

La stabilisation partielle du manganèse(V) en coordinence octaédrique au sein d'un réseau oxygéné: Préparation et caractérisation physico-chimique du composé $\text{La}_2\text{LiMnO}_{6-x}$

GÉRARD DEMAZEAU,* EUN OK OH-KIM,* JIN-HO CHOY,†
ET PAUL HAGENMULLER*

*Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS, Université Bordeaux I, 351, cours de la Libération, 33405 Talence Cedex, France; et †Department of Chemistry, College of Natural Sciences, Seoul National University, Seoul 151-742, République de Corée

Received November 27, 1990; in revised form April 22, 1992; accepted April 30, 1992

Manganese(V) has been stabilized in an oxygen-deficient perovskite, $\text{La}_2\text{LiMn(IV)}_{0.67}\text{Mn(V)}_{0.33}\text{O}_{5.67}$, using high oxygen pressure (70 kbar, 900°C). The lattice constant of the cubic cell is equal to 3.853 Å. The oxidation states of manganese are determined by redox titration and magnetic measurements. From a simple model considering the association of oxygen vacancies ($O_h \rightarrow T_d$), the average ionic radius of Mn(V) in O_h symmetry has been estimated as 0.49 Å. X-ray photoelectron spectroscopy study also indicates the existence of Mn(V) in both O_h and T_d symmetries. © 1992 Academic Press, Inc.

Le manganèse(V) a été stabilisé sous haute pression d'oxygène au sein de l'oxyde $\text{La}_2\text{LiMn(IV)}_{0.67}\text{Mn(V)}_{0.33}\text{O}_{5.67}$ de structure perovskite lacunaire ($a = 3,853 \text{ \AA}$). Le degré d'oxydation a été mis en évidence par dosage d'oxydo-réduction et mesures magnétiques. L'évaluation du rayon ionique du manganèse(V) et une étude par XPS montrent que 50% environ du manganèse(V) est en coordinence octaédrique, 50% ayant un environnement tétraédrique. © 1992 Academic Press, Inc.

Introduction

La stabilisation de degrés d'oxydation usuels des éléments de transition a constitué ces dernières années un domaine d'activité relativement important en Chimie du Solide (1). Si la motivation essentielle était une meilleure connaissance de la liaison chimique et ses conséquences sur l'évolution des propriétés physiques, il en a résulté cependant dans quelques cas particuliers des recherches orientées vers des applications potentielles. C'est le cas, par exemple, du cobalt(III) et des études portant sur les cor-

relations entre le changement de configuration électronique au sein de certains oxydes et leur activité catalytique et plus récemment du cuivre(III) et des propriétés de supraconduction d'oxydes à valences mixtes (2).

Nous décrivons dans ce mémoire la stabilisation et la caractérisation du manganèse(V) en coordinence $\langle 6 \rangle$ au sein d'un réseau oxygéné. Du fait de sa faible taille d'une part, et de sa configuration en $3d^2$ d'autre part, le manganèse(V) n'était connu jusqu'ici qu'en site tétraédrique ($e^2t_2^0$). Ainsi Mn(V) a-t-il été stabilisé au sein de tétraèdres

(MnO_4)³⁻ dans des oxydes tels que A_3MnO_4 ($\text{A} = \text{Li}, \text{K}$), $\text{Ba}_3(\text{MnO}_4)_2$, $\text{Ba}_5(\text{MnO}_4)_3(\text{OH})$, et $\text{Ba}_5(\text{MnO}_4)_3\text{Cl}$ (3-6).

Trois facteurs pouvaient permettre de stabiliser le manganèse(V) en coordinence octaédrique: (i) la pression favorisant l'accroissement de coordinence (7), (ii) le renforcement de la covalence de la liaison Mn-O au travers de la mise en compétition de cette liaison avec d'autres plus faibles, et (iii) le caractère oxydant du milieu réactionnel. L'utilisation du paramètre pression impose le choix d'une matrice appropriée qui reste stable une fois le matériau obtenu. Nous avons donc choisi une structure de type perovskite.

Pour stabiliser la liaison (Mn-O) au sein des sites B de coordinence octaédrique, nous l'avons mise en compétition avec six liaisons faibles (Li-O). Un tel environnement avait déjà montré son efficacité pour stabiliser Fe(V) ou V(V) en sites de symétrie O_h (8, 9). La composition proposée était donc A_2LiMnO_6 .

Du fait du potentiel d'ionisation élevé (170 eV environ) mis en jeu lors de l'élaboration du degré (V) du manganèse, il était indispensable d'accroître le pouvoir oxydant du milieu réactionnel. L'utilisation d'oxygène sous pression apparaissait alors comme un moyen complémentaire, particulièrement judicieux, pour stabiliser Mn(V) au sein de la perovskite A_2LiMnO_6 . De plus le lanthane(III) a été choisi comme cation A afin, d'une part, de permettre—étant donné son caractère diamagnétique—une caractérisation magnétique ultérieure, d'autre part, d'éviter une distorsion structurale trop importante du réseau perovskite.

Préparation de la phase $\text{La}_2\text{LiMnO}_{6-x}$

$\text{La}_2\text{LiMnO}_{6-x}$ est préparé en trois étapes. La première est une calcination à 700°C du mélange des nitrates correspondants. Les quantités de nitrate de lithium utilisées sont nettement supérieures à celles corres-

pondant à la stœchiométrie afin de compenser la sublimation rapide de Li_2O à cette température. Cette première étape est suivie d'un recuit à 750°C pendant 50 mn. La troisième opération est un court traitement (10 mn) sous très haute pression d'oxygène (70 kbar) à une température de 900°C au sein d'un équipement de type "belt". L'oxygène formé *in situ* provient de la décomposition thermique de KClO_3 (10). KCl formé est éliminé ensuite par lavage rapide à l'eau distillée.

Le degré d'oxydation du manganèse est déterminé par dosage d'oxydo-réduction après dissolution dans une solution d'iode de potassium. L'iode libéré est dosé par une solution titrée de thiosulfate de sodium. Il s'avère voisin de $4,32 \pm 0,02$. Une telle valeur implique un taux de Mn(V) de l'ordre de 32% et une formulation effective $\text{La}_2\text{LiMnO}_{5,67}$ avec la présence de lacunes d'oxygène.

Étude radiocristallographique

Le diffractogramme de $\text{La}_2\text{LiMnO}_{5,67}$ caractérise une structure perovskite de symétrie cubique. Le paramètre a vaut $3,853 \pm 0,005$ Å. Aucune raie de surstructure résultant d'un ordre Li/Mn n'a pu être décelée sur le spectre de Guinier. Ce phénomène pourrait être dû à l'existence d'un taux important de lacunes d'oxygène au sein d'un réseau de type perovskite. L'indexation du spectre de poudre ainsi que les intensités des raies de diffraction sont données au tableau I.

Récemment, au sein de phases $\text{La}_2\text{LiM(V)O}_6$, nous avons mis en évidence une relation linéaire entre le paramètre de la maille perovskite (a) et le rayon moyen du cation M(V) (11) (Fig. 1). Sur la base de cette relation et de la valeur de a , le rayon ionique moyen du manganèse s'avère voisin de 0,49 Å.

Du fait de la configuration $3d^3$, Mn(IV) est stabilisé en site O_h ($t_{2g}^3e_g^0$). En revanche, les

TABLEAU I
INDEXATION DU SPECTRE DE DIFFRACTION X DE LA
PHASE $\text{La}_2\text{LiMnO}_{6-x}$

$h k l$	$d_{\text{obs}} (\text{Å})$	$d_{\text{calc}} (\text{Å})$
1 0 0	3.866	3.853
1 1 0	2.728	2.724
1 1 1	2.226	2.224
2 0 0	1.925	1.926
2 1 0	1.722(2)	1.7231
2 1 1	1.573(6)	1.5730
2 2 0	1.361(6)	1.3622
2 2 1	1.284(6)	1.2843
3 1 0	1.218(7)	1.2184
3 1 1	1.161(7)	1.1617
2 2 2	1.109(7)	1.1122
3 2 0	1.069(8)	1.0686

lacunes d'oxygène sont préférentiellement associées à Mn(V) du fait de sa faible taille. Deux hypothèses peuvent donc être formulées:

—Mn(V) est simultanément en symétrie O_h et T_d (deux lacunes anioniques étant

associées pour transformer un site O_h en site T_d (Fig. 2);

—Mn(V) est en symétrie O_h et C_{4V} (une lacune d'oxygène transformant un site O_h en site C_{4V}) (12).

Du fait de la configuration électronique de Mn(V) d^2 et de sa stabilisation préférentielle en site T_d ($e^2t_2^0$), la première hypothèse semble plus probable. Dans le cas de $\text{La}_2\text{LiMn}(\text{IV})_{2x}\text{Mn}(\text{V})_{1-2x}\text{O}_{6-x}$ ($x \approx 0,33$), le rayon moyen du manganèse (\bar{r}) peut donc s'exprimer, de manière formelle, en fonction de trois rayons ioniques: Mn(IV) en site O_h ($2x$), Mn(V) en coordination $\langle 4 \rangle$ ($x/2$), et Mn(V) en coordination $\langle 6 \rangle$ ($1 - \frac{5}{2}x$):

$$\bar{r} = 2xr_{\text{Mn(IV)}^{\langle 6 \rangle}} + (1 - \frac{5}{2}x)r_{\text{Mn(V)}^{\langle 6 \rangle}} + \frac{x}{2}r_{\text{Mn(V)}^{\langle 4 \rangle}}$$

Les valeurs respectives des rayons ioniques de $\text{Mn}^{\langle 6 \rangle}_{(\text{IV})}$ et $\text{Mn}^{\langle 4 \rangle}_{(\text{V})}$ données par Shannon et Prewitt (11) sont 0,53 et 0,33 Å. Le rayon ionique calculé pour Mn(V) en coordination $\langle 6 \rangle$ est donc voisin de $0,49 \pm 0,01$ Å; cette valeur est compatible

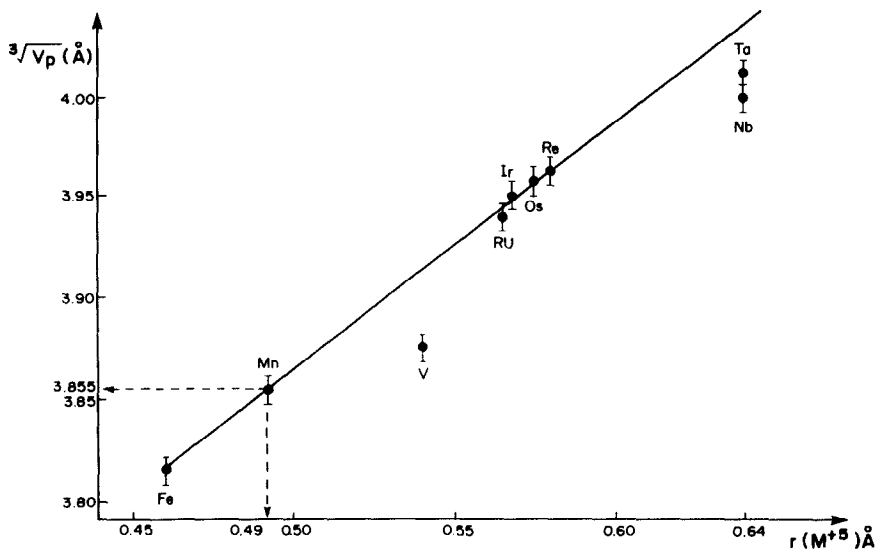


FIG. 1. Variation des paramètres de la maille perovskite en fonction des rayons ioniques moyens du cation $M(\text{V})$.

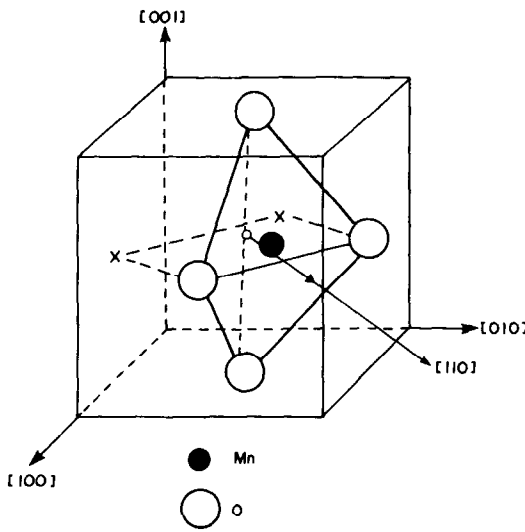


FIG. 2. Formation d'un tétraèdre à partir d'un octaèdre par perte de deux oxygènes (11).

avec l'évolution des rayons ioniques des cations $M(V)$ en site O_h pour la première série des éléments de transition (13).

Étude magnétique

La susceptibilité magnétique a été déterminée à l'aide d'une balance de type Faraday étalonnée avec le sulfate hydraté de gadolinium $Gd_2(SO_4) \cdot 8H_2O$ (14). Cependant, l'existence d'une composante ferromagnétique à basse température nous a conduit également à mener une étude au magnétomètre de Foner. Cette composante pourrait s'expliquer par la présence de $Mn_{(IV)}^{<6>}$ et $Mn_{(V)}^{<6>}$ au sein du réseau entraînant entre $Mn_{(IV)}^{<6>}$ et $Mn_{(V)}^{<6>}$ un couplage de type super-superéchange ($t_{2g}^3 - p_\pi - t_{2g}^2$) de caractère ferromagnétique (Fig. 3). Pour préciser le comportement magnétique de $La_2LiMnO_{5,67}$ en fonction de la température, la valeur de χ_M a été extraite pour chaque température de la courbe: $\sigma = \sigma_{ferrom} + \chi H$ (Fig. 4). La courbe représentant $\chi_M^{-1} = f(T)$ est donnée à la figure 5. La valeur expérimentale de la constante de Curie ($C_{exp} \cong 1,585$) permet sur la base de l'hypothèse

d'une faible constante de couplage spin-orbite du manganèse(V) (en prenant donc $C_{Mn(V)} \cong 1$ et $C_{Mn(IV)} \cong 1,875$) de proposer une composition de cette phase: $La_2LiMn(IV)_{0,68}Mn(V)_{0,32}O_{5,66}$. Le taux de Mn(V) ainsi calculé ($\cong 33\%$) est très voisin de celui trouvé par dosage chimique.

Étude par RPE

La présence de Mn(IV) au sein de $La_2LiMnO_{5,67}$ a été confirmée par RPE à 293 K. Le spectre comporte un pic parfaitement symétrique centré sur $g = 1,995 \pm 0,001$ (Fig. 6). Cette valeur de g est voisine de celle observée pour Mn(IV) en site octaédrique au sein de l'oxyde $Sr_{0,50}La_{1,50}Li_{0,50}Mn_{0,50}O_4$ (15).

Caractérisation de la phase $La_2LiMnO_{5,67}$ par XPS

Les spectres XPS ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Perkin-Elmer 550 XPS/AES. Le rayonnement $MgK\alpha$ ($h\nu =$

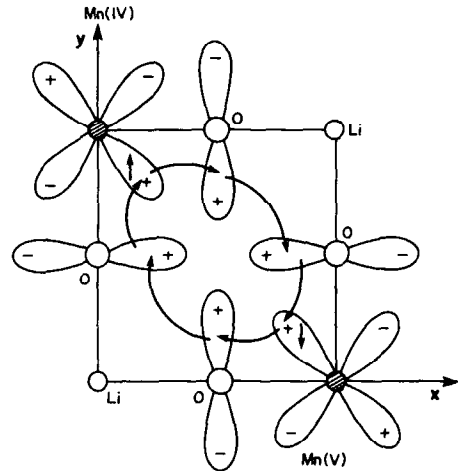


FIG. 3. Couplage de type super-superéchange proposé entre deux orbitales T_{2g} de $Mn^{(6)}(IV)$ et $Mn^{(6)}(V)$ faisant intervenir deux atomes d'oxygène proches voisins. $Mn(IV)-O-O-Mn(V)$; $d_{xy} - 2p_x - 2p'_y - d_{xy}$; $d_{xy} - 2p_z - 2p'_y - d_{xy}$.

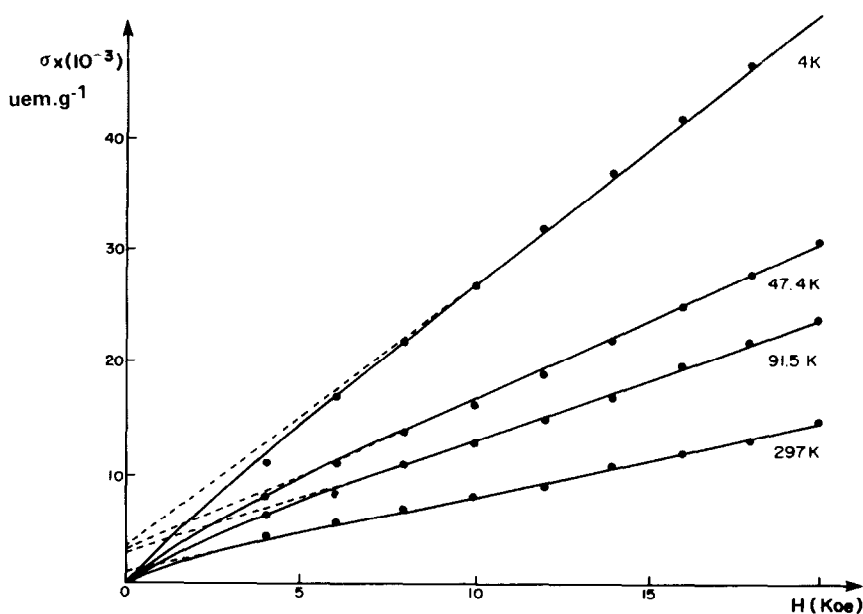


FIG. 4. Variation de σ en fonction du champ magnétique appliqué pour $\text{La}_2\text{LiMnO}_{5,67}$.

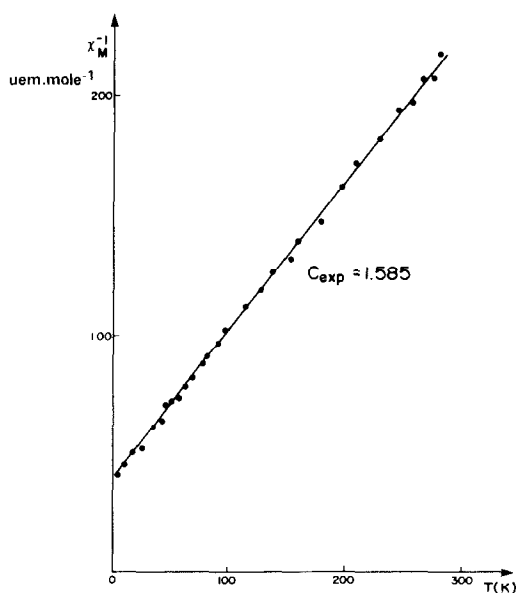


FIG. 5. Variation thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique molaire pour la phase $\text{La}_2\text{LiMnO}_{5,67}$ après correction de la composante ferromagnétique.

1253,6 eV) a été utilisé pour l'étude de l'environnement chimique du manganèse. La pression au sein du spectromètre était inférieure à 10^{-10} Torr.

A titre comparatif, les mesures ont été effectuées pour les phases $\text{BaLaMgMnO}_{5,5}$ et $\text{BaLaMgMnO}_{5,75}$, qui contiennent l'une uniquement Mn(IV), l'autre 50% de Mn(IV) et 50% de Mn(V) à égalité entre les deux types de site également. Les résultats figurent au tableau II. Dans tous les cas, les énergies sont données par rapport à celle du pic de carbone (284,6 eV).

Pour $\text{La}_2\text{LiMnO}_{5,67}$, la bande d'énergie de liaison pour les électrons Mn $2p_{3/2}$ peut être déconvoluée en deux bandes: l'une intense (642,6 eV), l'autre relativement faible (644,1 eV) (Fig. 7). L'existence simultanée du manganèse(IV) et (V) dans la phase $\text{La}_2\text{LiMnO}_{5,67}$ ayant été mise en évidence clairement, l'éclatement en deux composantes principales de la bande Mn $2p_{3/2}$ pourrait s'expliquer par la coexistence des deux états d'oxydation. Si nous nous appuyons

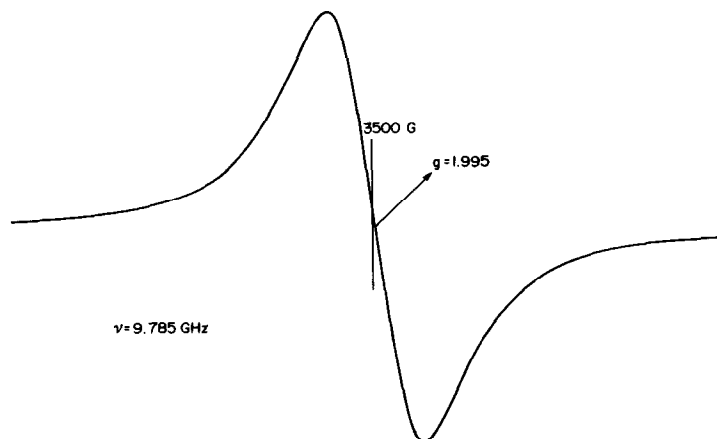


FIG. 6. Spectre RPE de $\text{La}_2\text{LiMnO}_{5,67}$ à 293 K.

sur le dosage d'oxydo-réduction (Mn(IV), 68%, Mn(V), 32%), les deux bandes peuvent être attribuées aux bandes d'énergie de liaison des électrons: Mn(IV) $2p_{3/2}$ (la plus intense) et Mn(V) $2p_{3/2}$ (la plus faible). Cette interprétation expliquerait la bande Mn(IV) $2p_{3/2}$ mise en évidence pour $\text{BaLaMgMnO}_{5,5}$ à 642,6 eV. La bande faible à une énergie de 648 eV pourrait être attribuée au manganèse(V) en coordinence tétraédrique, la configuration ($e^2t_2^0$) étant particulièrement stable.

Pour la phase $\text{La}_2\text{LiMnO}_{5,67}$, le caractère plus ionique des liaisons (Li-O) expliquerait que les liaisons (Mn-O) concurrentes sont plus fortes et favorisent, par une formula-

tion plus proche de la stoechiométrie, la formation d'une grande quantité de Mn(V).

A la figure 8, les énergies de liaison pour les électrons Mn $2p_{3/2}$ au sein de divers oxydes (16-20) sont données en fonction du degré d'oxydation du manganèse en coordinence $\langle 6 \rangle$. On peut remarquer l'existence d'une relation linéaire entre les valences des ions manganèse et les énergies de liaisons. $E \approx 644$ eV semble bien correspondre au degré V du manganèse en coordinence $\langle 6 \rangle$.

Conclusion

Le recours simultané, à de hautes pressions d'oxygène et au renforcement des liai-

TABLEAU II

ENERGIE DE LIAISON POUR DIVERS ÉLÉMENTS AU SEIN DE COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU MANGANÈSE

Electrons excités	Energies de liaison (eV) ^a		
	$\text{BaLaMgMnO}_{5,5}(19)$	$\text{La}_2\text{LiMnO}_{5,67}$	$\text{BaLaMgMnO}_{5,75}(19)$
		642.6	
Mn $2p_{3/2}$	642.6	644.1	643.6
Mn $2p_{1/2}$	654.6	653.6	655.6
O $1s$	531.1	531.1	631.1

^a Avec $E_B(\text{C } 1s) = 284.6$ eV.

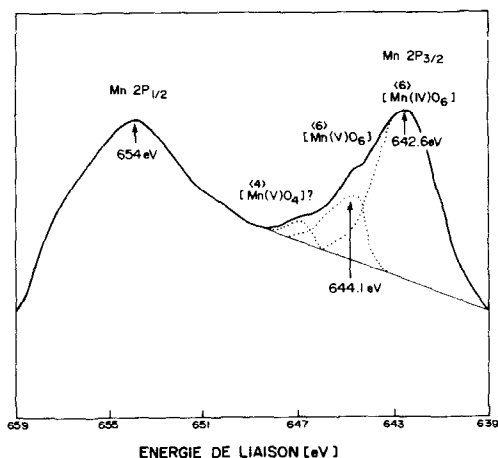


FIG. 7. Spectre XPS des orbitales $2p$ du manganèse pour $\text{La}_2\text{LiMnO}_{5.67}$.

sons Mn–O par l'introduction de liaisons compétitives faibles (Li–O), a permis de stabiliser le manganèse au degré d'oxydation inusuel (V) au sein de la phase $\text{La}_2\text{LiMnO}_{5.67}$.

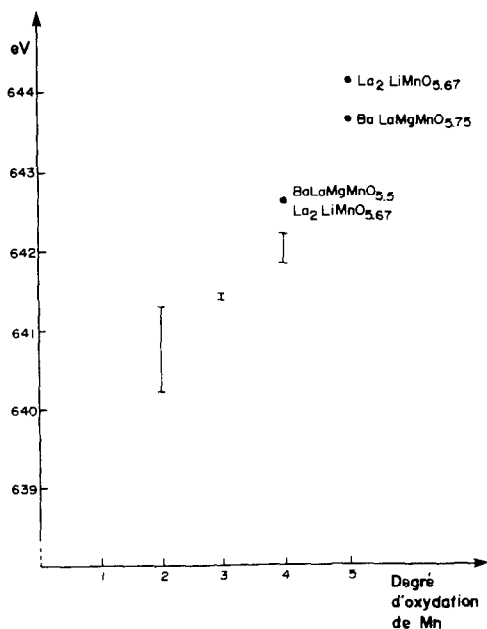


FIG. 8. Variation des énergies de liaison pour les électrons $\text{Mn } 2p_{3/2}$ en fonction du degré d'oxydation du manganèse.

La présence de Mn(V) a pu être décelée tant par dosage d'oxydo-réduction que par mesures physiques.

Sur la base de la stabilisation préférentielle de Mn(IV) en site O_h et de la répartition de Mn(V) en sites O_h et T_d , la moitié environ des cations Mn(V) serait en sites octaédriques, l'autre moitié occupant des sites tétraédriques du fait de l'existence de lacunes d'oxygène.

Le rayon ionique de Mn(V) en coordination $<6>$ a été calculé, sa valeur voisine de $0,50 \text{ \AA}$ est en accord avec l'évolution des rayons ioniques des cations $[\text{Mn(V)}]$ ($M = \text{V, Mn, Fe}$) au sein de la série $3d$.

La présence simultanée du manganèse(IV) peut s'expliquer par la stabilité de cet ion ($t_{2g}^3 e_g^0$) dans un environnement octaédrique, stabilité supérieure à celle que l'on peut prévoir pour le manganèse(V) pour un site analogue.

Remerciements

Les auteurs remercient MM Jean-Michel Dance pour sa contribution à l'étude RPE et Songho Byeon pour sa participation aux discussions scientifiques.

Bibliographie

1. G. DEMAZEAU, M. POUCHARD, B. BUFFAT, ET P. HAGENMULLER, *J. Phys. C* **8**(11), 45 (1985).
2. R. J. WIJNGAARDEN ET R. GRIESSEN, in "Studies of High Temperature Superconductors" (A. V. Narkikar, Ed.), Nova Science, New York (1988).
3. R. SCHOLFER, *Angew. Chem.* **66**, 461 (1954).
4. W. KLEMM, *Angew. Chem.* **66**, 468 (1954).
5. D. REINEN, H. LACHWA, ET R. ALLMANN, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **542**, 71 (1986).
6. H. LACHWA ET D. REINEN, *Inorg. Chem.* **28**, 1044 (1989).
7. C. W. F. T. PISTORIUS, "Progress in Solid State Chemistry," Vol. II, Part 1, pp. 3–151 (1976).
8. G. DEMAZEAU, E. O. OH-KIM, J. H. CHOY, ET P. HAGENMULLER, *Mater. Res. Bull.* **22**, 735 (1987).
9. G. DEMAZEAU, B. BUFFAT, F. MENIL, L. FOURNÉS, M. POUCHARD, J. M. DANCE, P. FABRITCHNYI, ET P. HAGENMULLER, *Mater. Res. Bull.* **16**, 1465 (1981).
10. G. DEMAZEAU, Thèse d'Etat ès-Sciences, Université de Bordeaux I (1973).
11. R. D. SHANNON ET C. T. PREWITT, *Acta Cryst.*

- tallogr. B* **25**, 925 (1969); *Acta Crystallogr. A* **32**, 751 (1976).
12. J. C. GRENIER, M. POUCHARD, ET P. HAGENMULLER, *Structure Bonding* **47**, 1 (1981).
 13. B. BUFFAT, Thèse Docteur ès Sciences, Université Bordeaux I (No. 802), 1984.
 14. M. POUCHARD, Thèse d'Etat ès-Sciences, Université de Bordeaux I (1967).
 15. E. O. OH-KIM, G. DEMAZEAU, J. M. DANCE, M. POUCHARD, ET P. HAGENMULLER, *C. R. Acad. Sci. Paris* **16**, 491 (1985).
 16. H. F. FRANZEN, M. X. UMANA, J. R. MCCREARY, ET R. J. THORN, *J. Solid State Chem.* **18**, 363 (1976).
 17. M. OKU, K. HIROKAWA, ET S. IKEDA, *J. Electron Spectrosc.* **7**, 465 (1975).
 18. A. AOKI, *Jpn. J. Appl. Phys.* **15**, 305 (1976).
 19. J. C. CAVER, G. K. SCHWEITZER, ET T. A. CARLSON, *J. Chem. Phys.* **57**, 980 (1972).
 20. J. H. CHOY, G. DEMAZEAU, S. H. BYEON, ET J. M. DANCE, *J. Phys. Chem. Solids* **51**, 391 (1990).