86.30G — 81 — 07.20K

Comportement de frittés et de films d'oxyde de titane en présence d'atmosphères gazeuses, hors équilibre thermodynamique, en régime stationnaire ; application aux capteurs résistifs d'oxygène

R. Jerisian, J. Gautron et J. P. Loup

Laboratoire de Physique Electronique et Thermodynamique des Oxydes, UFR Sciences et Techniques, Parc de Grandmont, 37200 Tours, France

(Reçu le 30 novembre 1990, révisé le 25 octobre 1991, accepté le 27 décembre 1991)

Résumé. — La non-stœchiométrie de l'oxyde de titane est étudiée, dans le domaine de température 870-1 100 K, en présence d'atmosphères hors équilibre thermodynamique, composées de CO, CO₂, O₂, Ar. La résistance électrique de différentes structures massives, poreuses ou en couches est mesurée, en régime stationnaire, en fonction du débit des gaz ; ces atmosphères sont d'autant plus éloignées de l'équilibre que le débit est élevé. On montre que les variations de résistance des échantillons, en fonction du débit, dépendent du domaine de pression partielle d'oxygène, de la température et de la structure des échantillons. La sensibilité à l'oxygène est accrue par une morphologie qui, à l'échelle macroscopique, favorise la diffusion de l'oxygène et qui, à l'échelle microscopique, permet la création de barrière de potentiel aux joints de grains. En milieu oxydant, à 870 K, un mécanisme de volume qui met en jeu la cinétique des échanges avec la phase gazeuse, détermine une variation de résistance en $P_{O_2}^{1/4} P_{CO}^{1/2}$. En milieu réducteur, à la même température, la non-stœchiométrie en volume de l'oxyde est fixée par le couple redox CO/CO₂ comme si l'atmosphère était en équilibre thermodynamique. Mais l'abondance des électrons de conduction, favorise la chimisorption de l'oxygène qui contrôle la résistance des couches selon une loi en $P_{O_2}^{1/2}$ en créant des barrières de potentiel à la surface des grains. Des modèles, permettant le calcul du potentiel de surface ainsi que du taux de recouvrement, sont développés ; la comparaison des modèles indique une diffusion relativement lente des lacunes d'oxygène à 870 K. A 1 100 K, l'atmosphère tend à être à l'équilibre thermodynamique : i) en atmosphère oxydante, tous les capteurs sont en équilibre avec la pression partielle d'oxygène ; ii) en atmosphère réductrice, dominée par le couple redox CO/CO₂, seules les couches sont sensibles à la présence de traces d'oxygène.

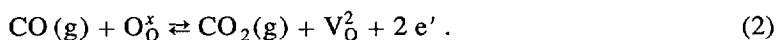
Abstract. — Oxygen resistive titanium dioxide sensors are useful to control combustion but their studies raise fundamental problems. The non-stoichiometry of titanium dioxide is studied in the 870-1 100 K temperature range by using, out of equilibrium, gas mixture flow of CO, CO₂, O₂ and Ar. The electrical resistance of sintered samples (dense or porous) or films is measured in steady-state conditions as a function of the gas flow rate. The deviation to equilibrium increases with the flow rate. The sample resistance is a function of the flow rate, oxygen partial pressure, temperature and microstructure of the specimen. The sensitivity to oxygen is increased by fast oxygen diffusion through the bulk creating a potential barrier at the surface of the grains. Under oxidizing conditions at 870 K, a bulk mechanism determines the

resistance variation which is proportional to $P_{O_2}^{1/4} P_{CO}^{1/2}$. If reducing conditions are applied, in the same conditions of temperature, the oxide develops a bulk non-stoichiometry which is controlled by the redox couple CO/CO₂ assuming thermodynamical equilibrium. However the large number of conducting electrons favours an oxygen chemisorption, creating potential barriers at the surface of the grains. Accordingly the film resistance is a $P_{O_2}^{1/2}$ function. The surface potential and coverage rate are calculated through several theoretical models ; their comparison allows to conclude in a relatively slow diffusion of oxygen vacancies at 870 K. At 1 100 K, the gaz mixture is rather close to thermodynamical equilibrium : in oxidizing medium the sample is equilibrated with oxygen, under CO/CO₂ reducing conditions film sensors are only sensitive to oxygen traces.

Introduction.

La non-stœchiométrie des oxydes est étudiée depuis de nombreuses années lorsqu'ils sont en équilibre thermodynamique avec l'atmosphère qui les entoure. Le besoin de développer des capteurs de gaz conduit à mettre de tels oxydes dans des conditions de non-équilibre ; ainsi se trouvent posés d'intéressants problèmes fondamentaux. Nous présenterons des mesures de résistance électrique de différentes structures d'oxyde de titane, de 870 à 1 100 K, en fonction du taux de déséquilibre d'atmosphères composées de CO, CO₂, O₂, Ar, le taux de déséquilibre décroissant lorsque la température augmente et croissant avec le débit. De multiples études ont tenté d'expliquer le fonctionnement des capteurs de gaz pour la combustion air/fuel ou pour des applications particulières (détection du CO, etc...). Ces capteurs sont, soit de type galvanique [1-7], soit de type résistif [8-13]. Nous nous limiterons à des atmosphères composées de CO, CO₂, O₂, Ar et à une étude succincte du 1^{er} cas, car seul le 2^e fait intervenir la non-stœchiométrie des oxydes, objet de notre étude.

Pour des capteurs galvaniques (zircons stabilisées), Fouletier puis Salaun [6, 7] utilisent, afin d'interpréter la variation du potentiel de la sonde en fonction du débit de l'atmosphère hors d'équilibre, la notion de potentiel mixte ; ce potentiel se situe entre les tensions d'équilibre des deux systèmes O₂/O₀^x et CO₂/CO, et dépend de la cinétique de chacune des réactions :



Le symbole O₀^x représente un oxygène neutre dans sa position normale du réseau et V₀² une lacune d'oxygène deux fois ionisée. Dans ce modèle, les espèces adsorbées à la surface du solide ne sont pas en équilibre thermodynamique entre elles.

Quant aux capteurs résistifs :

— Logothetis [8] considère que le volume et la surface du TiO₂ sont en équilibre au-dessus de 1 070 K ainsi que le gaz environnant. Aux températures intermédiaires, 700-1 000 K, il suppose que :

— les défauts atomiques et électroniques, dans le volume de l'oxyde, sont en équilibre entre eux sans que la surface et le gaz environnant le soient ;

— l'activité de l'oxygène dans l'oxyde est déterminée par la concentration d'oxygène adsorbé.

Un modèle cinétique, traitant de l'adsorption du CO et de l'oxygène à la surface du matériau, est utilisé pour expliquer le déplacement du point de transition des caractéristiques stationnaires avec la température : $R = f(A/F)$ où R est la résistance de l'oxyde et A/F le rapport Air/Fuel.

A notre avis, il n'est pas rigoureux de considérer que les défauts dans le volume sont en équilibre entre eux alors que les flux de matière vers une surface hors d'équilibre ne sont pas négligeables ; il faut toutefois souligner que l'approximation proposée par Logothetis lui permet d'interpréter ses résultats expérimentaux.

Dans le cas où tout à la fois le volume, la surface et le gaz environnant sont hors d'équilibre, Windischmann [9] et Morisson [10] interprètent la variation de la résistance de SnO_x en $p_{\text{CO}}^{-1/2}$ à température peu élevée (570 K) ; l'oxygène chimisorbé à la surface de l'échantillon est enlevé sous l'action du CO suivant un mécanisme de Rideal-Eley.

Notre contribution est relative aux capteurs résistifs de TiO_{2-x}, en frittés ou en couches, en présence d'atmosphères hors d'équilibre thermodynamique, en régime stationnaire ; son originalité consiste à définir la non-stœchiométrie de l'oxyde par des considérations cinétiques.

L'application de ces capteurs étant essentiellement la régulation de la combustion automobile, nous cherchons à obtenir un faible temps de réponse à un changement de p_{O_2} . Nous avons prouvé [11], comme d'autres auteurs d'ailleurs [12, 13], que les couches épaisses (sérigraphie, $e \approx 25 \mu\text{m}$) ou minces (pulvérisation cathodique, $e \approx 1 \mu\text{m}$) de ce matériau réalisent des capteurs avec des constantes de temps allant respectivement de quelques centaines à quelques dizaines de millisecondes. Nous avons pu obtenir, pour les couches épaisses, en équilibre thermodynamique avec l'atmosphère, des caractéristiques de résistance, $R = f(\text{Log } p_{\text{O}_2})$, tout à fait comparables à celles des structures massives [8], compte tenu du facteur géométrique de nos échantillons et de leur résistivité légèrement plus haute (additif de verre 3 %).

La catalyse hétérogène est un autre domaine dans lequel sont abordés les interactions gaz-oxydes dans des processus essentiellement hors d'équilibre thermodynamique. Par exemple, l'oxydation du CO par passage au travers d'une poudre d'oxyde de cérium de grande surface spécifique, à une température relativement peu élevée (590 K), devra être irréversible pour produire du CO₂ [14]. Les auteurs interprètent leurs résultats par le mécanisme suivant :



« ads » en indice indique des espèces considérées sont adsorbées à la surface de l'oxyde. Les résultats relient la vitesse d'oxydation du CO à la conduction électronique de l'oxyde en supposant que la concentration des électrons de conduction [e'] est égale à la concentration [V_0^x] des lacunes d'oxygène neutres. Herrmann [15] étudie l'oxydation du CO sur TiO_{2-x} à des températures de l'ordre de 720 K. Le mécanisme réactionnel proposé met en œuvre des ions oxygène adsorbés O_{ads}^- sans qu'interviennent les défauts atomiques de l'oxyde contrairement au cas de CeO_{2-x}.



La conduction électrique est reliée à la vitesse de la réaction d'oxydation du CO par la concentration des électrons de conduction [e'].

Dans l'interprétation de nos expériences, nous nous sommes efforcés de tenir compte des résultats acquis pour les différents types de capteurs, ainsi qu'en catalyse hétérogène, dans l'oxydation de l'oxyde de carbone. Les hypothèses essentielles sur lesquelles nous nous appuyons sont :

- en milieu oxydant (Fig. 1a)
- * adsorption d'espèces neutres ;

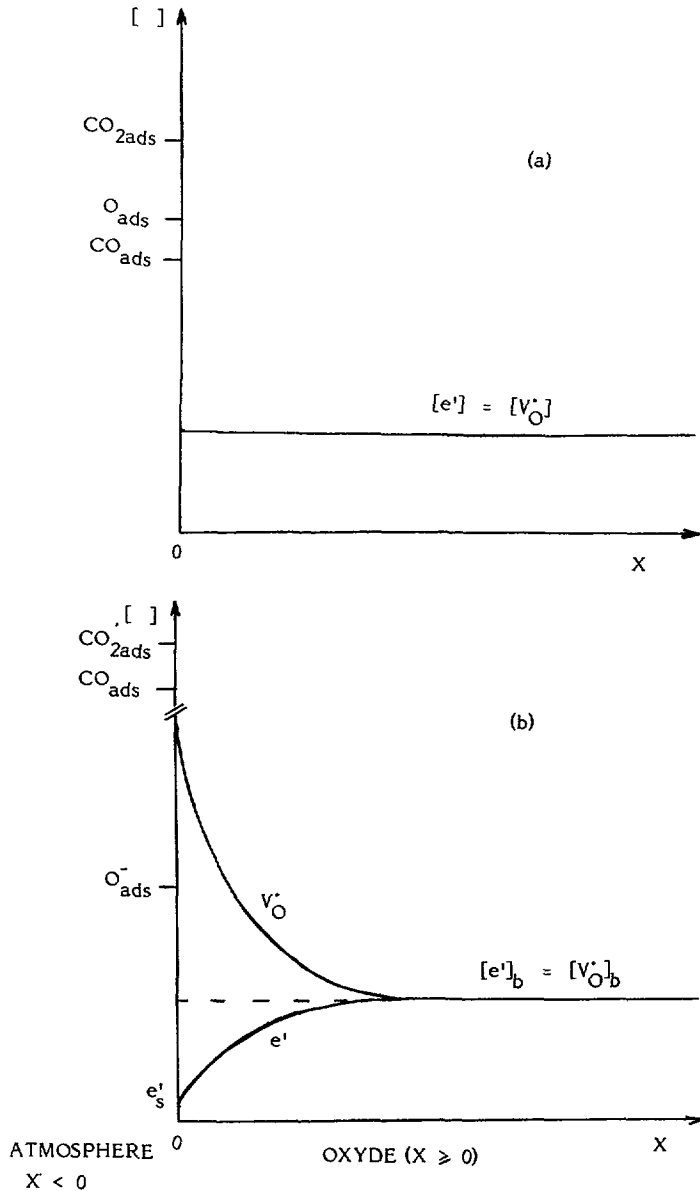


Fig. 1. — Concentration des défauts chargés en fonction de la distance X à la surface : a) milieu oxydant ; b) milieu réducteur.

[Ionised defects concentration versus distance X from the surface : a) oxidizing medium ; b) reducing medium.]

- * double couche négligeable ;
- * l'ensemble du matériau est homogène ;
- en milieu réducteur (Fig. 1b)
- * adsorption redox conduisant à l'existence d'une couche superficielle chargée négativement ;
- * double couche de déplétion réduisant la concentration en électrons au voisinage de la surface.

1. Matériaux et dispositif expérimental.

La poudre de TiO₂, nécessaire à la fabrication des capteurs, est obtenue par coprécipitation en réalisant l'hydrolyse de l'isopropylate de titane. Le précipité, formé d'hydroxyde de titane, après étuvage, est broyé pour donner une poudre dont les agglomérats ont environ 0,5 µm de diamètre. Les échantillons massifs TiO₂-M (porosité 10 %) sont préparés par compactage isostatique de la poudre à 400 MPa et frittage à 1 370 K. L'addition de bicarbonate d'ammonium lors du compactage permet d'obtenir également des échantillons poreux TiO₂-PO (porosité 30 %, frittage à 1 370 K).

Les échantillons TiO₂-M et TiO₂-PO sont ensuite usinés pour avoir une forme cylindrique (longueur de 10 à 20 mm, diamètre 4 mm) ; les contacts électriques sont réalisés à la laque de platine.

Les capteurs en couches TiO₂-SF sont élaborés par sérigraphie (épaisseur de l'ordre de 25 µm avec une cuisson à 1 120 K qui assure notamment la transformation totale d'anatase en rutile [16]). Les électrodes sont en Pt, déposé par pulvérisation cathodique R.F. Leur facteur géométrique est environ 10⁵ m⁻¹ en géométrie coplanaire.

L'observation au microscope électronique à balayage nous apprend que :

— les grains de l'échantillon fritté poreux sont beaucoup plus petits ($\phi = 1 \mu\text{m}$) que ceux ($\phi = 5 \mu\text{m}$) de l'échantillon fritté TiO₂-M. Ils sont de plus mal soudés les uns aux autres faisant apparaître des joints de grains très marqués contrairement à TiO₂-M ;

— les couches TiO₂-SF ont une morphologie, analogue à celle d'une poudre, constituée d'agglomérats ($\phi \approx 0,8 \mu\text{m}$) contenant des grains plus petits ($\phi \approx 0,2 \mu\text{m}$). Les agglomérats sont nettement différenciés les uns des autres et la surface spécifique est beaucoup plus élevée que celle des frittés.

Les mesures de conductivité électrique sont faites par la méthode des quatre points tant que la résistance est inférieure à 100 kΩ et au-delà par la méthode des deux points.

L'étude est menée en plaçant les échantillons dans un four étanche dans lequel circule le gaz excitateur à débit variable ; le montage expérimental introduit dans le four est représenté sur la figure 2. La référence de la sonde zirconie est l'air. Les volumes des constituants du mélange gazeux (O₂, CO, Ar) sont dosés par une centrale de contrôleurs de débit massique. Les tensions de consigne ainsi que les acquisitions de mesures sont réalisées automatiquement par ordinateur *via* le Bus IEEE.

Les gaz sont analysés à la sortie du four à l'aide d'un chromatographe à phase gazeuse modèle 5890A de Hewlett Packard :

- le CO₂ avec la colonne « chromosorb 102 80/100 » ;
- le CO et O₂ avec la colonne « molecular sieve 13 X ».

Le calcul des pressions partielles des gaz est effectué à partir des aires des chromatogrammes en tenant compte de la sensibilité des colonnes vis-à-vis des gaz.

La variation du débit des deux gaz réactifs O₂ et CO, réalise des régimes stationnaires plus ou moins éloignés de l'équilibre thermodynamique ; l'écart à l'équilibre croît avec le débit.

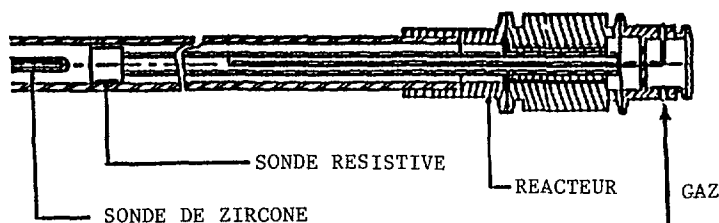


Fig. 2. — Montage expérimental.

[Experimental setup.]

Les débits utilisés vont de 2 à $14 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$ ce qui, compte tenu de la section du four, $9 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ correspond à des vitesses linéaires allant de 2,2 à $15,6 \times 10^{-3} \text{ m/s}$. Au-delà des $10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$, nous contrôlons le débit avec moins de précision, ce domaine étant en dehors des limites d'utilisation normale des régulateurs.

L'argon ne joue qu'un rôle tampon diminuant le volume des gaz susceptibles de participer à la réaction de combustion. Son pourcentage dans le mélange reste constant et égal à 80 %.

Nous appellerons R_{fg} le rapport Air/Fuel, simulé par :

$$R_{\text{fg}} = \frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{O}_2}}$$

2. Résultats.

Nous présentons des résultats correspondant à deux températures :

- celle de 870 K où la combustion du CO n'est pas tout à fait achevée,
- et celle de 1 100 K où elle est quasi-complète et de surcroît rapide.

L'étude de la réponse des capteurs avec la variation du débit du gaz a été menée essentiellement dans deux milieux chimiquement différents :

- un milieu réducteur correspondant à $R_{\text{fg}} = 2,4$, à l'équilibre thermodynamique $p_{\text{O}_2} = 10^{-18} \text{ Pa}$ à 870 K et 10^{-11} Pa à 1 100 K,
- et un milieu oxydant à $R_{\text{fg}} = 1,6$ ($p_{\text{O}_2} \sim 10^3 \text{ Pa}$ pour toute température).

La correspondance entre R_{fg} et p_{O_2} a été établie en considérant que pour $R_{\text{fg}} < 2$ tout le monoxyde de carbone est consommé. De même pour $R_{\text{fg}} > 2$ c'est pratiquement tout l'oxygène qui est utilisé conformément à la réaction :



Des analyses chromatographiques complètent les caractéristiques stationnaires. Cela consiste à identifier et à doser les gaz résiduels à la sortie du four à débit constant. En atmosphère réductrice, lorsque la combustion du O_2 est quasi-complète à 1 100 K, par exemple, nous ne retrouverons à la sortie que du CO et du CO_2 . De même à $R_{\text{fg}} = 1,6$, il n'y a que O_2 et CO_2 . A plus basse température, comme 870 K, les analyses montrent la présence des deux gaz actifs pour chaque milieu.

La sonde de zirconium est utilisée comme référence aussi sa tension est-elle indiquée sur les figures en même temps que la résistance des différentes structures en TiO_2 .

2.1 A 870 K. — Figure 3 nous avons rassemblé les réponses (variation de résistance ou de tension) pour trois capteurs en milieu oxydant ($R_{\text{fg}} = 1,6$) : une sonde de zirconium, un

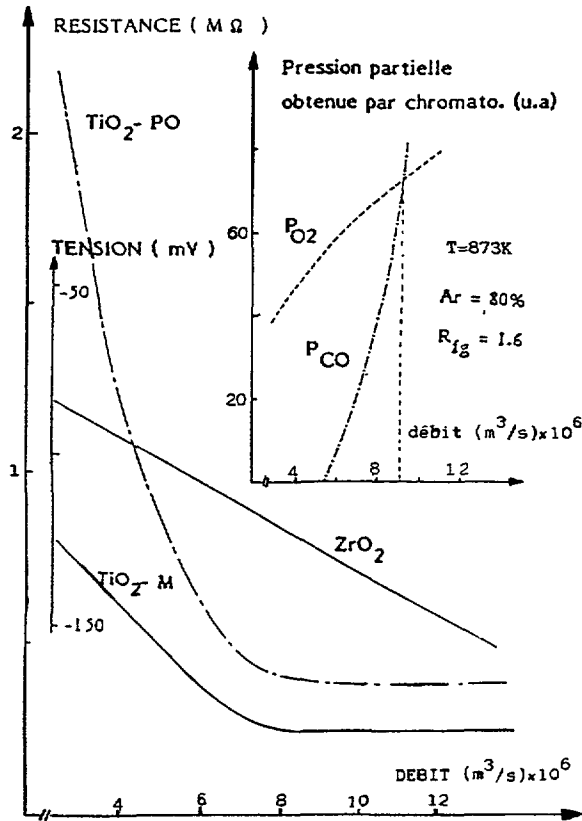


Fig. 3. — Variation de la réponse des capteurs résistifs massifs et de la sonde ZrO₂ en fonction du débit à 870 K et en milieu oxydant ; l'analyse des gaz résiduels est indiquée en encadré.

[TiO₂ sintered ceramics resistance and ZrO₂ voltage as a function of the gas flow rate at 870 K in an oxidizing medium ; chromatographic analysis of the gas mixture.]

échantillon massif fritté TiO₂-M et un échantillon massif fritté poreux TiO₂-PO. La structure poreuse est intermédiaire par sa morphologie entre le massif et la couche épaisse et elle sera utilisée à des fins de comparaison.

La variation de résistance qui accompagne l'accroissement du débit est monotone décroissante atteignant un palier à $7,5 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$. La tension de jauge décroît linéairement ; en première analyse c'est la manifestation d'une faible réduction. La sensibilité des sondes varie avec la composition de l'atmosphère gazeuse.

L'analyse chromatographique de cette dernière est donnée en encadré. Nous avons porté en ordonnée les pressions partielles en unité arbitraire c'est-à-dire l'aire des chromatogrammes corrigée de la sensibilité des colonnes d'analyse. Nous observons l'accroissement rapide de la quantité du CO dans le mélange, dont la courbe vient couper celle de p_{O_2} à l'abscisse $8,8 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$. Pour ce débit nous retrouvons donc à la sortie du four un rapport $R_{\text{fg}} = 1$ alors qu'à l'entrée du four celui-ci était égal à 1,6. C'est la manifestation de la mauvaise combustion de CO avec l'augmentation du débit.

La figure 4 fournit la réponse de TiO₂ en couche (TiO₂-SF) en milieu oxydant. La sensibilité de l'échantillon est comparable à celle de la sonde zircone qui indique que la quantité de CO mise en jeu est inférieure à la quantité représentée figure 3. L'analyse

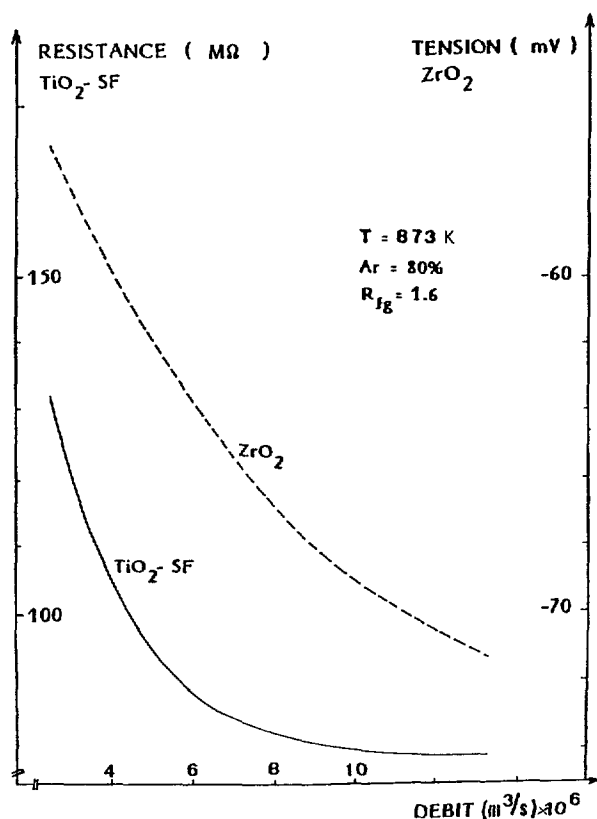


Fig. 4. — Variation de la résistance du capteur TiO₂-SF et de la tension de la sonde ZrO₂ en fonction du débit à 870 K et en milieu oxydant.

[TiO₂-SF film resistance and ZrO₂ voltage as a function of the gas flow rate at 870 K in an oxidizing medium.]

chromatographique ne permet pas dans ce cas de déceler le CO. Nous observons que la résistance de TiO₂-SF tend vers un palier aux forts débits.

Passons à l'étude en milieu réducteur ; il correspond à un rapport $R_{fg} = 2,4$ à l'entrée du four. La variation des résistances et de la tension est ici (Figs. 5 et 6) monotone croissante sauf pour l'échantillon massif dense, TiO₂-M, qui reste insensible à l'accroissement du débit. L'analyse chromatographique montre dans ce cas l'apparition d'une quantité d'oxygène s'accroissant avec le débit. Par contre les pressions partielles de CO et CO₂ restent constantes ; les quantités de CO et CO₂ mises en jeu en milieu réducteur dépassent de plus d'un ordre de grandeur celles relatives à l'oxygène ($p_{CO} > p_{CO_2} > 20 p_{O_2}$).

2.2 A 1 100 K. — En milieu oxydant toutes les réponses sont indépendantes du débit (Tab. I) et l'analyse chromatographique est en accord avec ce comportement ($p_{O_2} = Cte$).

En milieu réducteur la réponse est constante pour tous les capteurs sauf pour TiO₂-SF en couche dont la résistance croît avec le débit (Figs. 7 et 8). L'analyse chromatographique n'est pas suffisamment sensible pour déceler d'éventuelles traces d'oxygène.

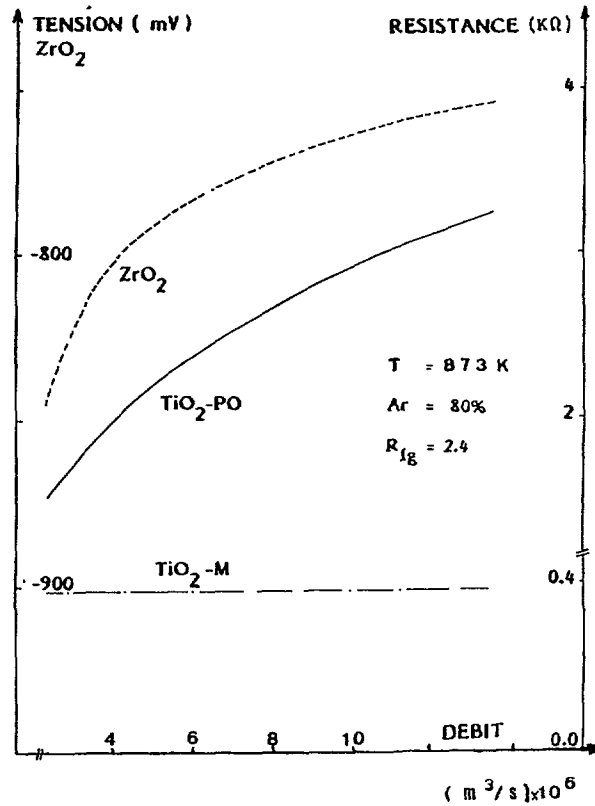


Fig. 5. — Variation de la réponse des capteurs résistifs massifs et de la sonde ZrO₂ en fonction du débit, à 870 K et en milieu réducteur.

[TiO₂ sintered ceramics resistance and ZrO₂ voltage as a function of the gas flow rate at 870 K in a reducing medium.]

Tableau I. — Réponse des capteurs à 1 100 K en milieu oxydant ($p_{O_2} = Cte$).

[Sensors responses at 1 100 K in oxidizing medium ($p_{O_2} = Cst.$).

Capteurs	R_{fg}	1,6
ZrO ₂		- 75 mV
TiO ₂ -SF		8,7 MΩ
TiO ₂ -M		35 kΩ
TiO ₂ -PO		50 kΩ

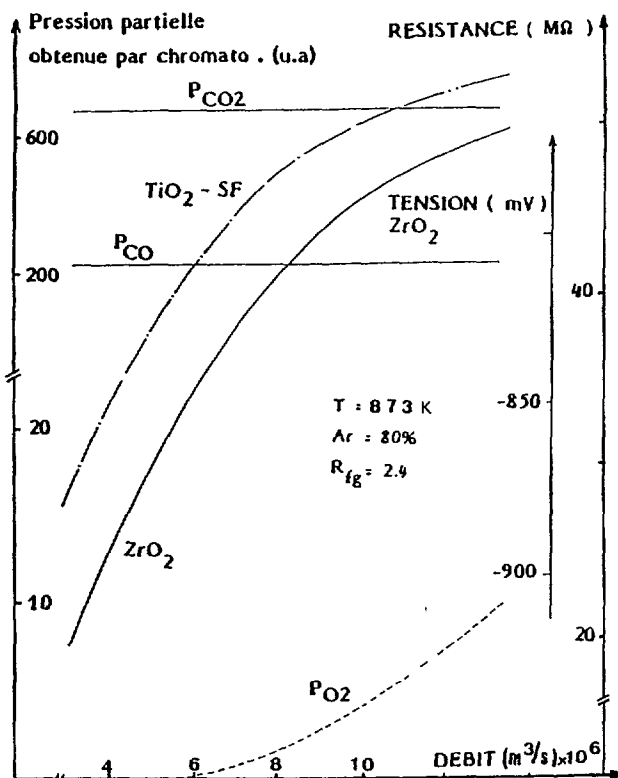


Fig. 6. — Réponses des capteurs $\text{TiO}_2\text{-SF}$ et ZrO_2 en fonction du débit à 870 K et en milieu réducteur ; analyse chromatographique des gaz résiduels.

[$\text{TiO}_2\text{-SF}$ and ZrO_2 responses as a function of the gas flow rate, at 870 K and in a reducing medium ; chromatographic analysis of the gas mixture.]

Pour compléter les observations précédentes, il nous faut commenter à nouveau les valeurs des résistances mesurées dans chaque milieu et aux deux températures. Dans ce but, nous donnons les valeurs des résistances à l'équilibre thermodynamique qui serviront de référence (Tab. II et III) :

* A 870 K côté oxydant les réponses à l'équilibre de tous les capteurs se situent dans le prolongement des courbes obtenues du côté des faibles débits. En particulier les résistances des sondes résistives sont inférieures aux valeurs d'équilibre mais néanmoins assez proches.

* A 870 K côté réducteur les valeurs d'équilibre se situent aussi du côté des faibles débits. Cependant pour $\text{TiO}_2\text{-SF}$, la valeur d'équilibre, égale à 64 kΩ, est nettement éloignée de celle de 20 MΩ relative au régime stationnaire. L'apparition progressive de l'oxygène en atmosphère réductrice entraîne une augmentation de la résistance dans le domaine de la dizaine de megohms.

* A 1 100 K en milieu oxydant les capteurs résistifs s'écartent au maximum de 15 % de leur résistance d'équilibre dans le sens d'une réduction. La zirconite voit également une atmosphère plus réductrice.

* A 1 100 K en milieu réducteur $\text{TiO}_2\text{-PO}$ semble plus oxydé que $\text{TiO}_2\text{-M}$, dont la résistance se situe très près de sa valeur d'équilibre. C'est le cas également pour la zirconite.

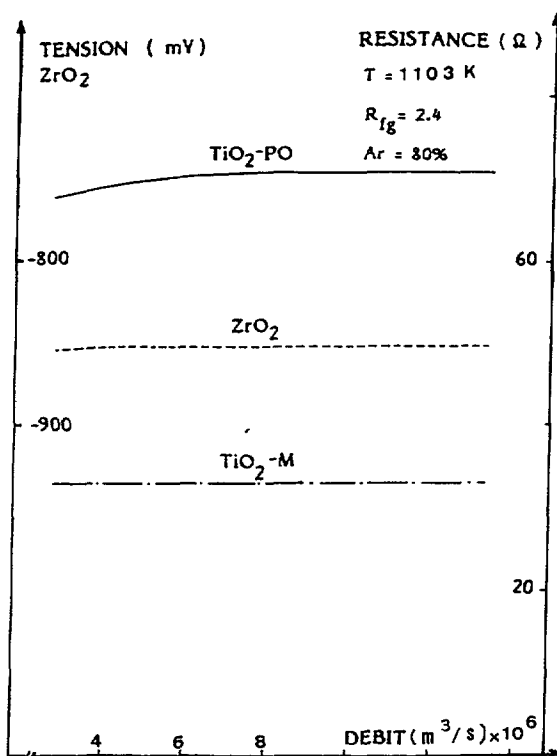


Fig. 7. — Réponses des capteurs résistifs massifs et de la sonde ZrO₂ à 1 100 K et en milieu réducteur. [TiO₂ sintered ceramics and ZrO₂ responses as a function of the gas flow rate, at 1 100 K, in a reducing medium.]

Tableau II. — Valeurs des résistances des différentes structures en TiO₂ à l'équilibre thermodynamique (870 K).

[Resistance values of the different TiO₂ structures when thermodynamic equilibrium is reached (870 K).]

Capteurs	R_{fg}	1,6	2,4
	ZrO ₂		- 48 mV
TiO ₂ -SF		500 MΩ	64 kΩ
TiO ₂ -M		2 MΩ	300 Ω
TiO ₂ -PO		3 MΩ	400 Ω

L'échantillon TiO₂-SF s'approche de sa valeur d'équilibre à faible débit et s'en écarte assez fortement d'un facteur 8 pour les débits supérieurs. Sa sensibilité aux traces d'oxygène est exceptionnelle.

Les caractéristiques Résistance-Pression d'oxygène, mesurées à l'équilibre thermodynami-

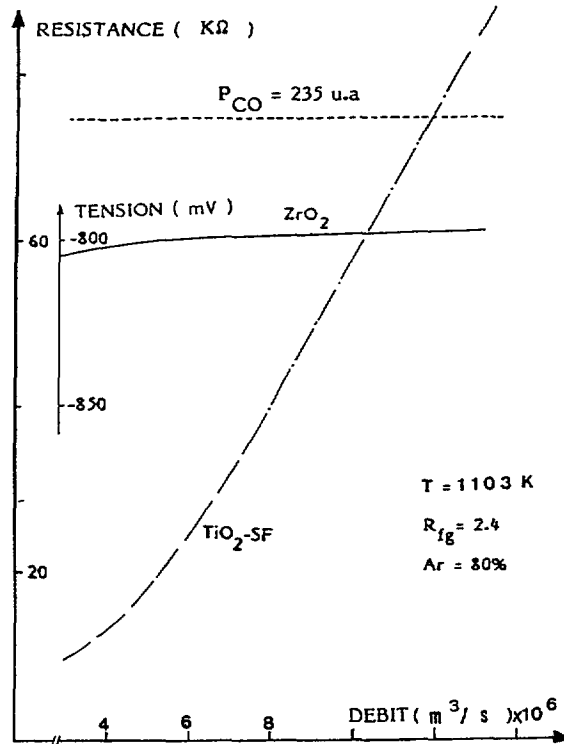


Fig. 8. — Réponses des capteurs $\text{TiO}_2\text{-SF}$ et ZrO_2 en fonction du débit à 1 100 K et en milieu réducteur ; analyse des gaz résiduels O_2 et CO .

[$\text{TiO}_2\text{-SF}$ and ZrO_2 responses, CO partial pressure as a function of the gas flow rate at 1 100 K, in a reducing medium.]

Tableau III. — Valeurs des résistances des différentes structures en TiO_2 à l'équilibre thermodynamique (1 100 K).

[Resistance values of the different TiO_2 structures when thermodynamic equilibrium is reached (1 100 K).]

Capteurs	R_{fg}	1,6	2,4
	ZrO_2		- 60 mV
$\text{TiO}_2\text{-SF}$		9 MΩ	7 kΩ
$\text{TiO}_2\text{-M}$		40 kΩ	30 Ω
$\text{TiO}_2\text{-PO}$		60 kΩ	40 Ω

que dans le domaine de température 870-1 100 K par nous-mêmes [11] et Logothétis [8], montrent l'apparition d'une conduction de type p aux températures les moins élevées (870 K) pour $p_{\text{O}_2} \geq 10^3$ Pa. Pour des pressions d'oxygène inférieures à 10 Pa, l'oxyde est de type n

(Résistance $\propto p_{O_2}^{1/4}$) quelle que soit la température ($T \geq 870$ K). En milieu oxydant, à 870 K, les valeurs de résistance prises au palier, figures 3, 4, par les trois types d'échantillons, correspondraient, à l'équilibre thermodynamique, à une pression d'oxygène de 10^{-6} Pa ; ainsi, dès que la présence de CO devient significative, la conduction en milieu oxydant est, soit de type n ($T = 1100$ K), soit passe rapidement de type p au type n ($T = 870$ K). En d'autres termes, l'oxyde de titane, dans le domaine de température supérieure à 870 K, en présence d'une atmosphère présentant un gaz oxydant (O₂) et un gaz réducteur (CO), reste toujours de type n ; c'est dans cette optique que nous interpréterons nos résultats en régime stationnaire.

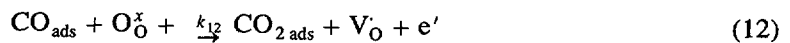
3. Interprétation.

Nous recherchons, à l'aide des résultats présentés, à établir une expression donnant la résistance des capteurs en fonction des pressions partielles des gaz constituant l'atmosphère, en contact avec leur surface. L'idée que nous poursuivrons consiste à différencier le comportement du capteur en milieu oxydant et en milieu réducteur, et donc à proposer des modèles de conduction distincts tout en adoptant un traitement commun de la concentration des défauts atomiques et électroniques de l'oxyde (type n).

Les auteurs Baumard [17], Panis [18], Marucco [19, 20] ont montré que le défaut atomique majoritaire à haute température ($T \geq 1370$ K) et basse pression d'oxygène ($p_{O_2} < 10^{-3}$ Pa à 1370 K) dans le rutile est le titane interstitiel ionisé quatre fois (Ti_i⁴⁺). A des températures moins élevées (1070 K $\leq T \leq 1370$ K) et à des pressions d'oxygène plus fortes ($p_{O_2} \geq 10^{-3}$ Pa à 1370 K) le défaut majoritaire serait des lacunes d'oxygène une (V_O) ou deux fois (V_O²) ionisées [18, 19]. Nous travaillons à des températures encore moins élevées (870 K $\leq T \leq 1100$ K) aussi la compensation des lacunes d'oxygène deux fois ionisées par des impuretés acceptrices est-elle à envisager. Toutefois des mesures de conduction électrique et de thermogravimétrie sur des échantillons de différentes puretés, à des températures inférieures à 1170 K, conduisent Marucco *et al.* [20] à proposer des lacunes d'oxygène une fois ionisée comme défaut majoritaire. Nous adopterons ce point de vue tout en envisageant au cours de la discussion les modifications éventuelles liées à la nature des défauts atomiques.

3.1 MILIEU OXYDANT.

3.1.1 *Température de 870 K.* — Dans cette atmosphère p_{CO} et p_{O_2} sont de l'ordre de 10^3 Pa avec $p_{O_2} \geq p_{CO}$. De plus p_{O_2} est approximativement égale à $\frac{p_{CO_2}}{3}$ avec p_{CO_2} de l'ordre de 10^{+4} Pa. Nous nous trouvons donc dans les conditions de l'oxydation catalytique hétérogène de l'oxyde de carbone sur les oxydes de type n que nous avons présentée dans l'introduction ; les réactions d'échange entre les phases gazeuse et solide sont les réactions (3), (5) et :



L'état stationnaire suppose que les flux de production et de destruction des V_O sont égaux, d'où :

$$k_{12}[CO_{ads}][O_{\dot{O}}^x] = k_{11}[O_{ads}][V_{\dot{O}}][e'] \quad (13)$$

expression dans laquelle le symbole [i] représente la concentration de l'espèce i.

D'autre part, en état stationnaire, la concentration des espèces est indépendante du temps :

$$\frac{d[\text{O}_{\text{ads}}]}{dt} = k_{10} p_{\text{O}_2} - k_{-10} [\text{O}_{\text{ads}}]^2 - k_{11} [\text{O}_{\text{ads}}] [\text{V}'_{\text{O}}] [\text{e}'] = 0 \quad (14)$$

$$\frac{d[\text{CO}_{\text{ads}}]}{dt} = k_3 p_{\text{CO}} - k_{-3} [\text{CO}_{\text{ads}}] - k_{12} [\text{CO}_{\text{ads}}] [\text{O}'_{\text{O}}] = 0. \quad (15)$$

$$\text{Avec la relation d'électroneutralité : } [\text{V}'_{\text{O}}] = [\text{e}']. \quad (16)$$

Nous supposons que le flux de désorption de l'oxygène $k_{-10} [\text{O}_{\text{ads}}]^2$ est grand devant le flux de destruction des lacunes d'oxygène en raison de la très faible valeur des concentrations $[\text{V}'_{\text{O}}] = [\text{e}']$ en régime oxydant et de la valeur assez élevée de p_{O_2} (10^3 Pa), d'où d'après la relation (14) :

$$k_{10} p_{\text{O}_2} \neq k_{-10} [\text{O}_{\text{ads}}]^2. \quad (14')$$

Les relations (13), (14'), (15) et (16) permettent le calcul de la concentration des électrons et de la résistance R_b de l'échantillon compte tenu de :

$$R_b \neq \frac{\alpha}{[\text{e}']} \quad \text{où } \alpha = \text{Cte} > 0. \quad (17)$$

Il vient alors :

$$R_b \neq K \left(\frac{p_{\text{O}_2}^{1/2}}{p_{\text{CO}}} \right)^{1/2} \quad \text{avec } K = \text{Cte} > 0. \quad (18)$$

La formule (18) est également obtenue dans le cas de défauts atomiques V'_{O} ou Ti_i^{4+} compensés par des impuretés acceptrices A'_{Ti} supposées deux fois ionisées ($[\text{V}'_{\text{O}}] = [\text{A}'_{\text{Ti}}]$ ou $2[\text{Ti}_i^{4+}] = [\text{A}'_{\text{Ti}}]$).

Nous n'envisageons pas de chimisorption de l'oxygène à la surface des grains de l'oxyde, comme nous le ferons en milieu réducteur, pour deux raisons :

— en milieu oxydant ($p_{\text{O}_2} \sim 10^3$ Pa), TiO_2 est très résistif et, de ce fait, peu apte à chimisorber à sa surface des atomes d'oxygène ionisés (O_{ads}^-), ne disposant pas de suffisamment d'électrons ;

— des mesures de conduction faites sous $p_{\text{O}_2} = 10^3$ Pa de 670 à 1 670 K ne montrent pas la rupture de pente caractéristique d'une chimisorption (phénomène exothermique) qui apparaîtrait vers les températures peu élevées.

Pour tester la validité de l'expression (18), il faut connaître la loi de variation des pressions partielles avec le débit du mélange gazeux. Dans ce but, nous supposons que le volume du monoxyde de carbone à la sortie du four est soit une fonction linéaire, soit une fonction quadratique de débit. Nous obtenons ainsi, après calcul, figure 9, les pressions partielles p_{CO} et p_{O_2} . La figure 10 traduit en équivalent résistance cette variation des pressions partielles avec le débit. L'allure obtenue est tout à fait conforme à ce qui a été observé pour les capteurs résistifs dans ce milieu et dépend peu de la loi exacte de variation des pressions partielles avec le débit.

3.1.2. *Température 1 100 K.* — L'atmosphère est très proche de l'équilibre thermodynamique quel que soit le débit comme le montrent (Tab. I, II et III) les valeurs des résistances et de

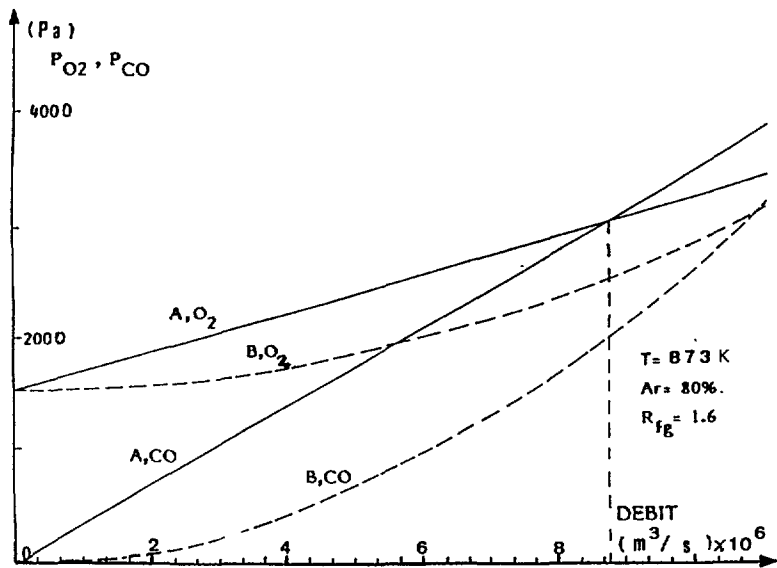


Fig. 9. — Variation des pressions partielles des gaz résiduels (O₂ et CO) en fonction du débit : A) loi linéaire ; B) loi quadratique.

[O₂ and CO calculated partial pressures as a function of the gas flow rate : A) linear law ; B) quadratic law.]

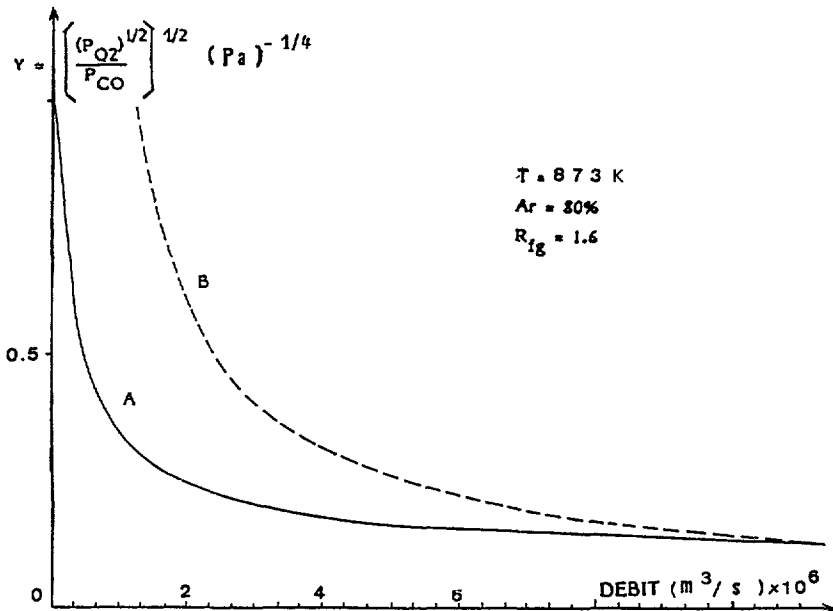
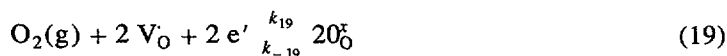


Fig. 10. — Variation du rapport $Y = \frac{(p_{O_2})^{1/4}}{p_{CO}^{1/2}}$, simulant la variation de résistance, en fonction du débit d'après les pressions partielles calculées de la figure 9.

[Ratio $Y = \frac{(p_{O_2})^{1/4}}{p_{CO}^{1/2}}$ as a function of the gas flow rate ; Y is calculated with the partial pressures plotted in figure 9.]

tension de la sonde ZrO_2 . Cet équilibre se traduit par :



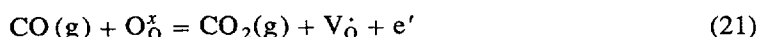
avec :

$$k_{19}[V_O]^2 [e']^2 p_{O_2} = k_{-19}[O_O^x]^2. \quad (20)$$

Il vient :

$$R_b \neq K' p_{O_2}^{1/4}; \quad K' = \text{Cte} > 0. \quad (18')$$

3.2 MILIEU RÉDUCTEUR. — Avec $R_{fg} = 2,4$, l'atmosphère est presque exclusivement composée de CO et CO_2 dont les pressions partielles sont indépendantes du débit (cf. Fig. 6). En particulier, nous avons $p_{CO_2} \geq 100 p_{O_2}$. Nous pouvons donc considérer que la non-stœchiométrie de l'oxyde est ici entièrement contrôlée par le couple CO/ CO_2 ; c'est-à-dire par l'équilibre :



par conséquent :

$$R \neq K'' \left(\frac{p_{CO_2}}{p_{CO}} \right)^{1/2} \quad \text{avec} \quad K'' = \text{Cte} > 0. \quad (18'')$$

D'après l'expression ci-dessus, la résistance des échantillons ne devrait pas varier avec le débit puisque p_{CO} et p_{CO_2} sont constantes (Fig. 6); c'est effectivement le cas de TiO_2 -M dès 870 K (Fig. 5). Nous noterons que la valeur de la résistance de TiO_2 -M est très proche de sa valeur à l'équilibre thermodynamique (Tab. II et III). Par contre, à 870 K, la résistance des autres capteurs varie avec le débit (Figs. 5 et 6). A plus haute température (1 100 K) le modèle précédent conviendrait pour expliquer la réponse des capteurs massifs TiO_2 -M et TiO_2 -PO (Fig. 7). Toutefois il est mis en échec par l'échantillon en couche TiO_2 -SF (Fig. 8) dont la spécificité est d'avoir un rapport surface sur volume plus important que les autres capteurs. Ceci nous conduit tout naturellement à penser que l'action de la surface doit être prise en compte. En effet, en milieu réducteur, les grains de TiO_{2-x} deviennent très conducteurs; la concentration élevée d'électrons favorise alors la chimisorption de l'oxygène à leur surface. Ces charges négatives créent des barrières d'énergie potentielle entre grains qui diminuent et contrôlent la conductivité électrique globale de l'échantillon.

En raison de la température assez élevée, nous supposons que les réactions (7) et (8) sont réversibles. Nous avons observé que la conductivité de TiO_2 -M, qui est fixée par $[CO_{ads}]$ et $[CO_{2ads}]$, est indépendante de p_{O_2} . La réaction (8), qui modifie ces concentrations avec $[O_{ads}^-]$ et p_{O_2} doit donc avoir une influence négligeable sur la cinétique de la réaction (7); aussi nous considérerons la réaction de chimisorption de l'oxygène comme un équilibre :



avec

S site superficiel libre
 e'_s électron de surface

ce qui donne :

$$\frac{[\text{O}_{\text{ads}}^-]}{N_s} \propto p_{\text{O}_2}^{1/2} \left(1 - \frac{[\text{O}_{\text{ads}}^-]}{N_s} \right) \frac{[e'_s]}{N_c} \quad (22)$$

avec

N_c . densité effective d'états par m³

N_s . nombre de sites superficiels par m² ~ 10¹⁹ m⁻²

D'où la résistance R_s de la couche due essentiellement aux joints de grains et aux effets de surface :

$$R_s \neq \frac{\alpha}{[e'_s]} = K''' \frac{1 - \theta}{\theta} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2} \quad (18)'''$$

avec θ (taux de recouvrement) = $\frac{[\text{O}_{\text{ads}}^-]}{N_s}$

$$K''' = \text{Cte} > 0 .$$

Cette relation suggère que dans le cas d'un taux de recouvrement variant peu avec le débit, la résistance doit varier en $p_{\text{O}_2}^{1/2}$. C'est ce qui a été observé à 870 K, figure 11, où la pente de la droite dans un diagramme log-log est très proche de $\frac{1}{2}$.

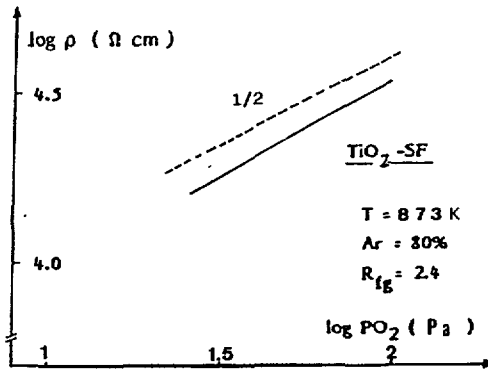


Fig. 11. — Variation de la résistivité des films TiO₂-SF à 870 K en fonction de la pression partielle d'oxygène d'après les résultats de la figure 6.

[Dependence of the TiO₂-SF film resistivity on oxygen partial pressure; p_{O_2} is obtained by chromatographic analysis (Fig. 6).]

Cette vérification expérimentale du modèle peut être confortée en calculant le taux de recouvrement en fonction du débit.

Nous avons effectué ce calcul en supposant que la charge superficielle au niveau de chaque grain était négative et suffisamment faible. Dans ce cas les électrons sont repoussés par cette charge et il s'établit une région de désertion. La courbure des bandes est obtenue en résolvant l'équation de Poisson écrite comme suit :

$$-\frac{d^2V}{dx^2} = \frac{q}{\epsilon} ([V_O] - [e']) \quad (23)$$

avec $[e']$ et $[V_O]$ les concentrations à la distance x de la surface du matériau

$$\varepsilon_r(\text{TiO}_2) = 100; \quad \varepsilon = \varepsilon_r \varepsilon_0.$$

Ces concentrations peuvent s'exprimer à l'aide du potentiel V , à l'abscisse x , celui du volume étant pris égal à zéro :

$$[e'] = [e']_b \exp \frac{qV}{kT}; \quad (24)$$

$$[V_O] = [V_O]_b \exp \frac{-qV}{kT}; \quad V < 0, \quad q > 0. \quad (25)$$

L'électroneutralité du volume implique $[e']_b = [V_O]_b$. Nous avons considéré que les lacunes d'oxygène étaient ionisées une fois. Cette hypothèse ne limite pas les conclusions tout en facilitant la résolution de l'équation (23). Nous en déduisons l'expression du taux de recouvrement :

$$\theta = - \frac{\varepsilon}{qN_s} \sqrt{\frac{8kT[e']_b}{\varepsilon}} \operatorname{sh} \frac{qV_s}{2kT} \quad (26)$$

où V_s est le potentiel de surface.

Pour calculer θ , nous avons besoin de connaître le potentiel de surface dont l'ordre de grandeur peut être obtenu à partir de la relation (24)

$$V_s \neq \frac{kT}{q} \log \frac{R_b}{R_s}$$

avec

$$R_e \neq R_b. \quad (27)$$

En régime stationnaire, R_b est différent de R_e où R_e est la résistance de l'échantillon TiO_2 -SF en équilibre thermodynamique. Néanmoins, en milieu réducteur, la réaction (21) est pratiquement la seule à contrôler la non-stœchiométrie de l'oxyde et, dans ce cas, nous avons $R_b = R_e$ (cf. Figs. 5 et 6 et Tab. II et III). La concentration d'électrons en volume $[e']_b$ est calculée à partir de la valeur de R_e , en prenant une mobilité électronique de $10^{-5} \text{ m}^2/\text{V.s.}$ (21).

Nous obtenons (Tab. IV) des valeurs de V_s d'un ordre de grandeur raisonnable qui décroît en valeur absolue lorsque la température s'élève. Il en est de même du taux de recouvrement θ comme on pouvait s'y attendre puisque la chimisorption de l'oxygène est un phénomène exothermique. Notre hypothèse d'un taux de recouvrement θ variant peu à 870 K avec le débit se trouve confirmée ce qui correspond au résultat expérimental d'une résistance variant en $p_{\text{O}_2}^{0.5}$. Toutefois, la légère variation de θ conduit d'après la formule (18''') à une variation de la résistance calculée en $p_{\text{O}_2}^{0.3}$. L'écart constaté avec la loi expérimentale peut être attribué au fait que la formule (27) qui donne le potentiel de surface n'est qu'approchée. Par ailleurs, le modèle classique des semi-conducteurs où les donneurs (ici V_O) sont immobiles, et donc en nombre constant, dans l'approximation de la désertion totale dans la zone de charge d'espace, conduit à θ variant de 0,98 % à 1 % lorsque le débit varie de 5 à $10 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$. La formule (18''') donne alors une variation de la résistance calculée en $p_{\text{O}_2}^{0.5}$. Ce dernier modèle correspond parfaitement à la variation de résistance observée expérimentalement ; il est donc de ce point de vue plus satisfaisant que le modèle précédent mais il est critiquable sur le plan théorique car les lacunes d'oxygène ne peuvent être considérées comme immobiles à 870 K comme le montre la variation de la résistance en $p_{\text{O}_2}^{1/4}$ dans le cas de l'équilibre thermodynami-

Tableau IV. — *Potentiel de surface et taux de recouvrement en fonction de la température et du débit.*

[Surface potential and coverage rate as a function of temperature and gas flow rate.]

Débit (m ³ /s) × 10 ⁶		5	6,7	8,3	10
T = 870 K	p _{O₂} (Pa)	11	24	41	70
	V _s (V)	- 0,48	- 0,49	- 0,5	- 0,5
	θ %	9,5	10	10,5	11
T = 1 100 K	V _s (V)	- 0,09	- 0,12	- 0,17	- 0,20
	θ (%)	1,3	1,7	2,6	3,2

que. Il faut toutefois souligner qu'à 870 K, les équilibres sont longs à s'établir pour les échantillons massifs, de l'ordre de 1 h, ce qui indique une migration peu rapide des lacunes d'oxygène. Nous en concluons que la situation réelle doit être intermédiaire aux deux modèles développés.

4. Conclusion.

Les écarts à la stœchiométrie présentés par l'oxyde de titane en présence d'atmosphère hors d'équilibre thermodynamique et composées de CO, O₂, CO₂ et Ar ont été étudiés dans le domaine de température (870-1 100 K) ; ces atmosphères sont d'autant plus éloignées de l'équilibre que le débit est élevé.

Nous avons montré que les variations de résistance des échantillons, en fonction du débit, dépendent du domaine de pression d'oxygène, de la température et de la morphologie des échantillons.

L'utilisation de l'analyse chromatographique des gaz et l'étude des caractéristiques citées conduisent aux conclusions suivantes.

A 870 K : dans le domaine oxydant :

— la non-stœchiométrie en volume de l'oxyde est déterminée par la cinétique des échanges avec la phase gazeuse et correspond à une variation de la résistance du matériau en $p_{O_2}^{1/4} p_{CO}^{1/2}$;

dans le domaine réducteur :

— la non-stœchiométrie en volume de TiO_{2-x} est fixée par le couple redox CO/CO₂ comme si l'atmosphère était en quasi-équilibre thermodynamique ;

— la chimisorption de l'oxygène contrôle la résistance des couches d'oxyde selon une loi en $p_{O_2}^{1/2}$ en créant des barrières de potentiel à la surface des grains ;

— les variations de résistance des échantillons qui sont croissantes avec le débit dans l'ordre massif — poreux — couche indiquent que la surface a une influence prépondérante. La sensibilité à l'oxygène est accrue par une morphologie qui à l'échelle macroscopique (échantillons poreux ou en couches) favorise la diffusion de l'oxygène et qui à l'échelle

microscopique permet la création de barrière de potentiels aux joints de grains (grande surface spécifique, joints de grains importants). Les modèles développés permettent le calcul du potentiel de surface lié à la chimisorption de l'oxygène et de retrouver la loi expérimentale à 870 K de la résistance des couches en fonction de la pression d'oxygène. La comparaison des modèles indique une diffusion relativement lente des lacunes d'oxygène à 870 K.

A 1100 K, l'atmosphère tend à être à l'équilibre thermodynamique :

— en atmosphère oxydante, tous les capteurs sont en équilibre avec la pression partielle d'oxygène ;

— en atmosphère réductrice, dominée par le couple redox CO/CO_2 , seule la couche $\text{TiO}_2\text{-SF}$ est sensible à la présence de trace d'oxygène.

D'une manière générale, nous pouvons conclure que la non-stœchiométrie d'oxyde en présence d'une atmosphère hors équilibre thermodynamique est déterminée par la cinétique des échanges avec l'atmosphère gazeuse. Dans certaines situations, tout se passe comme si l'atmosphère était en quasi-équilibre thermodynamique mais alors la morphologie des échantillons peut exalter des phénomènes de surface et modifier leur résistance.

Remerciements.

Nous remercions la Société SFERNICE (Nice, France) qui a préparé les couches de TiO_2 par sérigraphie.

Bibliographie

- [1] FLEMING W. J., Physical principles governing non ideal behavior of the zirconia oxygen sensor, *Electrochem. Sci. Technol.* **124** (1977) 21.
- [2] FLEMING W. J., Zirconia oxygen sensors : origin of non ideal behavior, Proceedings of the 8th Automotive Mat. Conf., Michigan, Published by Am. Ceram. Soc. (29 nov. 1975) p. 272.
- [3] FLEMING W. J., Device model of the zirconia oxygen sensor, *S.A.E. Trans* **8602** (1978) p. 1716.
- [4] ANDERSON J. E. et GRAVES Y. B., State-state characteristics of oxygen concentration cell sensors subjected to non equilibrium gas mixtures, *Electrochem. Sci. Technol.* **128** (1981) 294.
- [5] ANDERSON J. E. et GRAVES Y. B., Hysteresis effects with ZrO_2 oxygen sensors exposed to non-equilibrium oxygen-hydrocarbon mixtures, *J. Appl. Electrochem.* **13** (1983) 395.
- [6] FOULETIER J., Nouvelles méthodes d'étude des cellules à oxyde électrolyte solide à l'aide des jauges et pompes à oxygène, Thèse de Doctorat, Grenoble (1976).
- [7] SALAUN H., Etude du fonctionnement d'un capteur à oxygène dans des mélanges gazeux $\text{CO-CO}_2\text{-O}_2$ hors équilibre thermodynamique pour la régulation d'une combustion, Thèse Docteur Ingénieur, Grenoble (1985).
- [8] LOGOTHETIS E. M., Resistive-type exhaust gas sensors. Proceedings of the 8th Automotive Mat. Conf., Michigan, Published by Am. Ceram. Soc. (29 nov. 1975) p. 281.
- [9] WINDISCHMANN H., MARK P., A model for the operation of a thin-film SnO_x conductance-modulation carbon monoxide sensor, *Solid State Sci. Technol.* **126** (1979) 627.
- [10] MORRISON S. R., Mechanism of semiconductor gas sensor operation, *Sensors Actuators* **11** (1987) 283.
- [11] JERISIAN R., GAUTRON J. et LOUP J. P., Capteurs d'oxygène à base d'oxydes métalliques, contrat MIR, n° 84T0146 du 25.01.84.
- [12] COOK J. A., HAMBURG D. R., KAISER W. J. et LOGOTHETIS E. M., Engine dynamometer Study of the transient response of ZrO_2 and TiO_2 exhaust gas oxygen sensors, *J.A.E. Trans.* **9203** (1984) 3259.
- [13] HAMBURG D. R., COOK J. A., KAISER W. J. et LOGOTHETIS E. M., An engine-dynamometer study of the A/F compatibility between a three-way catalyst and an exhaust gas oxygen sensor, *J.A.E. Trans.* **9203** (1984) 3273.

- [14] BREYSSE M., GUENIN M., CLAUDEL B., LATREILLE H., VERON J., Catalysis of carbon monoxide oxidation by Cerium dioxide. I correlations between catalytic activity and electrical conductivity, *J. Catal.* **27** (1972) 275.
- [15] HEERMANN J. M., LATREILLE H., VERGNON P., VERON J., TEICHNER S., Mise en évidence d'une forme active de l'oxygène dans la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone par la mesure de la conductivité électrique du bioxyde de titane (anatase) en cours de catalyse, *J. Chim. Phys.* **6** (1974) 943.
- [16] BONDAR IZV AKAD NAUK SSR I. A., Phase transitions in TiO₂, *Neorganiche Skie Materialy* **7** (1971) 1183.
- [17] BAUMARD J. F., Défauts et propriétés électriques du rutile pur ou dopé à haute température (1 200-1 800 K), Thèse de doctorat, Orléans (1977).
- [18] PANIS D., Relation entre la conductivité électrique et les défauts dans le rutile réduit entre 1 250 et 1 750 K, Thèse 3^e cycle, Orléans (1976).
- [19] MARUCCO J. F., GAUTRON J., LEMASSON P., LOUP J. P., Corrélation entre les propriétés de TiO_{2-x} en équilibre à 1 100 °C et après trempe, *C.R. Acad. Sci. Paris* **289** (1979) C117.
- [20] MARUCCO J. F., GAUTRON J., LEMASSON P., Thermogravimetric and electrical study of non-stoichiometric titanium dioxide TiO_{2-x} between 800 and 1 100 °C, *J. Phys. Chem. Solids* **42** (1981) 363.
- [21] WILLIAMS D. E. et MC GEEHIN P., Solid-state gas sensors and monitors, *Specialist Period. Rep. Electrochem.* **9** (Royal Society of Chemistry, 1984) 246.