

Étude expérimentale et modélisation thermodynamique d'oxydes mixtes à base de Cu-Fe

Juliano SCHORNE PINTO^{1,2}, Laurent CASSAYRE¹, Antoine BARNABÉ²

¹ Laboratoire de Génie Chimique (LGC), Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, Toulouse

² CIRIMAT, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, Toulouse

Résumé :

Les oxydes mixtes à base de Cu-Fe présentent un grand intérêt technologique dans l'industrie du cuivre, ainsi que dans le développement de composés catalytiques et de dispositifs conducteurs et transparents [1,2,3]. Les deux oxydes mixtes stables dans ce système sont la solution solide spinelle ($\text{Cu}_y\text{Fe}_{3-y}\text{O}_4$) et la phase delafossite (CuFeO_2), généralement considérée comme un composé stœchiométrique et qui présente des propriétés électriques, magnétiques, optiques et optoélectriques remarquables.

Dans ce travail, une étude approfondie du système Cu-Fe-O a été menée par une approche couplant la caractérisation structurale et chimique (DRX in situ à haute température, MEB, microsonde de Castaing et μ -Raman) et la modélisation thermodynamique de type Calphad.

Les deux modèles thermodynamiques décrits dans la littérature [4,5] ont été comparés aux données expérimentales obtenues sur toute la gamme de composition Cu/(Cu+Fe) et jusqu'à 1100°C. Plus spécifiquement, la stœchiométrie de la phase delafossite a été étudiée en utilisant le frittage au plasma (SPS) pour l'obtention d'un échantillon bicouche dense, suivi d'un traitement thermique au four pour stabiliser la phase delafossite dans un gradient de concentration cuivre / fer.

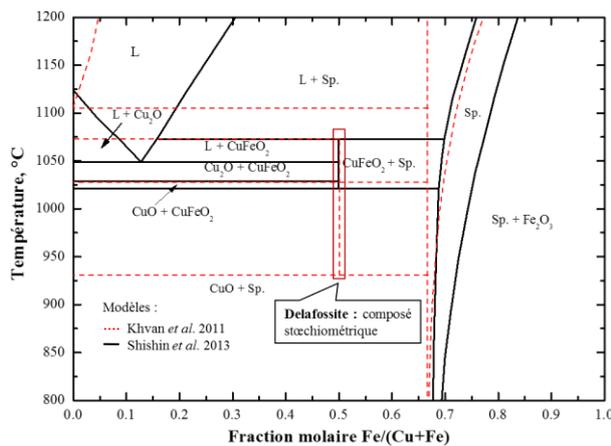
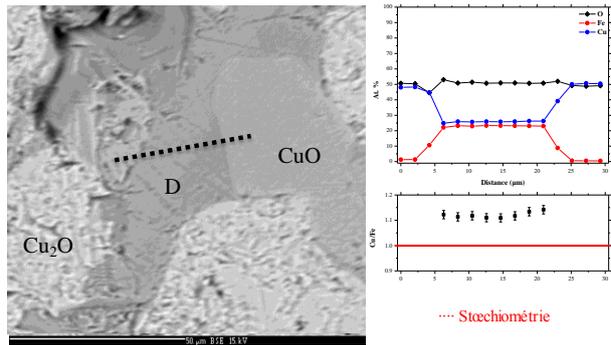


Diagramme de phase Cu-Fe-O sous air [4,5].



Présence de la phase delafossite sous-stœchiométrique en cuivre (composition du profil par la microsonde de Castaing).

Contrairement à la grande majorité des données bibliographiques existantes, la microsonde de Castaing couplée à une analyse structurale locale (μ -Raman) a montré que la phase delafossite peut être stabilisée avec un degré substantiel de non-stœchiométrie cationique. L'exposé vise à présenter les nouvelles informations générées au cours de cette étude et les améliorations pouvant être apportées aux modèles thermodynamiques existants.

- [1] Perrot P, Amout S, Vrestal J (2008) Copper – Iron – Oxygen. SI Günter Effenberg (Ed.), The Landolt-Börnstein Database, Springer-Verlag.
- [2] Lalanne M, Barnabé A, Mathieu F, Tailhades P (2009) Synthesis and Thermostructural Studies of a $\text{CuFe}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ Delafossite Solid Solution with $0 \leq x \leq 1$. Inorganic Chemistry 44(13): 6065-6071.
- [3] Kawazoe H, Yasukawa M, Hyodo H, Kurita M, Yanagi H, Hosono H (1997) P-type electrical conduction in transparent thin films of CuAlO_2 . Nature 389: 939-942.
- [4] Khvan AV, Fabrighnaya O, Savinykh G, Adam R, Seifert HJ (2011) Thermodynamic assessment of the Cu-Fe-O system. J. Phase Equilib. Diff. 32: 498-511
- [5] Shishin D, Hidayat T, Jak E, Deckerov SA (2013) Critical assessment and thermodynamic modeling of Cu-Fe-O system. CALPHAD 41: 160-179.