

Etude des Solutions Solides d'Oxyde de Lithium dans l'Oxyde de Nickel. II. Influence de la Pression d'Oxygene et Mecanismes d'Incorporation

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

*Institut de Recherches sur la Catalyse, 69626—Villeurbanne, France, et
Université Claude Bernard, Lyon I, France*

Received May 29, 1975

La formation de solutions solides d'oxydes de nickel et de lithium, contenant plus de 2 at Li %, exige la présence d'oxygène dont la pression doit excéder 10^{-3} torr à 933 K. Des solutions solides contenant, au maximum, 2 at Li % peuvent cependant être préparées sous pression réduite d'oxygène ($< 10^{-4}$ torr). Des mécanismes sont proposés pour expliquer, dans les deux cas, l'incorporation des ions lithium dans le réseau de l'oxyde de nickel.

The formation of solid solutions of lithium and nickel oxides, containing more than 2 at Li %, requires the presence of oxygen under a pressure which must exceed 10^{-3} torr at 933 K. Solid solutions containing a maximum of 2 at Li % however can be prepared under a reduced pressure of oxygen ($< 10^{-4}$ Torr). Mechanisms are proposed to explain, in both cases, the incorporation of lithium ions in the nickel-oxide lattice.

I. Introduction

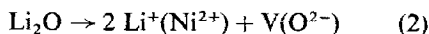
Lorsque l'incorporation des ions lithium dans l'oxyde de nickel est effectuée à l'air, à température élevée, la teneur maximale en ions lithium que peut atteindre le solution solide est de ~ 33 at Li % (1), (2). Le solide fixe simultanément de l'oxygène excédentaire de manière qu'à chaque atome de lithium incorporé, il corresponde un demi atome d'oxygène (3), (4). La formation de la solution solide peut être schématisée par le mécanisme (1), proposé par Verwey et de Boer (5).



où $\text{Li}^+(\text{Ni}^{2+})$ représente un ion Li^+ en position nodale dans le réseau de l'oxyde de nickel 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+} .

Par contre, les expériences décrites dans l'article précédent de cette série (6) ont montré

que lorsque la solution solide est formée par chauffage, sous pression réduite d'oxygène ($< 10^{-6}$ torr), à 1073 K, d'un mélange d'hydroxydes des nickel et de lithium, la teneur limite d'ions lithium n'excède pas 2 at. Li %. L'incorporation des ions lithium dans l'oxyde de nickel, dans ces conditions, n'est pas accompagnée de la fixation d'oxygène dans le réseau. Le seul mécanisme qui semble rendre compte de ce fait ainsi que des propriétés cristallographiques et magnétique des solutions solides peut être écrit:



où $\text{V}(\text{O}^{2-})$ est une lacune anionique, non chargée, dans le réseau de l'oxyde de nickel.

Il semble donc que la présence de l'oxygène gazeux au contact de l'oxyde de nickel lors de la formation de la solution solide exerce un rôle prépondérant dans la formation de la formation de la solution solide. Le but du présent travail est donc, d'une part, d'étudier

l'influence de la pression d'oxygène en équilibre avec le solide sur l'incorporation des ions lithium dans l'oxyde de nickel et, d'autre part, de tenter de déterminer les raisons qui expliquent la faible solubilité de l'oxyde de lithium dans l'oxyde de nickel en l'absence d'oxygène gazeux.

II. Matières Premières et Techniques Experimentales

1. Matières Premières

La préparation des mélanges d'hydroxydes de lithium et de nickel a été décrite dans l'article précédent de cette série (6). Dans la plupart des essais de ce travail, des mélanges contenant respectivement 9 et 19 at Li % ont été utilisés. Cependant, pour certaines expériences, des mélanges ont été préparés, de manière semblable, en utilisant, non pas l'hydroxyde de nickel mais des échantillons soit de carbonate basique de nickel soit d'oxyde de nickel, préparé par chauffage de l'hydroxyde à l'air à 1374 K.

2. Techniques Expérimentales

L'appareillage qui permet la préparation de solutions solides d'oxydes de nickel et de lithium sous pression réduite d'oxygène ($< 10^{-6}$ torr) ainsi que les méthodes utilisées pour le dosage des ions lithium et de l'oxygène excédentaire ont été décrits dans l'article précédent de cette série (6).

Pour permettre l'introduction dans l'appareillage de quantités connues d'oxygène, un dispositif comportant une réserve d'oxygène,

une jauge de McLeod, et un piège refroidi par de l'azote liquide, a été ajouté à cet appareillage par l'intermédiaire d'une vanne à mercure. Le piège est destiné à retenir les vapeurs émises par les robinets graissés que comporte le dispositif d'introduction de l'oxygène. De manière à limiter les effets éventuels des vapeurs de graisse non condensées, le dispositif d'introduction n'est en communication avec le reste de l'appareillage que lors de l'introduction de l'oxygène, l'échantillon étant alors maintenu à 473 K.

III. Resultats Experimentaux

1. Influence de la Température de Préparation

Divers échantillons ont été préparés, à partir des mélanges d'hydroxydes de nickel et de lithium contenant respectivement 9 et 19 at Li %, par chauffage, sous pression réduite, à des températures comprises entre 523 et 1073 K. Dans tous les cas, le mélange des hydroxydes est d'abord placé sous pression réduite à température ambiante, déshydraté sous vide à 473 K pendant 48 h environ et chauffé à la température choisie (dite température de préparation) pendant 24 h. Le solide obtenu est refroidi et est conservé sous vide par scellement de l'ampoule qui le contient.

Les résultats des analyses effectuées pour déterminer la teneur totale en ions lithium des échantillons et la teneur en ions lithium incorporés (ions lithium non éliminés par un lavage des échantillons à l'eau bouillante) sont indiqués, pour les deux séries d'échantillons, dans le Tableau I.

TABLEAU I

COMPOSITION DES SOLUTIONS SOLIDES D'OXYDES DE NICKEL ET DE LITHIUM EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE DE LEUR PRÉPARATION, SOUS PRESSION RÉDUITE (LES TENEURS EN IONS LITHIUM SONT EXPRIMÉES EN AT %)

Température de préparation	K	523	543	573	673	773	873	973	1073
Echantillons préparés à partir du mélange d'hydroxydes contenant 9 at Li %	(Li ⁺ total)	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	8.3	5.6
	(Li ⁺ incorporé)	1.90	1.55	1.40	1.40	1.30	1.30	1.30	1.30
Echantillons préparés à partir du mélange d'hydroxydes contenant 19 at Li %	(Li ⁺ total)	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0	19.0	18.6	11.0
	(Li ⁺ incorporé)	2.00	1.70	1.70	1.70	1.60	1.55	1.60	1.70
	Répartition	1.6	1.5	1.4	1.25	1.1	~1	1	1

La teneur totale en ions lithium, qui est égale à celle de la matière première lorsque la température de préparation des échantillons est inférieure ou égale à 873 K, décroît pour des températures de préparation plus élevées par suite de la volatilisation d'une partie de l'oxyde de lithium au cours du chauffage. Cette volatilisation de l'oxyde de lithium a d'ailleurs interdit de poursuivre les essais à des températures supérieures à 1073 K. La concentration des ions lithium incorporés dans le réseau de l'oxyde de nickel est, pour toutes les températures de préparation des solutions solides, très inférieure à celle de la matière première et reste approximativement constante lorsque la température de préparation s'élève de 543 à 1073 K.

La répartition des ions lithium au sein des cristallites d'oxyde de nickel a été évaluée en procédant à deux dissolutions partielles successives, d'égale importance, dans l'acide chlorhydrique 6N chaud, de chaque échantillon préalablement lavé à l'eau bouillante. Les ions lithium et nickel ont été dosés dans chacun des deux solutions 1 et 2 et le rapport $(\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}) = R$ a été calculé dans chaque cas. Le rapport R_1/R_2 permet d'apprécier l'homogénéité de la distribution des ions lithium dans l'échantillon. Lorsque ce rapport est égal à l'unité la répartition est uniforme. Dans le cas où les ions lithium sont situés préférentiellement dans les couches les plus externes des grains d'oxyde de nickel, ce rapport a une valeur supérieure à l'unité. Les résultats sont indiqués dans le Tableau I, dans le cas des échantillons préparés à partir du mélange d'hydroxydes contenant 19 at Li %. Des résultats semblables ont été obtenus pour toutes les séries d'échantillons étudiés. Dans tous les cas, l'accroissement de la température de préparation rend plus uniforme la répartition des ions lithium incorporés dans le réseau de l'oxyde de nickel. Lorsque la température de préparation excède 873 K, cette répartition est homogène.

2. Influence de la Pression d'Oxygène

Pour déterminer l'influence qu'exerce l'oxygène gazeux en présence du solide lors de la formation de la solution solide, des expériences préliminaires ont été réalisées au cours

desquelles des échantillons préparés à 933 K sous pression réduite d'oxygène, selon la méthode décrite ci-dessus ont été ensuite chauffés à la même température, en présence d'air. Dans chaque cas, deux échantillons identiques sont préparés sous pression réduite d'oxygène. Un des échantillons est ensuite enlevé, pour analyses, par scellement de l'ampoule qui le contient. L'air est alors admis dans l'appareillage et le chauffage du second échantillon est poursuivi pendant 24 h. Après refroidissement, cet échantillon est également analysé. Cependant, avant d'effectuer l'analyse de l'oxygène excédentaire, l'échantillon est soumis à un traitement sous pression réduite ($\sim 10^{-6}$ torr) à 673 K pendant 4 h et il est maintenu ensuite sous pression réduite. Ce traitement qui a pour but d'éliminer l'oxygène éventuellement adsorbé sur le solide (7) a été effectué non seulement au cours des essais préliminaires mais toutes les fois que dans la suite de ce travail un échantillon a subi un traitement dans l'oxygène.

Les résultats des expériences préliminaires sont présentés dans le Tableau II. Ils indiquent que le chauffage à l'air des échantillons initialement préparés sous pression réduite d'oxygène permet l'incorporation d'une quantité supplémentaire d'ions lithium dans le réseau cristallin de l'oxyde de nickel et la fixation d'oxygène excédentaire. La quantité d'oxygène excédentaire correspond à la moitié de la teneur totale en ions lithium incorporés, déterminée au terme du chauffage à l'air. Ainsi, après le traitement à l'air, les ions lithium initialement incorporés sous pression réduite d'oxygène ne se distinguent pas de ceux fixés en présence d'air.

Une étude plus détaillée de l'influence de l'oxygène gazeux sur la formation des solutions solides a été effectuée. Au cours de ces essais, les échantillons des hydroxydes sont d'abord déshydratés sous pression réduite ($< 10^{-6}$ torr) pendant 48 h. L'oxygène, sous une pression convenable, est ensuite introduit dans l'appareillage. La température des échantillons est alors élevée jusqu'à 933 K, en deux heures environ, et elle est maintenue à cette valeur pendant 24 h. La pression d'équilibre de l'oxygène gazeux est mesurée. Les échantillons sont enfin refroidis et subissent,

comme indiqué ci-dessus, un dégazage à 673 K avant d'être analysés. Les mélanges d'hydroxydes contenant respectivement 9 et 19 at Li % ainsi que, dans un but de comparaison, l'hydroxyde de nickel pur ont été utilisés au cours de ces expériences. Les résultats des analyses sont indiqués dans le Tableau III.

Lorsque la pression d'équilibre de l'oxygène est inférieure ou égale à 10^{-4} torr, les solutions solides présentent une concentration constante en ions lithium. La teneur en ions lithium s'accroît lorsque la pression d'équilibre de l'oxygène, au cours de la préparation, varie de $\sim 10^{-4}$ torr à ~ 1 torr et reste approximativement constante pour des pressions d'oxygène supérieures. Les analyses ont montré, de plus, que la répartition des ions lithium est uniforme à l'intérieur des grains du solide lorsque la pression d'oxygène, lors de sa

préparation à 933 K, est soit inférieure à $\sim 10^{-4}$ torr soit supérieure à 1 torr. Par contre, les ions lithium sont localisés préférentiellement dans les couches les plus externes des grains lorsque la pression d'oxygène est fixée pendant la préparation, à des valeurs comprises entre 10^{-4} et 1 torr. L'accroissement de la durée de la préparation à 933 K, dans ce domaine intermédiaire de pressions d'oxygène, favorise une répartition plus uniforme des ions lithium dans la masse du solide mais aussi l'incorporation de quantités un peu plus importantes d'ions lithium (voir ci-dessous).

Les solutions solides préparées en présence d'une pression d'oxygène excédant 10^{-4} torr contiennent de l'oxygène excédentaire. L'incorporation de l'oxygène est associée à la présence des ions lithium puisque la quantité d'oxygène excédentaire contenue dans l'oxyde

TABLEAU II

COMPOSITION DE SOLUTIONS SOLIDES PRÉPARÉES SOUS PRESSION RÉDUITE À 933 K ET DE SOLUTIONS SOLIDES CHAUFFÉES À 933 K EN PRÉSENCE D'AIR APRÈS AVOIR ÉTÉ PRÉPARÉES SOUS PRESSION RÉDUITE À 933 K

Mode de préparation	Matière première (at Li %)	9 19	
		9	19
Sous pression réduite à 933 K	(Li ⁺ incorporé) (at %)	1.30	1.55
	(O excédentaire) (at %)	0.00	0.00
Chauffage à l'air à 933 K des solutions solides préparées sous vide à 933 K	(Li ⁺ incorporé) (at %)	4.80	10.0
	(O excédentaire) (at %)	2.40	4.90

TABLEAU III

COMPOSITION DES SOLUTIONS SOLIDES D'OXYDES DE NICKEL ET DE LITHIUM PRÉPARÉES EN PRÉSENCE D'OXYGÈNE À 933 K (LES RÉSULTATS SONT EXPRIMÉS EN at %)

Matière première	Pression d'oxygène (torr)	Pression d'oxygène (torr)							
		2×10^{-7}	10^{-4}	8×10^{-4}	2×10^{-3}	6×10^{-3}	1.14	10	152
Hydroxyde de nickel	(O excédentaire)	0.00	—	0.00	—	0.01	—	—	0.01
Mélange d'hydroxydes contenant 9 at Li %	(Li ⁺ total)	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00
	(Li ⁺ incorporé)	1.30	1.30	1.60	2.60	5.10	6.40	6.80	6.80
	(O excédentaire)	0.00	0.10	1.10	1.30	2.50	3.20	3.40	3.40
Mélange d'hydroxydes contenant 19 at Li %	(Li ⁺ total)	19	19	19	19	19	19	19	19
	(Li ⁺ incorporé)	1.60	1.60	1.70	4.70	9.10	13.3	13.5	13.5
	(O excédentaire)	0.00	0.10	1.20	2.20	4.50	6.20	6.60	6.80

de nickel pur est négligeable, quelle que soit la pression d'oxygène. Lorsque la pression d'oxygène est supérieure à $\sim 10^{-3}$ torr, la concentration en oxygène excédentaire est dans tous les cas, égale à la moitié de la teneur en ions lithium incorporés: la formation des solutions solides s'effectue donc selon le mécanisme proposé par Verwey et de Boer (Eq. 1). Par contre, lorsque la pression d'équilibre de l'oxygène est proche de 10^{-3} torr lors de la préparation du solide, celui-ci contient plus d'oxygène excédentaire que ne le prévoit le mécanisme de Verwey et de Boer.

Pour confirmer les résultats des analyses iodométriques de l'oxygène excédentaire, la quantité d'oxygène absorbé par certains échantillons pendant leur préparation a également été déterminée par volumétrie. De plus, pour déceler l'influence éventuelle d'impuretés volatiles, non condensées par les pièges refroidis à la température de l'azote liquide, le volume de l'appareillage a été accru, au cours de certains essais, de 3 à 9 l. Les résultats résumés dans le Tableau IV indiquent que, quel que soit le volume de

l'enceinte réactionnelle, les deux méthodes de détermination de la quantité d'oxygène absorbé présentent, dans la limite des erreurs expérimentales, un accord satisfaisant.

3. Influence de la Nature de la Matière Première

Pour préciser la généralité des résultats présentés ci-dessus, certaines expériences ont été répétées en utilisant des mélanges contenant, non pas de l'hydroxyde de nickel, mais soit du carbonate basique de nickel soit de l'oxyde de nickel. La teneur en lithium des mélanges est, dans tous les cas, de 19 at %. Les résultats de ces essais, résumés dans le Tableau V, indiquent que, quelle que soit la nature du composé du nickel utilisé dans le mélange, il est possible à 1073 K de former des solutions solides d'oxydes de nickel et de lithium sous pression réduite d'oxygène. La teneur en lithium de ces solutions-solides est cependant toujours faible par rapport à celle des matières premières et semble dépendre de la nature du composé du nickel présent dans le mélange. La concentration du lithium

TABLEAU IV

CONSOMMATION DE L'OXYGÈNE PENDANT LA PRÉPARATION DES SOLUTIONS SOLIDES À 933 K
(LE MÉLANGE D'HYDROXYDES UTILISÉ CONTIENT 19 at Li %)

Volume de l'enceinte réactionnelle (l)	9.0 ± 0.3	3.0 ± 0.3	9.0 ± 0.3	3.0 ± 0.3	3.0 ± 0.3
Pression d'équilibre de l'oxygène (torr)	2.2 × 10 ⁻³	2.4 × 10 ⁻³	2.5 × 10 ⁻³	9.3 × 10 ⁻²	0.333
Quantité d'oxygène absorbé (10 ⁻³ mole)					
Volumétrie	0.09	0.10	0.11	0.15	0.18
Analyse iodométrique	0.07	0.12	0.10	0.18	0.20

TABLEAU V

COMPOSITION DE SOLUTIONS-SOLIDES D'OXYDES DE NICKEL ET DE LITHIUM, FORMÉES À PARTIR DE DIFFÉRENTS MÉLANGES CONTENANT 19 at Li % (LES RÉSULTATS SONT EXPRIMÉS EN at %)

Composé du nickel introduit dans le mélange	Mode de préparation	Concentration en lithium incorporé	Concentration en oxygène excédentaire
Hydroxyde	10 ⁻⁶ torr, 1073 K	1.6	0
	air, 993 K	13.0	6.5
Carbonate basique	10 ⁻⁶ torr, 1073 K	0.8	0
Oxyde	10 ⁻⁶ torr, 1073 K	0.5	0
	air, 973 K	11.3	5.6

TABLEAU VI
COMPOSITION DE SOLUTIONS SOLIDES D'OXYDES DE NICKEL ET DE LITHIUM, PRÉPARÉES EN PRÉSENCE D'OXYGÈNE À 973 K
(LES RÉSULTATS SONT EXPRIMÉS EN at %)

Matière première	Pression d'oxygène (torr)						152
	2×10^{-7}	10^{-4}	10^{-3}	2.4×10^{-3}	2.5×10^{-3}	8.3×10^{-3}	
Mélange d'oxyde de nickel et d'hydroxyde de lithium, contenant 19 at Li %	24	24	24	24	48	24	24
	0.50	0.50	1.94	3.20	6.60	11.20	11.20
durée du chauffage (h)	24	24	24	24	24	24	24
(Li ⁺ incorporé)	0	—	—	1.60	3.30	5.00	5.60
(O excédentaire)	0	—	—	2.70	3.30	5.00	5.60

dans les solutions solides décroît ainsi de 1,6 at Li % à 0.5 at Li % lorsque, dans la matière première, l'hydroxyde de nickel est remplacé par l'oxyde de nickel. Cette variation n'est pas due principalement à la modification, selon la matière utilisée, de l'étendue des surfaces de contact entre oxyde de nickel et oxyde de lithium, au cours du chauffage, puisque un chauffage à l'air, à ~983 K permet d'obtenir des solutions solides possédant des teneurs en ions lithium assez semblables, quelle que soit la matière première utilisée (Tableau V).

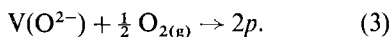
Une étude de l'influence de la pression de l'oxygène au cours de la préparation des solutions-solides a également été effectuée, en utilisant, comme matière première, le mélange d'oxyde de nickel et d'hydroxyde de lithium contenant 10 at Li %. La température choisie pour des essais est 373 K. Les résultats, présentés dans le Tableau VI, sont qualitativement semblables à ceux obtenus à partir de mélanges des hydroxydes de lithium et de nickel (Tableau III). Cependant, la répartition des ions lithium n'est pas uniforme dans les solutions solides préparées à partir du mélange d'oxyde de nickel et d'hydroxyde de lithium, lorsque la pression de l'oxygène au cours de la préparation excède $\sim 10^{-4}$ torr. Les ions lithium sont alors fixés préférentiellement dans les couches réticulaires les plus externes des grains. La poursuite du chauffage pendant 48 h permet l'incorporation de quantités supplémentaires d'ions lithium (Tableau VI). Les solutions solides préparées à partir du mélange d'oxyde de nickel et d'hydroxyde de lithium restent hétérogènes lorsque la pression de l'oxygène au cours de la préparation est supérieure à ~ 1 torr alors que, dans ce cas, les mélanges d'hydroxydes de nickel et de lithium conduisent à des solides homogènes.

IV. Discussion

Les différents résultats, présentés dans les Tableaux I, II, III, V, et VI de ce travail, confirment qu'il est possible d'incorporer des ions lithium dans le réseau cristallin de l'oxyde de nickel, sous pression réduite d'oxygène, quel que soit le composé du nickel utilisé comme matière première et que cette incorpor-

ation n'est pas accompagnée de l'apparition d'oxygène excédentaire, tout au moins lorsque la pression de l'oxygène, au cours de la formation des solutions solides, n'excède pas 10^{-4} torr.

Les échantillons préparés sous pression réduite d'oxygène peuvent cependant fixer de l'oxygène lorsqu'ils sont chauffés en présence d'air. A l'issue du chauffage à l'air, il existe, dans ces solides, 1 atome d'oxygène excédentaire pour 2 ions lithium incorporés lors de la préparation sous pression réduite d'oxygène (Tableau II). Comme l'oxyde de nickel pur ne fixe, par chauffage à l'air, qu'une quantité très faible d'oxygène excédentaire (Tableau III) il faut en conclure que l'incorporation des ions lithium, sous pression réduite ($<10^{-4}$ torr) développe l'affinité de l'oxyde de nickel pour l'oxygène. L'étude des propriétés des solutions solides d'oxydes de lithium et de nickel, préparées sous pression réduite d'oxygène, a permis de conclure que ces solides contiennent des lacunes anioniques Eq.(2) (6). Ces défauts constituent évidemment des sites privilégiés pour la fixation de l'oxygène excédentaire :



L'affinité pour l'oxygène que présentent les solutions solides préparées sous pression réduite peut donc être considérée comme une preuve indirecte supplémentaire de l'existence de lacunes anioniques dans ces solides et, par suite, elle confirme le mécanisme proposé pour expliquer la formation de ces solutions solides.

Les résultats présentés dans le Tableau I indiquent qu'il n'est possible de fixer qu'une faible quantité d'ions lithium (<2 at Li %) dans l'oxyde de nickel sous pression réduite d'oxygène, à des températures comprises entre 523 et 1073 K et que la concentration des solides en lithium ne s'accroît pas, mais reste approximativement constante, lorsque la température s'élève. Ces constatations sont confirmées par les résultats antérieurs (6), (8), résumés sur la figure 1, puisque, quelle que soit la composition du mélange d'hydroxydes de lithium et de nickel utilisés comme matière première, le chauffage, sous pression réduite d'oxygène, conduit, à 523 K comme à 1073 K (Fig. 1), à des solutions solides contenant

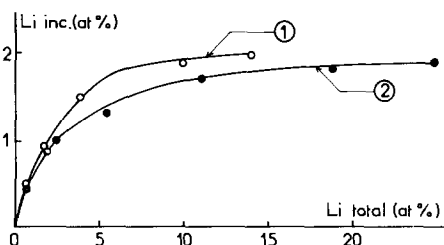
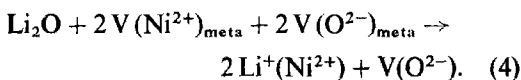


FIG. 1. Variation, en fonction de la composition du mélange d'hydroxydes de lithium et de nickel, utilisé comme matière première, de la quantité de lithium incorporé dans l'oxyde de nickel per chauffage, sous pression réduite d'oxygène, à 523 K (courbe 1) et à 1073 K (courbe 2).

approximativement la même teneur (faible) en lithium incorporé. La formation des solutions solides s'effectue, d'ailleurs, à toutes températures, selon un mécanisme unique, qui serait celui représenté par l'équation 2, puisque, par exemple, quelle que soit la température de leur préparation sous pression réduite (523 K (9) ou 933 K, Tableau II), les solutions solides présentent une affinité, vis à vis de l'oxygène, supérieure à celle de l'oxyde de nickel pur. Cependant, les solides préparés à basse température (523 K, par exemple) sont hétérogènes, le lithium étant fixé préférentiellement dans les couches les plus externes des grains alors que les solutions-solides préparées à une température supérieure à ~ 873 K sont homogènes (Tableau I). Il apparaît donc que la seule influence que semble exercer, dans ce système, une élévation de la température, de 523 à 1073 K, est de permettre la distribution homogène, dans tout le réseau de l'oxyde de nickel, des ions lithium qui peuvent être fixés dans les couches réticulaires les plus externes dès 523 K.

Par contre, la quantité d'ions lithium qu'il est possible d'incorporer dans l'oxyde de nickel, sous pression réduite d'oxygène, dépend de la nature du composé du nickel introduit dans la matière première. Cette quantité décroît lorsque, dans la matière première, l'hydroxyde de nickel divisé, préparé à 373 K est remplacé par un oxyde de nickel ayant subi un traitement à 1374 K (Tableau V). En l'absence d'oxygène, l'incor-

poration des ions lithium dépend de l'état d'organisation du réseau de l'oxyde de nickel et, donc, du nombre, variable selon la matière première utilisée, des défauts réticulaires métastables qui peuvent exister, en particulier dans les couches réticulaires les plus externes. Les lacunes cationiques favorisent certainement l'incorporation et la dispersion des ions lithium au sein du réseau. Mais, la présence de lacunes anioniques semble tout aussi nécessaire pour expliquer l'incorporation d'ions lithium selon l'équation (2), à des températures trop faibles pour que la formation des défauts anioniques, en nombre important, soit probable. L'équation (2), qui rend compte des propriétés des solutions-solides préparées en l'absence d'oxygène (6) peut donc être complétée de la manière suivante :



Dans l'équation 2 modifiée Eq. (4), les défauts de Schottky métastables symbolisent les imperfections réticulaires qui existent en nombre particulièrement important dans tout oxyde métallique imparfait préparé à basse température et qui semblent faciliter l'incorporation des ions lithium dans l'oxyde de nickel lorsque la pression de l'oxygène au contact du solide est faible.

A basse température, les ions lithium incorporés dans l'oxyde de nickel selon le mécanisme proposé Eq. (4) occupent les lacunes cationiques des défauts de Schottky superficiels. La présence des ions lithium a d'ailleurs pour effet de stabiliser les lacunes anioniques des défauts de Schottky métastables. Lorsque la température s'accroît, la diffusion des ions lithium par l'intermédiaire des lacunes cationiques des défauts de Schottky doit permettre, d'une part, la répartition uniforme du lithium au sein des cristallites d'oxyde de nickel et, d'autre part, la stabilisation dans la masse du solide, de lacunes anioniques. Mais lorsque la température s'accroît, la probabilité d'existence de défauts réticulaires métastables devient plus faible, d'autant plus que la présence des ions lithium stabilise des lacunes anioniques dans le réseau, défauts réticulaires facilitant la

diffusion de l'oxygène et donc la recristallisation du solide. La disparition de ces défauts, en particulier dans les couches réticulaires externes, empêche la fixation de nouvelles quantités d'ions lithium, dont la teneur dans la solution solide reste, lorsque la température s'élève, semblable à celle atteinte aux températures les plus basses (523 K) (Tableau I).

En résumé, ce sont donc les défauts réticulaires métastables que peuvent comporter le réseau, et, en particulier, les couches réticulaires externes de l'oxyde de nickel qui expliquent l'incorporation des ions lithium dans ce réseau en l'absence d'oxygène, selon un mécanisme Eq. (2) et (4) différent de celui proposé par Verwey et de Boer Eq. (1). La quantité d'ions lithium qu'il est possible d'incorporer dans ces conditions est cependant très limitée (<2 at Li %) à toutes températures.

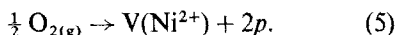
Mais ce mécanisme particulier d'incorporation a permis de diviser le mécanisme d'incorporation, proposé par Verwey et de Boer Eq. (1), en deux étapes distinctes qui sont, d'une part, l'incorporation des ions lithium avec création de lacunes anioniques Eq. (2) et, d'autre part, le remplissage des lacunes anioniques par l'oxygène Eq. (3). La première étape se produit lors du chauffage de la matière première (mélange d'hydroxydes de nickel et de lithium, par exemple), sous pression réduite d'oxygène (< 10⁻⁴ torr), à une température même très modérée (Tableau I); la seconde étape s'effectue lors d'un second chauffage de l'échantillon, en présence d'air, à 993 K par exemple (Tableau II).

Ce sont ces deux étapes Eq. (2) et (3) qui, en s'effectuant conjointement, rendent probablement compte de la formation de la solution solide, selon le mécanisme de Verwey et de Boer Eq. (1), lorsque la pression de l'oxygène, au cours de la préparation à 933 K, est égale à ~10⁻³ torr (Tableau III). La présence de lacunes anioniques, associées aux ions lithium incorporés, semble, en effet, nécessaire pour expliquer l'incorporation d'une quantité notable d'oxygène excédentaire dans les solides, bien que la pression de ce gaz au contact des échantillons soit très faible. Mais ces deux étapes Eqs. (2) et (3) ne produisent pas de défauts réticulaires susceptibles de fixer d'autres ions lithium à la surface ou au coeur

des grains d'oxyde de nickel et, par suite, elles ne semblent pas pouvoir permettre l'enrichissement de la solution solide en ions lithium et en oxygène excédentaire.

La concentration en ions lithium ne peut s'accroître que lorsque la pression de l'oxygène augmente au-delà de 10^{-3} torr (Tableaux III et VI), c'est-à-dire lorsque l'incorporation d'oxygène en excès par rapport à la quantité prévue par le mécanisme de Verwey et de Boer devient plus probable. Le mécanisme de cette incorporation, semblable à celle de l'oxygène excédentaire dans l'oxyde de nickel pur, est généralement décrit de la manière suivante:

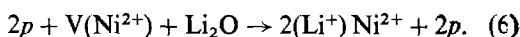
L'oxygène gazeux s'adsorbe de manière dissociative sur des cations superficiels du solide. Le transfert de deux électrons d'ions Ni²⁺ vers chaque atome d'oxygène adsorbé, transforme celui-ci en un anion O²⁻. L'extension du réseau anionique amène la création de lacunes cationiques superficielles et l'existence d'une charge superficielle négative. Cette couche chargée s'oppose à l'adsorption de nouvelles quantités d'oxygène. Par contre, le gradient de potentiel qu'elle crée, entre l'intérieur et l'extérieur du solide, peut provoquer, si la température et, donc, la mobilité ionique, sont suffisantes, la diffusion d'ions Ni²⁺ sous-jacents vers les lacunes cationiques superficielles. Ce processus amène la stabilisation des lacunes cationiques dans l'oxyde de nickel selon l'équation:



Comme la formation de ces défauts est très endothermique, l'incorporation de l'oxygène dans l'oxyde de nickel est facilitée non seulement par l'augmentation de la pression du gaz mais aussi par l'accroissement de la température. Les résultats résumés dans le Tableau III montrent cependant que le chauffage de l'oxyde de nickel initialement quasi-stoechiométrique sous différentes pressions d'oxygène à 933 K pendant 24 h n'amène pas la fixation de quantités importantes d'oxygène excédentaire.

Dans le cas où l'oxygène et l'oxyde de lithium sont simultanément présents au contact de l'oxyde de nickel lors du chauffage, la fixation d'ions lithium dans les lacunes super-

ficielles, créés par l'incorporation de l'oxygène, est possible:



Cette fixation est plus facile, à température modérée (933 K), que le remplissage des défauts cationiques superficiels par des ions Ni²⁺ diffusant de l'intérieur des grains, car elle n'exige pas, comme ce dernier, la formation de défauts réticulaires dans le réseau cristallin de l'oxyde de nickel. Il en résulte l'affaiblissement de la charge électrique superficielle créé par l'incorporation de l'oxygène excédentaire et donc la fixation de nouvelles quantités d'oxygène, tout au moins dans les zones superficielles où la concentration en ions lithium n'est pas trop élevée (10). L'accroissement de la teneur en oxygène excédentaire permet, à son tour, l'incorporation d'autres ions lithium. Les équations (5) et (6), dont la somme est identique au mécanisme de formation des solutions solides d'oxydes de lithium et de nickel, proposé par Verwey et de Boer Eq. (1) sont en accord avec les résultats présentés dans les Tableaux III et VI, car elles permettent d'expliquer pourquoi la formation des solutions solides, selon ce mécanisme, est un phénomène coopératif qui exige que les ions lithium et l'oxygène, sous une pression suffisante, soient *simultanément* en contact avec l'oxyde de nickel pour que l'incorporation de l'une ou de l'autre espèce, en quantité importante, devienne possible.

La formation de solutions solides homogènes nécessite, de plus, la répartition des ions lithium dans toute la masse de l'oxyde de nickel. La diffusion des ions lithium s'effectue sous l'effet du gradient de concentration qui existe, pour cette espèce, entre la surface et le coeur des grains et, donc, de la concentration superficielle en ions lithium. Les résultats des expériences de ce travail ont montré qu'un chauffage à 933 K, d'une durée de 24 h, n'est pas suffisant pour rendre les solides homogènes lorsque la concentration superficielle en ions Li⁺, et donc la pression d'oxygène, sont faibles. L'accroissement de la pression de l'oxygène au-delà de 1 torr, qui provoque l'enrichissement de la surface en ions lithium, est cependant suffisant pour obtenir, dans ces conditions, des solutions solides homogènes.

V. Conclusions

Les résultats présentés dans cet article permettent de proposer les conclusions générales suivantes :

(1) L'incorporation, dans l'oxyde de nickel, d'une quantité d'ions lithium excédent 2 at Li % exige la présence d'oxygène dont la pression doit être supérieure à 10^{-3} torr lorsque la préparation de la solution solide est faite à 933 K. L'incorporation des ions lithium est accompagnée de la fixation d'oxygène excédentaire, à raison de 1 atome d'oxygène excédentaire pour 2 ions lithium incorporés Eq. (1). Le mécanisme proposé pour rendre compte de la formation de la solution solide peut être représenté par deux étapes qui s'effectuent conjointement, lorsque la pression de l'oxygène et la température sont suffisantes : (i) incorporation d'oxygène dans le réseau superficiel de l'oxyde de nickel et formation concomitante de lacunes cationiques et d'ions Ni^{3+} Eq. (5) et (ii) remplissage des lacunes cationiques par des ions lithium et diffusion de ces ions dans le réseau de l'oxyde de nickel Eq. (6).

(2) Lorsque la pression de l'oxygène en contact avec le solide s'abaisse en dessous de 10^{-4} torr, il est néanmoins possible de fixer une quantité limitée (< 2 at Li %) d'ions lithium dans le réseau de l'oxyde de nickel. L'incorporation des ions lithium n'amène, cependant, pas, dans ces conditions, la fixation d'oxygène excédentaire Eq. (2). La quantité d'ions lithium incorporés dépend de la nature du composé du nickel utilisé dans la matière première et décroît lorsque ce composé a subi un traitement préalable à haute température. Le mécanisme proposé pour rendre compte de la formation des solutions solides sous pression réduite d'oxygène, fait intervenir les défauts réticulaires, en équilibre métastable, que comporte le réseau imparfait d'un oxyde métallique, particulièrement lorsqu'il est préparé à basse température. En supposant l'intervention de défauts de Schottky, la localisation des ions lithium dans les lacunes cationiques de ces défauts réticulaires permet-

trait la stabilisation des lacunes anioniques associées (Eq. (4)). L'incorporation des ions lithium dans l'oxyde de nickel divisé, sous pression réduite d'oxygène, est possible dès 533 K mais la formation de solutions solides homogènes ne se produit qu'à une température supérieure à 873 K. Les propriétés particulières des solutions solides préparées sous pression réduite d'oxygène ont été présentées dans l'article précédent de cette série. Le chauffage, en présence d'oxygène, des solutions solides initialement préparées sous pression réduite d'oxygène, permet l'introduction d'oxygène excédentaire dans le réseau Eq. (3) et les solutions solides d'oxyde de nickel et de lithium obtenues à l'issue de ce chauffage sont identiques à celles directement préparées en présence d'oxygène.

Les deux articles de cette série sont dédiés à la mémoire de M. le Professeur Jerzy Deren, de l'Académie des Mines et Métallurgie de Cracovie (Pologne), décédé le 3 avril 1975.

References

1. N. PERAKIS ET F. KERN, *C. R. Acad. Sci. Paris* **269 B**, 281 (1969).
2. C. J. TOUSSAINT, *J. Appl. Cryst.* **4**, 293 (1971).
3. E. J. W. VERWEY, P. W. HAAIJMAN, ET F. C. ROMEIJN, *Chem. Weekblad* **44**, 705 (1948).
4. E. J. W. VERWEY, P. W. HAAIJMAN, F. C. ROEMIJN, ET G. C. VAN OOSTERHOUT, *Phillips Res Rep.* **5**, 173 (1950).
5. E. J. W. VERWEY ET J. H. DE BOER, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **55**, 531 (1936).
6. H. DEGRAIX, P. C. GRAVELLE, S. J. TEICHNER, ET P. TURLIER, *J. Solid State Chem.* **18** (1976).
7. A. BIELANSKI, J. DEREN, J. HABER, ET J. SLOCZYNSKI, *Zest. Nauk, Akad., Gorn. Hutn., Krakow* **10026**, 81 (1965).
8. G. EL SHOBAKY, P. C. GRAVELLE, ET S. J. TEICHNER, *Bull. Soc. Chim. France* 3251 (1967).
9. G. EL SHOBAKY, P. C. GRAVELLE, ET S. J. TEICHNER, "Symp. on Electron. Phen. in Chemisorption and Catalysis on Semicond." (K. Hauffe et Th. Wolkenstein, Eds.), p. 124, Walter de Gruyter, Berlin (1969).
10. G. L. SEMIN, A. E. CHERKASHIN, N. P. KEIER, S. V. KOSHCHIEV, ET V. U. BERINSKII, *Kinet. i Kat* **15**, 681 (1974).