

Observation par r.p.e. de l'effet d'un traitement thermique en atmosphère réductrice sur l'état d'oxydation du manganèse dans les solutions solides $(\text{La}_2\text{O}_3)_{1-x}-(\text{CeO}_2)_x$

N. FERRER-ANGLADA

Física del Estado Sólido, Facultad de Física, Diagonal, 645, Barcelona-28. Spain

ET G. BACQUET

Laboratoire de Physique des Solides, associé au CNRS, 118 route de Narbonne, 31077 Toulouse Cédex, France

Received January 15, 1979

Manganese-doped (~200 ppm) single-crystal $(\text{La}_2\text{O}_3)_{1-x}-(\text{CeO}_2)_x$ samples, with $x = 0.20, 0.25,$ and 0.30 were investigated by ESR before and after annealing at 500°C for 5 hr in a hydrogen atmosphere. Spectra obtained before annealing showed that the valence state of manganese depended upon the amount of CeO_2 in the solid solutions. After annealing the valence changes $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$ and $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ were evident.

Introduction

Les solutions solides formées par l'adjonction d'oxydes de métaux tétravalents (MO_2) à des sesquioxydes de lanthanide (Ln_2O_3) dans le domaine riche en Ln_2O_3 présentent un intérêt certain. Elles ont été étudiées soit du point de vue de la réactivité chimique des solides (1) soit du point de vue structural (2-4).

Le présent travail porte sur le système $\text{La}_2\text{O}_3-\text{CeO}_2$. Par diffraction des rayons X (3) et microscopie électronique à haute résolution (4) il a été montré que, sous l'action d'un recuit à 1550°C en atmosphère oxydante, il apparaissait des phases nouvelles correspondant à l'insertion de tranches de CeO_2 dans la structure hexagonale de La_2O_3 suivant l'axe c , la séquence des plans qui ne contiennent chacun qu'un seul type d'atome est:

... La O La OO Ce OO La O La OO ...

Cela a conduit à proposer des modèles pour ces phases dites "ordonnées" qui tiennent compte, non seulement des résultats fournis par les deux méthodes précitées, mais aussi de ceux résultant de l'étude par RPE, à la température ambiante, de monocristaux de $\text{La}_2\text{O}_3-\text{CeO}_2$ dopés au manganèse (5, 6). Au cours des investigations entreprises par cette technique, il a été constaté que le manganèse pouvait changer de valence en fonction du taux d'oxyde de cerium présent dans les solutions solides d'une part et de l'action du recuit oxydant d'autre part. Les spectres de résonance enregistrés étaient ceux de Mn^{2+} ($3d^5, S = \frac{5}{2}$) pour des teneurs en CeO_2 inférieures ou égales à 20 mole% et ceux de Mn^{4+} ($3d^3, S = \frac{3}{2}$) au-delà de 20 mole% de CeO_2 . L'intensité des spectres de RPE ne correspondant pas à la teneur en manganèse des échantillons (≤ 200 ppm) déterminée par activation neutronique, cela suggérait le passage par l'étape Mn^{3+} (5)

dont la résonance n'a pas pu être détectée même lors d'expériences faites à 1,5 K car le taux de dopant était bien trop faible. Il faut en effet se rappeler qu'en symétrie axiale le niveau électronique le plus bas pour Mn^{3+} correspond à un doublet d'états $|\pm 2\rangle$ (7) donnant lieu à des transitions dipolaires magnétiques $\Delta M = 4$ fortement interdites.

Pour essayer de confirmer le passage par la valence 3+ du manganèse, nous avons envisagé d'étudier l'influence d'un traitement thermique en atmosphère réductrice d'hydrogène.

I. Echantillons et traitements thermiques

Les monocristaux utilisés dans nos expériences ont été obtenus par cofusion des oxydes constituants au foyer d'un four solaire du Laboratoire des Ultra-Réfractaires d'Odeillo (France), suivie d'un refroidissement lent suivant la technique précédemment décrite (8).

D'une manière générale, tous les échantillons fabriqués ont été recuits à l'air à 800°C, ce qui avait pour effet de faire prendre la valence 4+ aux quelques 1 à 2% de Ce^{3+} présents dans la solution solide.

Nos monocristaux de $(La_2O_3)_{1-x}-(CeO_2)_x$ avec $x = 0,20$ et $x = 0,25$ avaient subi ce seul traitement thermique et se trouvaient donc dans la phase dite "désordonnée" (atomes de Ce répartis au hasard dans la matrice ou formant de petits domaines plans de quelques atomes). Par contre, le spécimen contenant 30 mole% d'oxyde de cerium était dans la phase "ordonnée" en ce sens qu'il avait été recuit pendant 5 hr à 1550°C en atmosphère oxydante. Pour simplifier l'écriture les spectres correspondant à de tels échantillons seront désignés par ST, et ceux obtenus après le recuit à 500°C pendant 5 hr en atmosphère d'hydrogène, par T.

II. Résultats

1. Spectres ST

(a) $(La_2O_3)_{0,8}-(CeO_2)_{0,2}$. Le spectre enregistré est celui de l'ion Mn^{2+} , les valeurs de l'écart hyperfin étant $|A_{||}| = 70,8 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ et $|A_{\perp}| = 67,6 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Seules les six raies de la transition de structure fine $M = -\frac{1}{2} \rightarrow +\frac{1}{2}$ qui ne présentent qu'une faible anisotropie, sont observées. Nous désignerons par I_0 l'intensité des raies du spectre obtenu pour $H||c$ qui nous servira de référence.

(b) $(La_2O_3)_{0,75}-(CeO_2)_{0,25}$. Avec d'autres échantillons de cette composition il avait été précédemment observé pour $H||c$, un spectre de faible intensité attribuable au Mn^{4+} ($|A_{||}| = 64 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$). Ce spectre, très anisotrope, n'était plus visible dès que le champ magnétique faisait, avec l'axe c , un angle supérieur à 7°. Après chauffage de ces monocristaux à 1550°C dans l'air pendant 5 hr, l'intensité d'un tel spectre était multipliée par 4 ou 5.

Nous rappelons ici que dans les solutions solides $(La_2O_3)_{1-x}-(CeO_2)_x$ le manganèse ne prend la valence 4+ que lorsqu'il se trouve dans un plan de lanthanes adjacent à un plan de ceriums (phase "ordonnée") ou à un groupement de quelques ceriums situés dans un même plan perpendiculaire à l'axe c (phase "désordonnée"). Ce phénomène, connu sous le nom d'induction de valence, a été initialement mis en évidence par Selwood, lors du dépôt d'oxydes du type M_2O_3 sur du TiO_2 (9).

Avec l'échantillon que nous avons utilisé, soit qu'il ait évolué dans le temps, soit qu'il n'ait pas été correctement orienté dans le champ magnétique, nous n'avons pu observer qu'une raie isotrope large de 5 G et centrée à $g_e = 2,0023 \pm 0,0001$ (Fig. 1a), dont nous discuterons plus tard.

(c) $(La_2O_3)_{0,70}-(CeO_2)_{0,30}$. Le comportement de ces échantillons est identique à celui présenté par les monocristaux

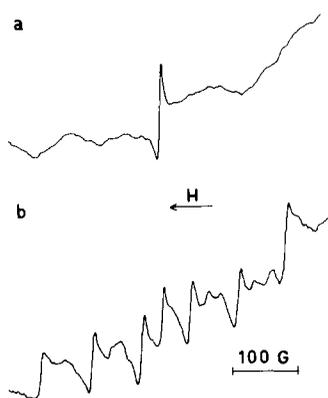


FIG. 1. (a) Spectre obtenu à la température ambiante pour l'échantillon $(\text{La}_2\text{O}_3)_{0,75}\text{-(CeO}_2)_{0,25}$ avant traitement thermique en atmosphère réductrice. La direction du champ magnétique est voisine de celle de l'axe c . (b) Spectre donné par le même échantillon après 5 hr de chauffage à 500°C en atmosphère d'hydrogène. $H\parallel c$. Les conditions expérimentales sont les mêmes pour les deux spectres.

contenant 25 mole% de CeO_2 . Seule l'intensité du spectre de Mn^{4+} y est plus intense, surtout dans le cas de la phase "ordonnée qui était celle de spécimen étudié lors de ce travail. On ne voyait pas de raie isotrope à $g = g_e$ dans le spectre enregistré.

2. Spectres T

(a) *Echantillons contenant 20 et 25 mole% de CeO_2 .* Le spectre observé est celui de Mn^{2+} . Pour une teneur en oxyde de cerium de 20 mole% son intensité I est égale à $5 I_0$. Pour l'échantillon contenant 25 mole% de CeO_2 , l'intensité du spectre T (Fig. 1b) est de l'ordre de $0,75 I_0$. La raie à $g = 2,0023$ est toujours présente, sa hauteur semblant toutefois avoir un peu diminué.

(b) *Echantillon contenant 30 mole% de CeO_2 .* Le spectre du Mn^{4+} a totalement disparu et on ne voit que la raie isotrope à $g = g_e$. Son intensité est trois fois plus forte que celle correspondant au spectre T de l'échantillon contenant 25 mole% de CeO_2 .

III. Discussion

Les résultats exposés ci-dessus montrent d'une manière indubitable que, sous l'action du recuit en atmosphère d'hydrogène, il y a un changement de l'état de valence du manganèse dans les solutions solides que nous avons étudiées. Un phénomène analogue avait déjà été constaté dans d'autres matrices par Cordischi et ses collaborateurs (10, 11).

Dans notre cas on a les processus de réduction $\text{Mn}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{3+}$ (pour 30 et 25 mole% de CeO_2) et $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ (pour les teneurs en oxyde de cerium inférieures ou égales à 25 mole%). Cela confirme les hypothèses émises sur l'existence, en qualité variable, du manganèse trivalent dans le système $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ et ce pour toutes les teneurs en oxyde de cerium (5). Le traitement thermique à 1550°C en atmosphère oxydante favorise le processus inverse: $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$.

Le rappel fait au paragraphe II.1.b sur Mn^{4+} nous amène maintenant à nous poser des questions sur ce qu'il advient quand il change de valence. Est-il en particulier responsable de la raie isotrope observée à $g = g_e$? Nous ne le pensons pas. En effet, les concentrations en manganèse de nos échantillons (≈ 200 ppm) sont bien trop faibles pour que nous puissions dire que cette raie, large de seulement 5 G, ait la même origine que celle ($g \approx 2$, $\Delta H \approx 300$ G) observée par Cordischi *et al.* (12) pour les fortes teneurs en manganèse dans TiO_2 et qu'ils ont attribuée à Mn^{2+} dans MnTiO_3 . Néanmoins, cela n'exclut pas qu'il puisse exister des microdomaines de MnCeO_3 dans nos échantillons. Seulement ils seraient trop peu nombreux pour conduire à une résonance observable.

Par contre, il se pourrait très bien qu'il existe des domaines plus grands (dont le nombre et l'étendue croîtraient avec la teneur en cerium) de Ce_2O_3 (composé ayant

une structure très voisine de celle de La_2O_3) car le recuit en atmosphère réductrice à 500°C est susceptible de transformer également une partie des Ce^{4+} en Ce^{3+} (F. Sibieude, communication privée). Nous n'avons pas pu faire de diagrammes de diffraction des rayons X destinés à vérifier si oui ou non nos échantillons contenaient la phase Ce_2O_3 car, même si les monocristaux de $(\text{La}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{CeO}_2)_x$ sont moins sujets à l'hydratation que ceux de La_2O_3 pur (13) ils se dégradent assez rapidement s'ils sont laissés à l'air.

Cependant, nous pouvons dire que la raie à $g = g_e$ n'est pas due à l'ion Ce^{3+} ($4f^1 \ ^2F_{5/2}$, $\langle J \| A \| J \rangle = \frac{6}{7}$) à l'état isolé car sa résonance n'est observable qu'à $4,2 \text{ K}$ et les valeurs de g_{\parallel} et g_{\perp} qui lui correspondent sont très différentes de $2,0023$ (14).

Par ailleurs, étant donné le caractère lamellaire des solutions solides $\text{La}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ il nous paraît peu vraisemblable que l'interaction entre les spins électroniques de nombreux Ce^{3+} voisins dans des plans perpendiculaires à l'axe c , conduise à l'observation à 20°C d'une raie isotrope unique rétrécie par échange.

Nous ne voyons donc pas quel est le défaut responsable de cette raie à $g = g_e$. A nos yeux cela n'est pas trop important car nous avons pu confirmer notre hypothèse de l'existence de Mn^{3+} dans nos échantillons, ce qui constituait le but de nos expériences.

Remerciements

Nous remercions le Dr. F. Sibieude pour la réalisation des monocristaux utilisés dans nos expériences, ainsi que le Dr. J. P. Peyrade et Mr. Y. Phillippe qui se sont chargés du traitement thermique en atmosphère réductrice.

Bibliographie

1. A. CIMINO ET V. INDOVINA, *J. Catal.* **17**, 94 (1970).
2. F. SIBIEUDE, *J. Solid State Chem.* **7**, 7 (1973).
3. F. SIBIEUDE, D. HERNANDEZ, ET M. FOEX, *C.R. Acad. Sci. C* **278**, 1273 (1974).
4. F. SIBIEUDE, G. SCHIFFMACHER, ET P. CARO, *J. Solid State Chem.* **23**, 361 (1978).
5. C. BOUYSSSET, Thèse Université Paul Sabatier, Toulouse (1977).
6. G. BACQUET, C. BOUYSSSET, P. CARO, G. SCHIFFMACHER, ET F. SIBIEUDE, *J. Phys. (Paris)*, **38**, C7, 102 (1977).
7. H. J. GERRITSEN ET E. S. SABISKY, *Phys. Rev.* **132**, 1507 (1963).
8. C. BOUYSSSET, C. ESCRIBE, G. BACQUET, J. DUGAS, ET F. SIBIEUDE, *Mater. Res. Bull.* **11**, 67 (1976).
9. P. W. SELWOOD, *J. Amer. Chem. Soc.* **70**, 883 (1948).
10. M. VALIGI, D. CORDISCHI, D. GAZZOLI, ET V. INDOVINA, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **38**, 1249 (1976).
11. M. VALIGI, ET D. CORDISCHI, "Reactivity of Solids," VIII International Symposium on the Reactivity of Solids, Chalmers University of Technology (1976).
12. D. CORDISCHI, M. VALIGI, D. GAZZOLI, ET V. INDOVINA, *J. Solid State Chem.* **15**, 82 (1975).
13. M. FOEX, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 109 (1961).
14. A. ABRAGAM ET B. BLEANEY, R.P.E. des ions de transition, p. 311, Paris (1971).