

## Préparation et Étude de LiCuO

HENRI-NOËL MIGEON, MICHEL ZANNE, ET CHARLES GLEITZER

*Laboratoire de Chimie du Solide, Associé au CNRS N° 158, Service de Chimie Minérale A, Université de Nancy I, Case Officielle n° 140 54037 Nancy, Cedex, France*

ALAIN COURTOIS

*Laboratoire de Minéralogie et Cristallographie, Equipe Associée au CNRS N° 162, Université de Nancy I, Case Officielle n° 140 54037 Nancy, Cedex, France*

Received January 31, 1975

Cet oxyde est obtenu par action de Li<sub>2</sub>O sur Cu<sub>2</sub>O à 840°C. Sa maille, déterminée par microdiffraction électronique, est quadratique ( $a = 8,515 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,81 \text{ \AA}$ ). Un affinement de la structure cristalline jusqu'à  $R = 0,10$  montre l'isotypie avec KAgO; la structure obtenue est décrite comme étant anti-CoMoO<sub>4</sub>. Ce composé est vert pale, hydrolysable et très faiblement paramagnétique.

This oxide is obtained through reaction of Li<sub>2</sub>O with Cu<sub>2</sub>O at 840°C. The cell, determined with electron microdiffraction, is tetragonal ( $a = 8.515 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.81 \text{ \AA}$ ). The crystallographic structure is refined up to  $R = 0.10$ ; this proves the isotypic character with KAgO. This structure is described as anti-CoMoO<sub>4</sub>. The compound is light green, hydrolyzable, and weakly paramagnetic.

Dans le cadre de la détermination du diagramme ternaire Li<sub>2</sub>O-Cu<sub>2</sub>O-"Cu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>" nous avons entrepris l'étude de la ligne Li<sub>2</sub>O-Cu<sub>2</sub>O.

### Mode opératoire

Les produits de départ utilisés sont Li<sub>2</sub>O, préparé par décomposition thermique de Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1) et Cu<sub>2</sub>O obtenu par décomposition sous vide à 700°C de CuO. Le mélange de réactifs est ensuite chauffé sous un vide de 10<sup>-4</sup> Torr pendant 16 heures à 600°C dans une nacelle en argent. Le seul composé caractérisé correspond à LiCuO précédemment signalé par Scholder avec la mention "non publié" (2). Cependant, quel que soit le rapport Li/Cu, il apparaît toujours du cuivre métallique, ce qui suppose une dismutation partielle du cuivre monovalent.

Afin d'obtenir le composé exempt d'impuretés (cuivre ou Cu<sub>2</sub>O) le mode opératoire suivant est adopté. Un mélange équimoléculaire Li<sub>2</sub>O + CuO est calciné sous un vide entretenu de 10<sup>-4</sup> Torr à 500°C dans un creuset en magnésie entouré de cuivre. L'ensemble est ensuite porté à 840°C pendant 16 heures. On obtient alors LiCuO + ε-Cu<sub>2</sub>O, ce qui traduit un important départ de Li<sub>2</sub>O. Le produit obtenu est alors mélangé à un excès de Li<sub>2</sub>O puis chauffé à 500°C sous un vide de 10<sup>-4</sup> Torr. On termine ensuite par un recuit de 16 heures à 600°C. Le diagramme de rayons X montre la présence de LiCuO + Li<sub>2</sub>O. Ce dernier est éliminé par plusieurs lavages successifs au méthanol anhydre.

Un dosage iodométrique du degré d'oxydation du cuivre vérifie à 2% près le degré d'oxydation 1 du cuivre. D'autre part, une détermination du lithium par photométrie

de flamme et du cuivre par absorption atomique conduit à un rapport  $\text{Li}/\text{Cu} = 1,06$  et confirme bien la formule  $\text{LiCuO}$ .

#### Détermination de la maille cristalline

La maille est déterminée par microdiffraction électronique à l'aide d'un microscope électronique JEM 100 U équipé de la platine goniométrique ALG. L'échantillon à étudier est mis en suspension dans de l'éthanol puis une goutte de la solution est déposée sur une

grille recouverte d'une pellicule de collodion sur laquelle a été vaporisée une fine couche d'aluminium servant d'étalon.

Nous avons caractérisé un axe d'ordre 4 comme l'indique le cliché a des Figs. 1 et 2. Comme il n'apparaît pas d'axe d'ordre 3 il ne peut s'agir que d'un système quadratique. L'hypothèse la plus simple est alors l'attribuer les indices 100 ou 010 à la tache située à  $6,06 \text{ \AA}$ , ce qui conduit alors à  $a = b = 6,06 \text{ \AA}$ , le mode de réseau étant P. Un essai de détermination du paramètre  $c$  en basculant autour d'une des

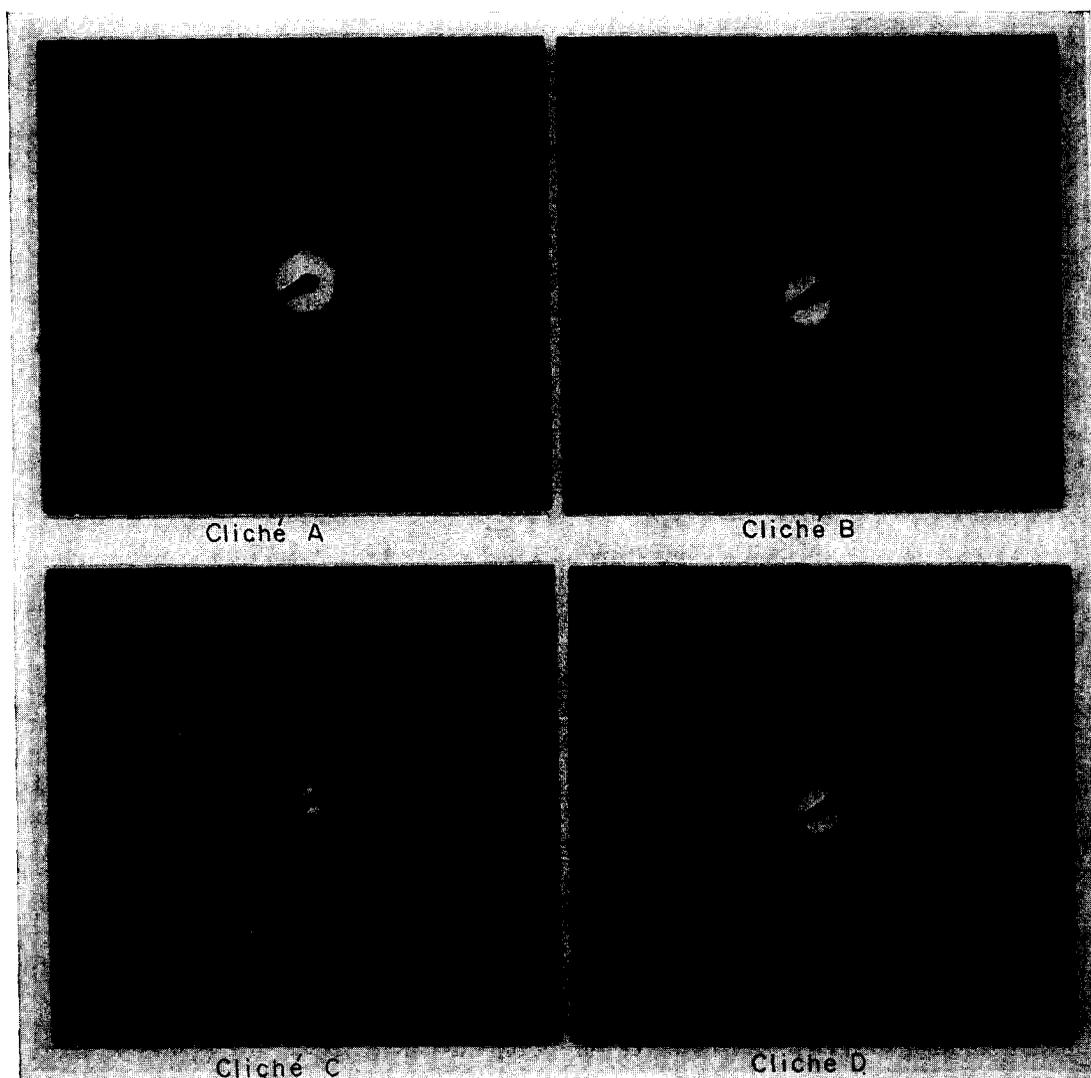


FIGURE 1

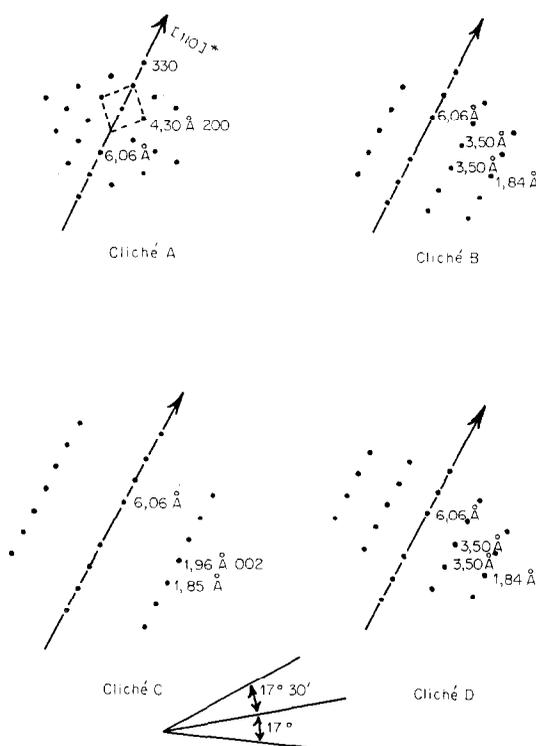


FIGURE 2

rangées  $h00$  ou  $0k0$  met en évidence l'existence d'un miroir passant par cette rangée comme le montrent les clichés b, c, d et le schéma e des Figs. 1 et 2. Il s'agit donc du plan  $h0l$  ou  $0kl$  du réseau réciproque. Les indices les plus petits pour la tache située à  $1,96 \text{ \AA}$  (cliché c, Fig. 2) sont 001, ce qui conduit à  $c = 1,96 \text{ \AA}$ .

Cependant, les clichés b et d présentent des taches de diffraction qui correspondent à des distances interréticulaires supérieures à  $1,96 \text{ \AA}$  perpendiculairement à la rangée  $h00$  ou  $0k0$ . Ceci est en désaccord avec le mode de réseau P admis au départ. La seule possibilité est de doubler les indices des taches  $h00$  et  $001$  le mode du réseau réciproque étant alors I. Le mode du réseau direct serait donc F avec  $a = b = 12,12 \text{ \AA}$  et  $c = 3,92 \text{ \AA}$ .

Dans le cas du système quadratique le mode F peut se transformer en mode I par un changement d'axes. On obtient alors l'indexation de la Fig. 2 (a et c) et les paramètres  $a = b = 8,60 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,92 \text{ \AA}$ .

Le calcul des angles entre les plans est donné dans le Tableau I. L'accord est satisfaisant et confirme la maille ainsi déterminée.

TABLEAU I

Axes de zones				
Cliché de Ref.	Autres clichés	cos $\phi$	$\phi$ calc	$\phi$ mes
1 $\bar{1}$ 0	1 $\bar{1}$ 1	0,950	18°	17°
1 $\bar{1}$ 0	1 $\bar{1}$ 2	0,833	33°30'	33°
1 $\bar{1}$ 0	1 $\bar{1}$ 3	0,716	44°	42°
1 $\bar{1}$ 1	1 $\bar{1}$ 3	0,898	26°	23°
1 $\bar{1}$ 1	1 $\bar{1}$ 5	0,843	32°30'	36°30'
1 $\bar{1}$ 1	1 $\bar{1}$ 7	0,648	49°30'	45°
0 $\bar{1}$ 3	2 $\bar{3}$ 3	0,858	31°	33°30'
0 $\bar{1}$ 3	3 $\bar{3}$ 9	0,882	28°	28°30'
0 $\bar{1}$ 3	1 $\bar{3}$ 7	0,966	15°	16°
0 $\bar{1}$ 3	1 $\bar{2}$ 4	0,925	22°30'	25°30'
0 $\bar{1}$ 3	1 $\bar{1}$ 1	0,648	49°30'	52°

TABLEAU II<sup>a</sup>

<i>h k l</i>	<i>d</i> <sub>calc</sub>	<i>d</i> <sub>mes</sub>	<i>I</i> <sub>mes</sub>	<i>I</i> <sub>calc</sub>
1 1 0	6,02	6,01	7	5,1
0 2 0	4,26	4,25	21,5	23,4
0 1 1	3,48	3,48	100	102
1 2 1	2,693	2,693	49	50
1 3 0	2,693			
0 3 1	2,276	2,276	41	43,6
0 4 0	2,129	2,129	6,6	8,7
2 3 1	2,007	2,005	46	46,4
3 3 0	2,007			
0 0 2	1,905	1,912	14	12,1
2 4 0	1,904			
1 1 2	1,816	1,815	7,3	11,6
1 4 1	1,816			
0 2 2	1,739	1,741	2,4	2,3
1 3 2	1,555	1,558	20,7	14,5
4 3 1	1,555			
0 5 1	1,555			
4 4 0	1,505	1,505	1,7	0,5
2 5 1	1,460	1,460	2	0,4
3 5 0	1,460			
0 4 2	1,420	1,419	7,8	6,3
0 6 0	1,419			
3 3 2	1,382	1,383	9,6	6,9
2 4 2	1,347	1,345	1,2	0,7
2 6 0	1,346			
1 6 1	1,314	1,313	2,9	2,1

<sup>a</sup>  $a = b = 8,515 \text{ \AA}$ ;  $c = 3,81 \text{ \AA}$ ;  $c/a = 0,448$ .

Un affinement de paramètres effectué sur un diagramme de poudre conduit à  $a = b = 8,515 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,81 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 0,448$ .

Le cliché de rayons X obtenu est celui du Tableau II. Les intensités mesurées sont obtenues à l'aide d'un enregistrement goniométrique effectué sur une dispersion du composé dans de la farine afin d'éviter les orientations préférentielles. Une mesure de densité effectuée en utilisant la décaline comme liquide picnométrique conduit à  $d = 4,09$  et 8 motifs par maille, la densité calculée est de 4,16.

#### Détermination de la structure cristalline

En utilisant les rayons ioniques de Shannon et Prewitt (4) et en supposant une analogie

structurale avec KAgO (3), les paramètres de LiCuO seraient  $a = b = 8,40 \text{ \AA}$  et  $c = 3,98 \text{ \AA}$  d'où le rapport  $c/a = 0,475$ . Ces valeurs, proches de celles déterminées à l'aide du cliché de poudre par rayons X (Tableau II) nous ont incités à utiliser la structure de KAgO comme première hypothèse.

Sabrowsky et Hoppe ont déterminé la structure de KAgO dans le groupe de symétrie  $I\bar{4}$  (3). Cependant, l'examen des facteurs de structure donnés par les auteurs montre que le réseau réciproque possède la symétrie du groupe de Laue  $4/m\bar{m}m$  et non  $4/m$ . De plus le Tableau III montre que les atomes sont en position générale (8g) du groupe  $I\bar{4}$  avec des valeurs particulières des coordonnées fractionnaires. Le groupe spatial  $I\bar{4}m2$  est le seul du groupe de symétrie de Laue  $4/m\bar{m}m$  compatible avec les positions atomiques données (Tableau IV).

A partir des coordonnées du Tableau IV, l'affinement est effectué en introduisant successivement les ions de cuivre, oxygène et lithium. Le programme de calcul minimise la fonction  $U = \sum (I_o - I_c)^2$ , où  $I_o$  et  $I_c$  sont les intensités observées et calculées pour les réflexions du cliché de poudre. Le facteur résiduel est donné par l'expression  $R = \sum |I_o - I_c| / \sum I_o$ . Les valeurs des facteurs de

TABLEAU III (d'après 3)

#### GRUPE SPATIAL $I\bar{4}$

Atomes	Sites	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
K <sup>+</sup>	8g	0,187	0,00	0,75
Ag <sup>+</sup>	8g	0,353	0,147	0,250
O <sup>2-</sup>	8g	0,19	0,00	0,25

TABLEAU IV

#### GRUPE SPATIAL $I\bar{4}m2$

Atomes	Sites	Coordonnées
K <sup>+</sup> (Li <sup>+</sup> )	8i	$x \ 0 \ z$ avec $x = 0,187$ et $z = 0,75$
Ag <sup>+</sup> (Cu <sup>+</sup> )	8h	$x \ \frac{1}{2} - x \ \frac{1}{2}$ avec $x = 0,353$
O <sup>2-</sup>	8i	$x \ 0 \ z$ avec $x = 0,19$ et $z = 0,25$

diffusion atomique sont celles des Tables Internationales de Cristallographie (5). L'affinement des coordonnées atomiques, avec un facteur d'agitation thermique général  $B_G = 6$ , conduit aux valeurs finales indiquées dans le Tableau V, le facteur  $R$  étant égal à 0,10. Le Tableau II donne les intensités des réflexions à ce stade du calcul. Les principales distances interatomiques figurent dans le Tableau VI.

La structure ainsi affinée est analogue à celle de KAgO. On y retrouve des tunnels parallèles à l'axe  $c$ , de diamètre 2,8 Å au niveau des ions  $\text{Cu}^+$  et 3,8 Å au niveau des ions  $\text{Li}^+$ . L'entourage de l'ion  $\text{Li}^+$  est très dissymétrique et semblable à celui de  $\text{K}^+$ , ce qui, a priori, paraît étonnant à cause de la grande différence de rayons ioniques entre ces deux éléments. L'examen du modèle fait apparaître l'existence de plans d'ions  $\text{Cu}^+$  perpendiculaires aux directions  $[110]$  et  $[\bar{1}\bar{1}0]$ .

On peut faire remarquer que cette structure résulte de l'arrangement suivant : des octaèdres

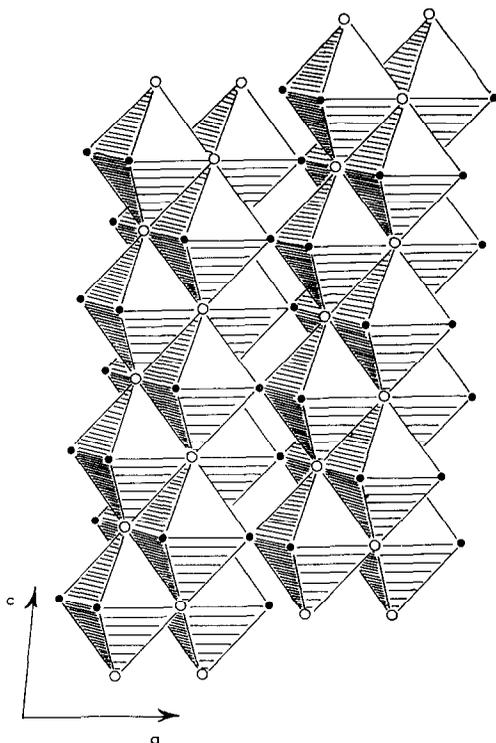


FIGURE 3

TABLEAU V

COORDONNÉES ATOMIQUES OBTENUES APRÈS AFFINEMENT

Atomes	Sites	$x$	$y$	$z$
$\text{Li}^+$	8 $i$	0,190	0	0,697
$\text{Cu}^+$	8 $h$	0,342	0,158	$\frac{1}{2}$
$\text{O}^{2-}$	8 $i$	0,159	0	0,210

TABLEAU VI

$\text{Cu}^+$	$\text{Li}^+$	$\text{O}^{2-}$	
2,69 (×2)	2,53 (×2)	2,06 (×2)	} $\text{Cu}^+$
2,92 (×1)	2,815 (×2)	—	
—	2,93 (×2)	—	
	2,74 (×2)	1,87 (×1)	} $\text{Li}^+$
	3,24 (×1)	1,97 (×1)	
	3,75 (×2)	2,14 (×2)	} $\text{O}^{2-}$
		2,50 (×2)	
		2,71 (×1)	
		2,92 (×2)	

$OM_6$  ( $6M = 4\text{Li} + 2\text{Cu}$ ) sont empilés en files infinies parallèles à l'axe  $c$  : dans chaque file, les octaèdres partagent des arêtes et ces files sont connectées entre elles par des sommets occupés par les ions  $\text{Cu}^+$ . Cet arrangement (Fig. 3) est analogue à celui de  $\text{CoMoO}_4$  déterminé par Smith et Ibers (6) avec une permutation anion-cation.

**Propriétés**

Le composé  $\text{LiCuO}$  est vert olive; il s'hydrolyse lentement à l'air. Une étude thermomagnétique effectuée entre la température ambiante et 90°K montre un paramagnétisme très faible ( $\chi = 0,15 \cdot 10^{-6}$  uem/g) et pratiquement indépendant de la température. Il peut s'agir soit d'un paramagnétisme de Pauli soit de l'influence de faibles quantités de  $\text{Cu}^{2+}$ ;  $\text{Cu}^+$  est donc bien dans l'état électronique  $t_{2g}^6 e_g^4$ .

**Bibliographie**

1. J. AUBRY ET C. GLEITZER, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **24**, 809 (1957).
2. R. SCHOLDER, *Angew Chem.* **70**, 583 (1958).
3. H. SABROWSKY ET R. HOPPE, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **358**, 241 (1968).
4. R. D. SHANNON ET C. T. PREWITT, *Acta Crystallogr.* **B25**, 925 (1969); **B26**, 1046 (1970).
5. "International Tables for X-Ray Crystallography," Vol. 3, The Kynoch Press (1962).
6. G. W. SMITH ET J. A. IBERS, *Acta Crystallogr.* **19**, 269 (1965).