

Etude des Solutions Solides d'Oxyde de Lithium dans l'Oxyde de Nickel. I. Propriétés des Solutions Solides Préparées sous Pression Réduite D'Oxygène

H. DEGRAIX, P. C. GRAVELLE, S. J. TEICHNER ET P. TURLIER

Institut de Recherches sur la Catalyse, C.N.R.S., 69626 Villeurbanne, France, et Université Claude Bernard, Lyon I, France

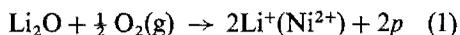
Received May 29, 1975

Le chauffage à 1073 K, sous pression réduite d'oxygène ($<10^{-6}$ torr), de mélanges d'oxydes de lithium et de nickel produit l'incorporation d'ions lithium dans le réseau de l'oxyde de nickel. La solubilité semble limitée à 1.9 at Li %. L'examen de diverses propriétés des solides permet de conclure que l'incorporation des ions lithium est accompagnée de la formation et de la stabilisation de lacunes anioniques.

Heating mixtures of lithium and nickel oxides at 1073°K under reduced oxygen pressure ($<10^{-6}$ Torr) produces the incorporation of lithium ions in the nickel-oxide lattice. The solubility appears to be limited at 1.9 at Li %. From a study of several properties of solid solutions, it is concluded that the incorporation of lithium ions creates and stabilizes anionic vacancies.

I. Introduction

Depuis les travaux de Verwey et de Boer (1), il est connu que l'incorporation d'ions Li^+ dans le réseau de l'oxyde de nickel, en présence d'air, accroît la semiconductivité de type p du solide. En adoptant une notation de Kröger (2) simplifiée, le mécanisme de formation de la solution solide peut être résumé par l'équation (1):



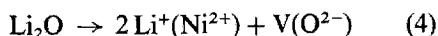
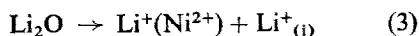
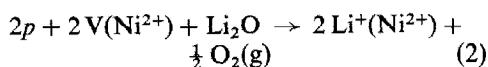
où $\text{Li}^+(\text{Ni}^{2+})$ représente un ion Li^+ situé en position nodale dans le réseau de l'oxyde et p est un trou positif mobile localisé de manière plus ou moins transitoire sur un ion Ni^{2+} pour former un ion Ni^{3+} . Le domaine d'existence de la solution solide est limité, selon Perakis (3), aux concentrations en ions lithium comprises entre 0 et 33 at %. Pour des teneurs supérieures à 33 at %, un système diphasé qui contient le composé défini LiNiO_2 est formé.

L'incorporation des ions lithium dans l'oxyde de nickel amène la décroissance du paramètre de la maille pseudo-cubique du solide (4, 5). Cette décroissance s'explique non seulement par la présence des ions Li^+ en position nodale dans le réseau mais aussi par la présence des ions Ni^{3+} (5). La distorsion rhomboédrique de la maille pseudo-cubique de l'oxyde de nickel à température ambiante décroît lorsque des teneurs progressivement plus importantes d'ions Li^+ sont incorporées dans le solide (4). Lorsque cette teneur atteint 13 at % le réseau de la solution solide présente une structure cubique à température ordinaire. De même, l'introduction des ions Li^+ dans le réseau fait décroître la température de transition entre les états antiferromagnétique et paramagnétique (6, 7).

Les propriétés électriques des solutions solides d'oxydes de lithium et de nickel ont fait l'objet de très nombreuses publications (voir, par exemple, (8)). Le principe de

“l'induction de valence” de Verwey et de Boer (1) est bien vérifié puisque, dans tous les cas, l'incorporation des ions Li^+ provoque l'accroissement de la conductivité électrique du solide.

L'ensemble des propriétés des solutions $\text{Li}_2\text{O-NiO}$ confirme ainsi le mécanisme (1) d'incorporation des ions lithium dans l'oxyde de nickel. Cependant, de nombreux travaux (9, 10) ont montré que l'introduction de petites quantités d'ions lithium (inférieures à 0.1 at%) dans l'oxyde de nickel ne s'effectue probablement pas selon le même mécanisme. Cette incorporation provoquerait, en effet, l'accroissement, et non la décroissance, du paramètre de la maille pseudocubique du réseau et l'élévation, et non l'abaissement, du niveau de Fermi des électrons du solide (9). De même, les solutions solides $\text{Li}_2\text{O-NiO}$ ainsi que les échantillons d'oxyde de nickel contenant des ions lithium dans les couches réticulaires superficielles des grains du solide, utilisés parfois en catalyse, présentent des propriétés superficielles anormales. Ils adsorbent plus fortement l'oxygène que l'oxyde pur (11-14) et le travail d'extraction des électrons à leur surface est plus faible qu'à la surface de l'oxyde pur (15). Le mécanisme (1) d'incorporation devrait provoquer une évolution inverse de ces propriétés. D'autres mécanismes d'incorporation des ions lithium dans l'oxyde de nickel ont été proposés par Parravano et Boudart (16) (mécanisme 2) ainsi que par Bielanski *et al.* (10) (mécanismes 3 et 4) pour tenter d'expliquer ces anomalies.



$V(\text{Ni}^{2+})$ est une lacune cationique que contient l'oxyde de nickel non stoechiométrique par excès d'oxygène; $\text{Li}^+_{(i)}$ est un ion lithium en position interstitielle et $V(\text{O}^{2-})$ représente une lacune anionique.

Les mécanismes 2, 3 et 4, à l'inverse du mécanisme 1, ne nécessitent pas l'incorporation dans le solide d'oxygène provenant de l'atmosphère. Le mécanisme 2 suppose même

le départ, lors de l'incorporation des ions Li^+ , d'oxygène excédentaire initialement présent dans l'oxyde de nickel non stoechiométrique. La préparation de solutions solides d'oxydes de lithium et de nickel sous pression réduite d'oxygène devrait donc favoriser l'incorporation des ions Li^+ selon ces mécanismes. Le but du présent travail est l'étude des propriétés des solutions solides préparées dans ces conditions et, plus généralement, l'examen de l'influence de l'oxygène gazeux sur l'incorporation des ions lithium dans l'oxyde de nickel.

II. Préparation des Solutions Solides NiO- Li_2O sous Pression Réduite d'Oxygène

1. Matières premières

L'oxyde de nickel pur est obtenu à partir de l'hydroxyde de nickel, préparé selon une technique décrite antérieurement (17). Les solutions solides d'oxyde de lithium dans l'oxyde de nickel sont préparées à partir de mélanges de lithine et d'hydroxyde de nickel. Une quantité connue d'hydroxyde de nickel est ajoutée à une solution contenant une quantité connue de lithine dans le minimum d'eau distillée et décarbonatée. La pâte obtenue est malaxée et séchée à l'étuve à 333 K. Le résidu sec est broyé puis séché à 333 K jusqu'à poids constant. Des mélanges contenant de 0.10 à 50 at Li % ont été utilisés au cours des expériences de ce travail.

2. Appareillage expérimental

Les échantillons (~600 mg) d'oxyde de nickel pur ou des solutions solides sont préparés par chauffage dans des ampoules de quartz scellées préalablement à un appareillage dans lequel la pression gazeuse peut être abaissée jusqu'à $\sim 10^{-7}$ torr (18). Cet appareillage ne comporte ni huile ni joints graissés. Deux pièges, en série, refroidis à la température de l'azote liquide, protègent les échantillons des vapeurs de mercure produites par la pompe à diffusion ou les vannes à mercure. Un four permet le chauffage des échantillons à la température désirée. Pour éviter la diffusion éventuelle de l'oxygène de l'atmosphère à travers les parois de quartz des ampoules, lors du chauffage (19), les ampoules sont enfermées

dans une enveloppe de quartz contenant de l'azote gazeux. Deux échantillons sont préparés au cours de chaque expérience.

3. Mode opératoire

L'appareillage contenant deux échantillons est évacué puis maintenu sous une pression résiduelle de $\sim 2 \times 10^{-6}$ torr pendant une nuit. La matière première contenue dans les ampoules est portée à une température de 473 K en 2 heures environ. Les ampoules sont maintenues à cette température jusqu'à ce que la pression décroisse à 3×10^{-6} torr (cette opération nécessite 48 h environ). Le mélange d'oxydes de lithium et de nickel, contenant encore de l'eau résiduelle, qui est alors formé, est porté en 2 h à une température plus élevée (1073 K dans le cas des expériences de ce travail) et il est maintenu à cette température pendant 24 h environ. Un solide pulvérulent est finalement obtenu qui, après refroidissement à température ambiante, peut être conservé sous vide, par scellement de l'ampoule qui le contient, ou mis à l'air.

III. Propriétés des Solutions Solides Li₂O–NiO Préparées sous Pression Réduite d'Oxygène à 1073 K

1. Composition et homogénéité des solutions solides

La quantité de lithium contenue dans les divers échantillons a été déterminée par spectrophotométrie de flamme (13) avant et après leur lavage par l'eau bouillante. Cette méthode permet de déterminer, d'une part, la quantité de lithium totale que contient chaque échantillon et, d'autre part, la quantité d'ions lithium incorporés (13). Les résultats des analyses sont indiqués dans le tableau I. La teneur en lithium total de tout échantillon est inférieure à la teneur de la matière première

correspondante (sauf celui à 0.10 at Li %) par suite de la volatilisation partielle de l'oxyde de lithium sous pression réduite à 1073 K. La quantité de lithium incorporé dans l'oxyde de nickel est, dans la plupart des cas, faible par rapport à la teneur en lithium de la matière première. Dans le but de vérifier si le mode opératoire décrit ci-dessus permet effectivement d'atteindre des teneurs limites, des expériences ont été effectuées au cours desquelles la durée du chauffage à 1073 K et/ou la température de la déshydratation préalable ont été variées (tableau II). Ces expériences n'ont pas permis de modifier de manière notable la composition des solutions solides.

La répartition des ions lithium incorporés au sein des cristallites d'oxyde de nickel a été évaluée en procédant à des dissolutions partielles successives dans l'acide chlorhydrique 6N chaud des échantillons préalablement lavés. Les ions lithium et nickel ont été dosés dans chaque solution. Dans tous les cas, la répartition des ions lithium incorporés dans les divers échantillons préparés à 1073 K est uniforme. Par exemple, pour l'échantillon préparé à partir du mélange contenant 19 at Li %, les trois dissolutions successives ont concerné respectivement 31 %, 43 % et 26 % du résidu du lavage à l'eau de l'échantillon. Dans les trois solutions, le rapport du nombre des ions lithium au nombre des ions nickel est constant et égal à 1.7 at Li %. Les échantillons d'oxyde de nickel, contenant ou non des ions lithium préparés sous pression réduite d'oxygène à 1073 K se présentent sous forme de solides pulvérulents dont la couleur varie de jaune-vert (oxyde pur) ou gris-vert foncé (oxyde contenant 1.90 at Li %). La couleur noire des solutions solides préparées en présence d'oxygène (1) n'est jamais observée.

Au cours des analyses, il a été observé que la durée de dissolution totale des solutions

TABLEAU I

COMPOSITION DES SOLUTIONS SOLIDES Li₂O–NiO PRÉPARÉES À 1073 K. LES TENEURS EN LITHIUM SONT EXPRIMÉES EN at %

Li ⁺ nominal	0	0.10	1.00	3.00	5.00	9.00	19.00	30.00	50.00
Li ⁺ total	0	0.10	0.90	2.00	2.50	5.60	11.00	19.00	25.00
Li ⁺ incorporé	0	0.10	0.56	0.90	1.00	1.30	1.30	1.70	1.90

TABLEAU II

INFLUENCE DU MODE DE PRÉPARATION SUR LA COMPOSITION FINALE DES ÉCHANTILLONS

Expérience no.	Température de déshydratation	Durée du Chauffage à 1073	Composition de la solution solide (Li incorporé at %)	
			matière première 0.9 at Li %	matière première 19 at Li %
1	473 K	24 h	1.30	1.70
2	473 K	Une semaine	1.35	1.70
3	573 K	24 h	1.30	1.60

solides préparées sous vide, dans l'acide chlorhydrique 6N chaud, est lente et peut même exiger 6 à 8 heures dans le cas des échantillons contenant plus de 0.9 at Li % (masse des échantillons: 600 mg). Leur surface spécifique est donc particulièrement peu étendue. C'est ce qu'ont confirmé des mesures directes de l'aire spécifique des divers échantillons par adsorption d'azote à 77 K (20) (Fig. 1). Les résultats d'une étude comparative de l'aire spécifique de solutions solides préparées à 1073 K en présence d'air sont également présentés sur la figure 1. L'aire spécifique de l'oxyde pur ou des solutions solides contenant moins de 0.5 at Li % préparés sous pression réduite d'oxygène est supérieure à celle des solides correspondants

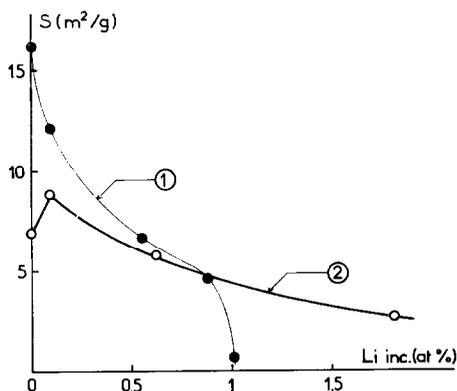


FIG. 1. Aire spécifique de diverses solutions solides d'oxyde de lithium dans l'oxyde de nickel, préparées à 1073 K, soit sous pression réduite d'oxygène (courbe 1. soit à l'air (courbe 2).

préparés à l'air. Ce fait semble traduire l'existence d'un effet de supersaturation (21) dans le cas des solides préparés à l'air. L'aire spécifique des solutions solides plus riches en lithium (~1 at Li %) préparées sous vide, est par contre très inférieure à celle des solides de composition semblable préparés à l'air. L'incorporation des ions lithium en quantité suffisante, sous pression réduite d'oxygène, favorise donc l'organisation du solide en grains plus gros.

2. Stoechiométrie des solutions solides

La détermination de la quantité d'oxygène excédentaire, éventuellement contenu dans les solutions solides préparées sous pression réduite d'oxygène a été effectuée par une méthode iodométrique, dérivée de la méthode de Bunsen-Rupp (22). Cette méthode donne, non pas la concentration en oxygène excédentaire, c'est-à-dire en ions Ni^{3+} , mais la différence $2[\text{Ni}^{3+}] - [\text{Ni}^0]$. Elle est une mesure du caractère oxydant ou réducteur, global de l'échantillon considéré. Les résultats des analyses, rassemblés dans le tableau III, démontrent que les échantillons préparés sous pression réduite d'oxygène à 1073 K sont tous quasi stoechiométriques et, apparemment, ne contiennent pas d'ions Ni^{3+} . Au contraire, l'incorporation des ions lithium sous vide provoque la formation de nickel métallique dont la quantité, déterminée également par une méthode magnétique (voir plus loin), reste cependant, dans tous les cas, faible par rapport à celle des ions lithium incorporés.

TABLEAU III

ANALYSES IODOMETRIQUES ET MAGNETIQUES DES SOLUTIONS SOLIDES PREPAREES SOUS PRESSION REDUITE D'OXYGENE à 1073 K ET CONSERVEES SOUS VIDE (LES COMPOSITIONS SONT EXPRIMEES EN at %)

Composition nominale (Li)	0	0.10	1.00	5.00	9.00	19.00
Composition réelle (Li incorporé)	0	0.10	0.56	1.00	1.30	1.70
Analyse iodométrique (Ni ⁰) - 2(Ni ³⁺)	0.02 (Ni)	0.03 (Ni)	0.035 (Ni)	0.06 (Ni)	0.065 (Ni)	0.070 (Ni)
Analyse magnétique (Ni ⁰)	0.013	0.016	0.021	0.027	0.038	0.048

3. Propriétés magnétiques des solutions solides

L'analyse thermomagnétique des échantillons a été effectuée, selon la méthode de Faraday, à l'aide d'un appareillage décrit antérieurement (23). Dans tous les cas, lorsque la température de l'échantillon croît, la susceptibilité magnétique mesurée sous vide croît, passe par une valeur maximum, puis décroît (Fig. 2). La partie ascendante des courbes traduit un comportement antiferromagnétique, la partie descendante un comportement paramagnétique. Le maximum peu accusé des courbes au voisinage de la température de transition peut être expliqué par le fait que l'arrangement des orientations antiparallèles des moments magnétiques des ions Ni²⁺ situés dans deux plans parallèles consécutifs, arrangement caractéristique de l'état

antiferromagnétique dans l'oxyde de nickel, n'est que progressivement détruit au voisinage de la température de transition sous l'effet de l'agitation thermique. Le maximum de susceptibilité étant mal défini, la température de transition a été déterminée dans tous les cas par l'abscisse du point de concours des tangentes aux parties ascendantes et descendantes des courbes (Fig. 2). Pour permettre une meilleure appréciation de ces résultats, le même appareil a été utilisé pour l'analyse thermomagnétique de solutions solides préparées à 1073 K en présence d'air. L'ensemble des résultats est présenté sur la Fig. 3. La décroissance de la température de transition observée pour les solides préparés à l'air (courbe 2) est semblable à celle indiquée par d'autres auteurs (24). De même, l'accroissement de la température de transition pour des concentrations faibles de lithium dans le solide préparé à l'air (0.1 at Li %) a déjà été

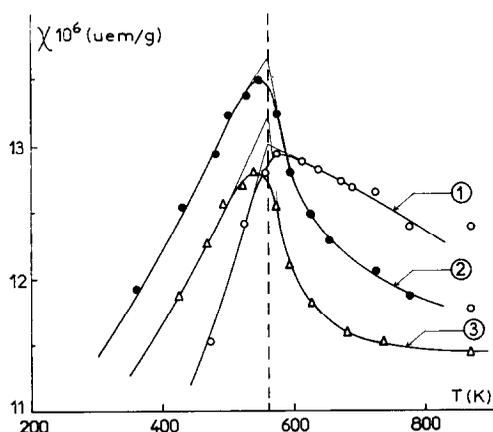


FIG. 2. Variation, en fonction de la température, de la susceptibilité magnétique de divers échantillons, contenant respectivement 0 (courbe 1), 1.30 (courbe 2) et 1.70 (courbe 3) at Li %, préparés et conservés sous pression réduite d'oxygène (échantillons non lavés).

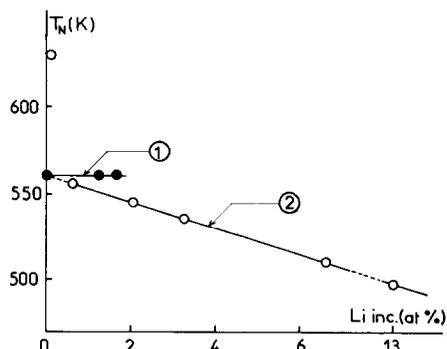


FIG. 3. Variation de la température de transition entre les états antiferromagnétique et paramagnétique en fonction de la composition des solutions solides NiO-Li₂O préparées à 1073 K soit sous pression réduite d'oxygène (courbe 1), soit à l'air (courbe 2).

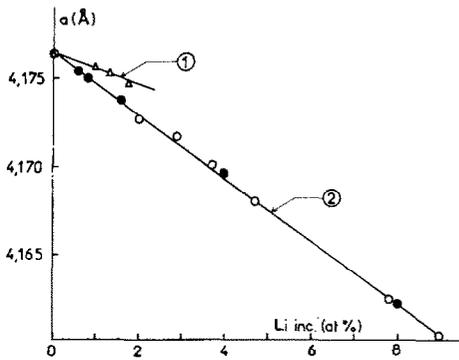


FIG. 4. Variation du paramètre de la maille pseudocubique des solutions solides NiO-Li₂O, en fonction de la teneur en lithium: solides préparés sous pression réduite d'oxygène (courbe 1) solides préparés à l'air (courbe 2) (4, 5).

signalé (9). Par contre, dans le cas des solutions solides préparées sous pression réduite d'oxygène (courbe 1), la température de transition semble être indépendante de la quantité d'ions lithium incorporés.

Etant donné que les divers solides préparés sous pression réduite d'oxygène sont anti-

ferromagnétiques à température ordinaire, la relation indiquée par Bates (25) peut être employée pour déterminer la quantité de nickel métallique qu'ils contiennent éventuellement. Dans tous les cas, la droite représentative de la variation de la susceptibilité magnétique en fonction de l'inverse du champ magnétique appliqué présente une pente positive (la valeur de 54.6 uem/g a été adoptée pour l'aimantation à saturation du nickel massif à 293 K). Les résultats de l'analyse magnétique, présentés dans le tableau III, sont toujours inférieurs à ceux de l'analyse iodométrique, quoique du même ordre de grandeur. Cependant, comme la méthode chimique donne la concentration de tout le nickel présent alors que l'analyse magnétique ne fournit que la quantité de nickel ferromagnétique, la concordance entre les deux séries de mesures peut être considérée comme satisfaisante.

4. Structure cristalline des solutions solides

L'étude par diffraction des rayons X (radiation CuK α filtrée) a été effectuée à l'aide d'une chambre Debye-Scherrer de grand diamètre

TABLEAU IV

VARIATION DU PARAMÈTRE DE LA MAILLE PSEUDO-CUBIQUE EN FONCTION DE LA TENEUR EN IONS LITHIUM INCORPORÉS SOUS PRESSION RÉDUITE D'OXYGÈNE DANS L'OXYDE DE NICKEL À 1073 K

Concentration nominale (at Li %)	0	5.00	9.00	19
[Li] incorporé (at %)	0	1.00	1.30	1.70
Paramètre a (Å) $\alpha^\circ = 90.06^\circ$	4.1764	4.1758	4.1753	4.1746

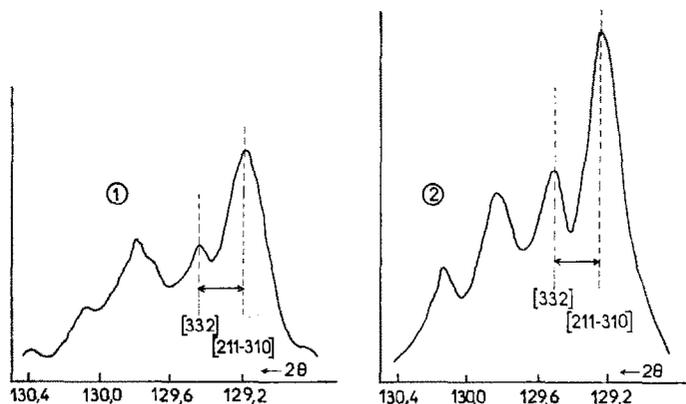


FIG. 5. Partie caractéristique des diagrammes de rayons X fournis par l'oxyde de nickel (courbe 1) et par la solution solide Li₂O-NiO contenant 1.70 at Li%, préparée à 1073 K sous pression réduite d'oxygène. (courbe 2).

permettant une bonne résolution des raies de diffraction. Les diagrammes ont été enregistrés, à température ambiante, les échantillons ayant été refroidis sous vide avant d'être mis à l'air. Les paramètres a et α de la maille pseudocubique ont été calculés à partir des réflexions bien résolues et, en particulier, de la réflexion 422 dédoublée (plans (211)-(310) et (322) de la maille primitive rhomboédrique). Les résultats sont présentés dans le tableau IV et sur la Fig. 4 où ils sont comparés à ceux obtenus antérieurement par d'autres auteurs (4, 5) pour des solutions solides d'oxydes de lithium et de nickel préparées à l'air.

On constate une diminution régulière de l'axe a de la maille, diminution qui est cependant inférieure, pour des concentrations en lithium identiques, à celle observée dans le cas des solutions solides préparées à l'air. L'angle α de distorsion rhomboédrique reste constant dans la limite de précision des mesures (Fig. 5) et égal à $90^\circ 3.6'$, valeur en accord avec celle obtenue pour l'oxyde de nickel pur (26). Dans le cas des solutions solides préparées à l'air, l'angle rhomboédrique diminue de $\sim 0.5'$ lorsque la concentration en lithium s'accroît de 0 à 2 at Li % (27).

IV. Discussion et Conclusions

Les résultats des analyses chimiques et radiocristallographiques démontrent qu'il est possible d'incorporer des ions lithium dans l'oxyde de nickel à 1073 K en présence d'une pression réduite d'oxygène et que les solutions solides obtenues sont homogènes. La décroissance régulière du paramètre de la maille pseudocubique du réseau du solide, en fonction de la teneur en lithium incorporé (tableau IV et Fig. 4) indique de plus que cette incorporation s'effectue selon un mécanisme unique. Les résultats, présentés ci-dessus, concernant diverses propriétés des solutions solides préparées au cours de ce travail doivent permettre de préciser le mécanisme le plus probable d'incorporation. Ce mécanisme ne peut correspondre, d'ailleurs, qu'à une des diverses possibilités envisagées antérieurement Eqs. (1) à (4) (1, 10, 16).

Le premier mécanisme Eq. (1) exige la présence d'oxygène gazeux au contact de

l'oxyde de nickel. Il doit entraîner une augmentation de la quantité d'oxygène excédentaire contenu dans le solide, à raison de 1 atome d'oxygène sous forme d'ion O^{2-} pour deux ions lithium incorporés et, pour rétablir l'équilibre électrique du réseau, la transformation de deux ions Ni^{2+} en ions Ni^{3+} . De même, le second mécanisme Eq. (2) exige que l'oxyde de nickel soit initialement non stoechiométrique puisqu'il conduit à la diminution du nombre des défauts Ni^{3+} (p) préexistant dans le réseau cristallin.

Or, l'analyse chimique (tableau III), donnant la différence $(Ni^0) - 2(Ni^{3+})$, indique que les échantillons préparés sous vide et non mis à l'air, contiennent un léger excès de nickel métallique quelle que soit leur composition. L'analyse magnétique (tableau III) fournit, d'ailleurs, des résultats semblables. Il apparaît donc que les divers solides préparés sous pression réduite d'oxygène ne contiennent pas d'ions Ni^{3+} décelables par les techniques d'analyse utilisées. De plus, aucune variation du nombre de ces ions Ni^{3+} n'est évidemment observée par suite de la formation des solutions solides. Les mécanismes 1 et 2 ne peuvent donc pas rendre compte de l'incorporation des ions lithium dans l'oxyde de nickel, sous pressions réduite d'oxygène.

L'incorporation selon le premier mécanisme de Bielanski *et al.* (10) Eq. (3) entraîne l'existence d'ions lithium en position interstitielle. Bielanski *et al.* ont mis en évidence la possibilité d'incorporer de petites quantités d'ions lithium (0.1 at Li %) à l'air, selon l'équation (3) en montrant, par exemple, que, par suite de cette incorporation, le paramètre de la maille pseudocubique de l'oxyde de nickel augmente (10). Or, les résultats présentés ci-dessus indiquent, au contraire, que l'incorporation des ions lithium dans l'oxyde de nickel sous pression réduite d'oxygène entraîne toujours une diminution (tableau IV) du paramètre de la maille. Ainsi, le mécanisme (3) ne peut pas rendre compte de cette incorporation.

Seul le deuxième mécanisme proposé par Bielanski *et al.* (10) Eq. (4) ne semble pas être en contradiction avec certains résultats expérimentaux présentés ci-dessus. Ce mécanisme suppose la fixation des ions lithium en

position nodale et la formation d'une lacune anionique non chargée pour deux ions lithium incorporés. Le fait expérimental que ces solutions solides ne contiennent pas d'ions Ni^{3+} est évidemment en accord avec ce mécanisme. La présence dans ces échantillons de petites quantités de nickel métallique peut être expliquée par ce mécanisme d'incorporation puisque la formation de lacunes anioniques en nombre assez considérable doit entraîner, en des points particuliers tout au moins, l'instabilité du réseau cristallin de l'oxyde de nickel et donc la formation du métal. De même la décroissance très marquée de la surface spécifique des échantillons lorsqu'ils contiennent des teneurs progressivement plus élevées d'ions lithium s'explique par la présence dans le réseau de lacunes anioniques car la diffusion des ions oxygène est très probablement l'étape qui limite la recristallisation du solide.

La constance de la température de transition entre les états antiferromagnétique et paramagnétique ainsi que celle de la distorsion rhomboédrique lorsque la teneur en lithium, dans l'oxyde de nickel, s'accroît indiquent de plus, que les ions lithium n'influent pas directement sur le superéchange entre ions Ni^{2+} voisins qui est responsable de ces phénomènes. Les modifications de ces propriétés, dans le cas des solutions solides préparées à l'air, seraient donc causées exclusivement par la variation, dans ces solides du nombre des ions Ni^{3+} . Le fait que les solutions solides préparées sous pression réduite d'oxygène présentent toutes une même valeur de la température de transition et de l'angle de distorsion rhomboédrique doit donc être considéré comme un ensemble de deux vérifications indépendantes de l'absence, dans ces solides, d'ions Ni^{3+} et donc de la validité du mécanisme proposé Eq. (4).

L'incertitude sur la valeur du rayon ionique de l'ion Li^+ dans le réseau de l'oxyde de nickel ne permet pas cependant d'apprécier l'influence des lacunes anioniques, dont la présence est supposée par le mécanisme 4, sur le paramètre de la maille du réseau. Par application de la loi de Vegard, aux données expérimentales du tableau IV, en supposant que seuls les ions lithium participent aux variations

observées ($r_{Ni^{2+}} = 0.69 \text{ \AA}$), un rayon ionique de 0.65 \AA est trouvé pour Li^+ . Cette valeur est située entre celles adoptées par différents auteurs: 0.60 \AA (25); 0.68 \AA (5, 26).

Le second mécanisme de Bielanski *et al.* (10) Eq. (4) rend donc compte de toutes les propriétés étudiées ci-dessus des solutions solides d'oxydes de lithium et de nickel préparées sous pression réduite d'oxygène à 1073 K . L'incorporation des ions Li^+ sous vide permettrait ainsi de stabiliser des lacunes anioniques dans le réseau de l'oxyde de nickel. La démonstration directe de la présence de ces défauts n'a cependant pas été faite. Pour préciser davantage le mécanisme de formation de ces solutions solides, il importe alors d'examiner, d'une part, la réactivité des lacunes anioniques, dont la présence est supposée, vis à vis de l'oxygène et, d'autre part, de rechercher les raisons qui expliquent la faible quantité d'ions lithium incorporés à 1073 K . Ces études font l'objet de la publication suivante de cette série.

Les auteurs remercient M. P. Gallezot qui a effectué les analyses radiocristallographiques présentées dans cette publication.

References

1. E. J. W. VERWEY ET J. H. DE BOER, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **55**, 531 (1936); E. J. W. VERWEY, P. W. HAALJMAN, F. C. ROMELIJN, ET G. W. VAN OOSTERHOUT, *Philipp's Res. Rep.* **5**, 173 (1950).
2. F. A. KROGER, "Chemistry of Imperfect Crystals," North-Holland, Amsterdam (1964).
3. N. PERAKIS ET F. KERN, *C.R. Acad. Sci. Paris* **269B**, 281 (1969).
4. C. J. TOUSSAINT ET G. VOS, *J. Appl. Cryst.* **1**, 187 (1968).
5. Y. IIDA ET N. HAYASHI, *Bull. Chem. Soc. Japan* **37**, 659 (1964).
6. A. BIELANSKI, K. DYREK, ET Z. KLUZ, *Bull. Acad. Pol. Ser., Sci. Chim.*, **8**, 285 (1965).
7. D. MEHANDJIEV, I. TSOLOVSKI, B. PIPEROV, ET B. ANGHELOV, *C.R. Acad. Bulg. Sci.* **19**, 1167 (1966).
8. D. ADLER, *Solid State Phys.* **21**, 68 (1968).
9. A. BIELANSKI, K. DYREK, Z. KLUZ, J. SLOCZYNSKI, ET T. TOBIASZ, *Bull. Acad. Pol. Ser. Sci., Chim.* **9**, 657 (1964).

10. A. BIELANSKI, K. DYREK, ET Z. KLUZ, *Bull. Acad. Sci., Ser. Chim.* **13**, 285 (1965); **14**, 775 (1966); I. DEREN ET J. ZIOLKOWSKI, *Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Chim.* **14**, 443 (1966); J. ZIOLKOWSKI, *Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Chim.* **16**, 195, 203 (1968); J. DEREN ET J. NOWOTNY, *Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Chim.* **17**, 167 (1969); A. BIELANSKI ET J. DEREN, "Symp. Electron. Phenomena in Chemisorption and Catalysis on Semicond., Moscou, 1968" (K. HAUFFE ET TH. WOLKENSTEIN, Eds.), p. 116, Walter de Gruyter, Berlin (1969).
11. N. P. KEIER, *Kin. i Kat.* **1**, 221 (1960).
12. R. I. BICKLEY ET F. S. STONE, "Symp. Electron. Phenomena in Chemisorption and Catalysis on Semicond., Moscou, 1968" (K. Hauffe, et Th. Wolkenstein, Eds.), p. 138, Walter de Gruyter, Berlin (1969).
13. G. ELSHOBAKY, P. C. GRAVELLE, ET S. J. TEICHNER *Bull. Soc. Chim. France* p. 3244 (1967).
14. P. C. GRAVELLE, G. EL SHOBAKY, ET S. J. TEICHNER, "Symp. Electron. Phenomena in Chemisorption and Catalysis on Semicond., Moscou, 1968" (K. Hauffe et Th. Wolkenstein, Eds.), p. 124, Walter de Gruyter, Berlin (1969).
15. E. H. ENIKEEV, L. J. MARGOLIS, ET S. Z. ROGINSKI, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **130**, 807 (1960).
16. G. PARRAVANO ET M. BOUDART, *Advances Catal.* **7**, 47 (1955).
17. A. MERLIN ET S. J. TEICHNER, *C.R. Acad. Sci. Paris* **236**, 1892 (1953).
18. Dans. ce texte, 760 torr = 1 atm = 101, 325 kN·m⁻².
19. K. KUCHYNKA, *Coll. Czech. Chem. Commun.* **30**, 611 (1965).
20. B. POMMIER, F. JUILLET, ET S. J. TEICHNER, *Bull. Soc. Chim. France* 1268 (1972).
21. S. Z. ROGINSKI ET T. F. TSELINSKAYA, *J. Phys. Chem. USSR*, **21**, 919 (1947); **22**, 11 (1948).
22. P. C. GRAVELLE, G. EL SHOBAKY, ET H. URBAIN, *C.R. Acad. Sci. Paris* **262C**, 249 (1966).
23. G. EL SHOBAKY, P. C. GRAVELLE, S. J. TEICHNER, Y. TRAMBOUZE, ET P. TURLIER, *J. Chim. Phys.* **2**, 310 (1967).
24. A. BIELANSKI, K. DYREK, ET Z. KLUZ, *Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Chim.* **13**, 285 (1965).
25. L. F. BATES, "Mod. Magnetism," p. 134, Cambridge Univ. Press (1963).
26. L. PAULING, *J. Amer. Chem. Soc.* **49**, 765 (1927).
27. C. J. TOUSSAINT, *J. Appl. Cryst.* **4**, 293 (1971).
28. L. H. AHRENS, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2**, 155 (1952).