



HAL
open science

Elaboration and physical-chemical properties of some nickel(III) oxides

Song-Ho Byeon, Gérard Demazeau, Jin-Ho Choy, Paul Hagenmuller

► **To cite this version:**

Song-Ho Byeon, Gérard Demazeau, Jin-Ho Choy, Paul Hagenmuller. Elaboration and physical-chemical properties of some nickel(III) oxides. *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences Serie II*, 1991, 312, pp.37-42. hal-00385526

HAL Id: hal-00385526

<https://hal.science/hal-00385526>

Submitted on 19 May 2009

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Élaboration et propriétés physico-chimiques de quelques oxydes de nickel trivalent

Song-Ho BYEON, Gérard DEMAZEAU, Jin-Ho CHOY et Paul HAGENMULLER

Résumé – Le nickel trivalent a été stabilisé au sein des phases $A_{0,5}La_{1,5}Zn_{0,5}Ni_{0,5}O_4$ ($A = Sr$ et Ba) de structure K_2NiF_4 . La comparaison des spectres RPE pour $Sr_{0,5}La_{1,5}M_{0,5}Ni_{0,5}O_4$ ($M = Mg$ et Zn) a montré l'influence du renforcement des liaisons concurrentielles $M-O$ au sein des couches de type perovskite sur la distorsion locale de l'environnement octaédrique du nickel à spin faible. Les spectres IR ont confirmé que la liaison $(A_{0,5}La_{1,5})-O$ le long de l'axe c était plus faible pour $A = Ba$, entraînant un renforcement de la liaison $(Ni-O)_c$ concurrentielle.

Elaboration and physical-chemical properties of some nickel (III) oxides

Abstract – Trivalent nickel has been stabilized in the $A_{0,5}La_{1,5}Zn_{0,5}Ni_{0,5}O_4$ ($A = Sr$ and Ba) lattices with K_2NiF_4 -type structure. A comparison of the EPR spectra for $Sr_{0,5}La_{1,5}M_{0,5}Ni_{0,5}O_4$ ($M = Mg$ and Zn) has shown the influence of the competing $M-O$ bonds in the perovskite-type planes on the local distortion of the (NiO_6) octahedral sites. IR spectroscopy confirmed that the $(A_{0,5}La_{1,5})-O$ bonds along the c -axis are weaker when $A = Ba$, resulting in stronger $(Ni-O)_c$ bonds.

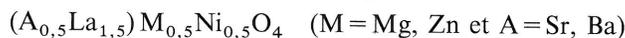
En site octaédrique le nickel (III) (d^7) est susceptible de présenter deux configurations électroniques : l'une à spin faible ($t_{2g}^6 e_g^1$), l'autre à spin fort ($t_{2g}^5 e_g^2$). Un modèle simple basé d'une part sur le diagramme de Tanabe-Sugano [1] pour un ion d^7 en site O_h , d'autre part sur le calcul des énergies des orbitales d proposé par Krishnamurthy et Schaap [2] a montré qu'une distorsion de type D_{4h} (élongation-compression le long de l'axe c) ne suffisait pas pour induire l'une ou l'autre configuration (fig. 1). La valeur du champ cristallin constitue en fait le facteur prédominant. Il est possible de réduire la valeur de $10Dq$ au sein du polyèdre (NiO_6) de deux manières :

- soit en agissant sur le facteur stérique, c'est-à-dire en permettant au site offert au nickel (III) de se dilater;
- soit en établissant des liaisons fortes concurrentielles autour du polyèdre (NiO_6) .

Il a été montré antérieurement en effet que l'on favorisait l'apparition de la configuration à spin fort du nickel (III) soit en remplaçant au sein de $SrLaNiO_4$ le strontium par le baryum plus volumineux ($BaLaNiO_4$) soit en substituant partiellement Ni (III) à In (III) de taille beaucoup plus importante dans le réseau perovskite de $Sr_2NbIn_{1-x}Ni_xO_6$ [3].

L'influence des liaisons concurrentielles sur la distorsion locale des octaèdres (NiO_6) a été étudiée au sein d'oxydes de structure K_2NiF_4 . Il a été observé que l'on pouvait passer d'un octaèdre fortement allongé le long de l'axe c en présence de liaisons faibles $Li-O$ au sein des couches perovskite [4] à un octaèdre beaucoup plus aplati lorsque cet environnement est constitué de liaisons fortes [5]. Récemment l'influence des liaisons concurrentielles le long de l'axe c sur la distorsion de l'octaèdre (NiO_6) dans un réseau K_2NiF_4 a également été mise en évidence dans les oxydes isostructuraux $A_{0,5}La_{1,5}Mg_{0,5}Ni_{0,5}O_4$ ($A = Ca, Sr$ et Ba) ([5], [6]), où le nickel trivalent demeure à l'état spin faible ($t_{2g}^6 e_g^1$).

Cette Note a pour objet d'étudier au sein d'oxydes isostructuraux



l'influence des liaisons concurrentielles $M-O$ au sein des couches perovskite sur la distorsion de l'environnement octaédrique du nickel.

Note présentée par Paul HAGENMULLER.

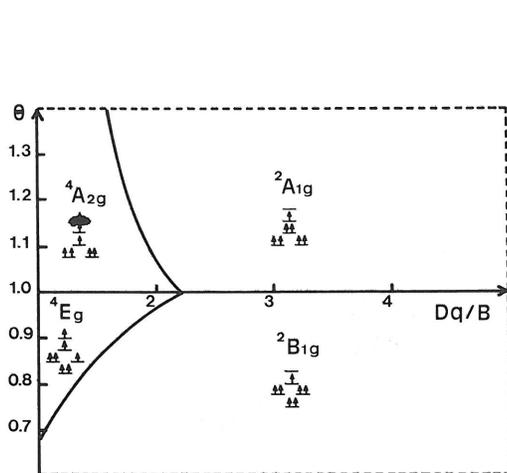


Fig. 1

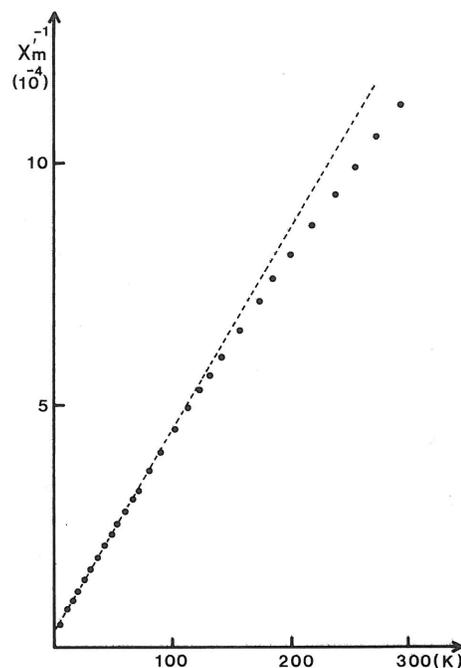


Fig. 2

Fig. 1. — Domaines de stabilité des termes fondamentaux en fonction de la distorsion θ de l'octaèdre et du rapport Dq/B .

Fig. 1. — Ground state domains for d^7 configuration as a function of the octahedron distortion θ and of the Dq/B ratio.

Fig. 2. — Évolution thermique de χ_M^{-1} pour $Sr_{0.5}La_{1.5}Zn_{0.5}Ni_{0.5}O_4$.

Fig. 2. — Variation of χ_M^{-1} vs. T for $Sr_{0.5}La_{1.5}Zn_{0.5}Ni_{0.5}O_4$.

Les composés du zinc sont préparés en quatre étapes. Un mélange d'acétate de lanthane et de nitrates de zinc, de nickel et d'alcalinotereux, pris en proportions stœchiométriques, est calciné à l'air à 600°C puis chauffé sous courant d'oxygène à 970°C pendant 48 h. La troisième étape consiste en un traitement préliminaire du produit précédent sous faible pression d'oxygène (200 bar) à 900°C durant 24 h. La dernière étape, destinée à stabiliser le degré + III du nickel, est un recuit à 850°C sous haute pression d'oxygène (1 kbar environ) pendant 24 h. Pour la phase au baryum, étant donné son instabilité à haute température, le traitement sous courant d'oxygène se fait tout d'abord à 850°C pendant 3 h afin de décomposer totalement les nitrates puis la température est abaissée à 800°C pendant 40 h environ. Les conditions thermiques des traitements sous pression d'oxygène sont également plus douces (800°C à 100 bar puis 750°C à 1 kbar).

Le degré d'oxydation du nickel est déterminé par oxydo-réduction. Après dissolution des phases dans une solution d'iodure de potassium, l'iode libéré est dosé par une solution titrée de thiosulfate de sodium en présence d'empoî d'amidon. Les résultats obtenus sont donnés au tableau I.

Les spectres de diffraction X des deux phases révèlent une isotypie avec celui de K_2NiF_4 de symétrie quadratique. Les paramètres cristallins sont donnés au tableau II et comparés à ceux d'oxydes isostructuraux renfermant du Ni(III) dont la préparation a été discutée antérieurement ([4], [5], [6]).

TABLEAU I

Degré d'oxydation du nickel déterminé par oxydo-réduction.
Oxidation state of nickel ion determined by redox titration.

	Degré d'oxydation du nickel
$\text{Sr}_{0,5}\text{La}_{1,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$	$2,97 \pm 0,02$
$\text{Ba}_{0,5}\text{La}_{1,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$	$2,96 \pm 0,03$

TABLEAU II

Paramètre de quelques oxydes du nickel (III) de structure K_2NiF_4 .
Lattice parameters for some nickel(III) oxides with K_2NiF_4 structure.

	a_0 ($\pm 0,002 \text{ \AA}$)	c_0 ($\pm 0,01 \text{ \AA}$)	c_0/a_0	Réf.
$\text{La}_2\text{Li}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$	3,756	12,87	3,43	[4]
$\text{Ca}_{0,5}\text{La}_{1,5}\text{Mg}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$	3,825	12,64	3,30	[6]
$\text{Sr}_{0,5}\text{La}_{1,5}\text{Mg}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$	3,84	12,78	3,33	[5]
$\text{Ba}_{0,5}\text{La}_{1,5}\text{Mg}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$	3,850	12,86	3,34	[6]
$\text{Sr}_{0,5}\text{La}_{1,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$	3,851	12,80	3,34	–
$\text{Ba}_{0,5}\text{La}_{1,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$	3,863	12,92	3,34	–

Les valeurs de c_0/a_0 sont voisines de celles observées pour les phases homologues où la liaison concurrentielle au sein des plans perovskite est $\text{Mg}-\text{O}$, mais bien inférieures à celle mentionnée pour $\text{La}_2\text{Li}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ du fait de la faiblesse des liaisons $\text{Li}-\text{O}$ qui entraînent une contraction dans le plan xOy .

Pour les deux phases $\text{A}_{0,5}\text{La}_{1,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ ($\text{A} = \text{Sr}, \text{Ba}$) les courbes représentant l'évolution thermique de l'inverse de la susceptibilité magnétique $\chi_M'^{-1}$ sont données aux figures 2 et 3. Si l'on considère que le Ni (III) est à spin faible avec un terme fondamental ${}^2\text{A}_{1g}(\text{D}_{4h})$, un terme correctif de type Van-Vleck (N_m) intervient dans l'expression de la susceptibilité globale :

$$\chi_M' = C/(T - \theta_p) + \text{N}_m$$

où C est la constante de Curie, θ_p la température de Curie avec $\text{N}_m = 2 \text{N} \beta^2 k^2 / \Delta E$ pour 0,5 ion Ni (III) [7]. Le paramétrage des courbes conduit alors aux valeurs de C et de N_m mentionnées au tableau III.

Les valeurs de la constante de Curie sont voisines de celle calculée pour la phase $\text{La}_2\text{Li}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ ($C = 0,466$) et légèrement inférieures à celles mentionnées pour les oxydes $\text{A}_{0,5}\text{La}_{1,5}\text{Mg}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ ($C = 0,54$ (Ca), $C = 0,51$ (Sr), $C = 0,52$ (Ba)); elles se rapprochent de la valeur théorique correspondant au nickel (III) à spin faible ($t_{2g}^6 d_{z^2}^1$) ($C = 0,375$). Les termes correctifs N_m sont également du même ordre de grandeur pour les phases au zinc et au magnésium [$140 \cdot 10^{-6}$ (Ca), $140 \cdot 10^{-6}$ (Sr), $160 \cdot 10^{-6}$ (Ba)] ([5], [6]).

Afin de confirmer la présence de nickel (III) à spin faible d'une part et de corrélérer la distorsion locale de l'octaèdre (NiO_6) à la nature des liaisons concurrentielles d'autre part, une étude RPE a été menée à deux températures (4,2 et 300 K). Les spectres sont donnés à la figure 4. Les signaux observés ($g_{\perp} \neq g_{\parallel}$) caractérisent une configuration électronique anisotrope. Les valeurs respectives de g_{\perp} et g_{\parallel} sont données au tableau IV.

Les valeurs moyennes calculées (\bar{g}) confirment la configuration à spin faible de Ni (III). La décroissance de la différence ($g_{\perp} - g_{\parallel}$) observée pour un même type de liaisons

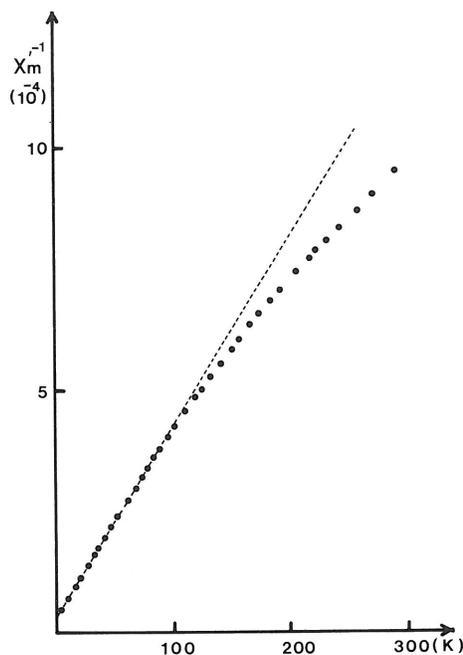


Fig. 3

Fig. 3. — Évolution thermique de χ_M^{-1} pour $\text{Ba}_{0.5}\text{La}_{1.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$.

Fig. 3. — Variation of χ_M^{-1} vs. T for $\text{Ba}_{0.5}\text{La}_{1.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$.

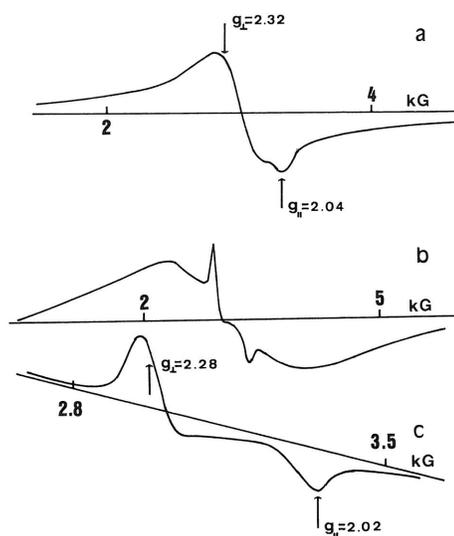


Fig. 4

Fig. 4. — Spectres RPE des oxydes $\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ à 4,2 K (a) et $\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{1.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ à 8,0 K (b et c). (* Le spectre c est un agrandissement du spectre b.)

Fig. 4. — EPR spectra of $\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ at 4.2 K (a) and $\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{1.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ (b and c). (* Spectrum c corresponds to magnification of spectrum b.)

TABLEAU III

Paramètres magnétiques déterminés à partir des courbes de susceptibilité.

Magnetic parameters determined by corresponding curve fitting.

	C pour 1 Ni (III)	θ_p (K)	N_m (10^{-6} uem)
$\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{1.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$	0,47	- 7,8	90
$\text{Ba}_{0.5}\text{La}_{1.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$	0,48	- 7,4	160

TABLEAU IV

Valeurs de g pour quelques oxydes de Ni (III).

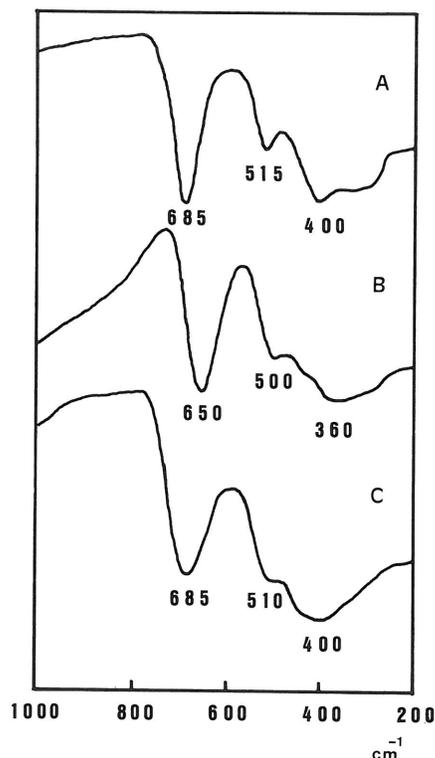
g -values for some Ni (III) oxides.

	T (K)	g_{\perp}	g_{\parallel}	\bar{g} (*)	$g_{\perp}-g_{\parallel}$	Réf.
$\text{Ca}_{0.5}\text{La}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$	4,2	2,32	2,04	2,22	0,28	[6]
$\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$	4,2	2,32	2,04	2,22	0,28	-
	300	-	-	2,19	-	[5]
$\text{Ba}_{0.5}\text{La}_{1.5}\text{Mg}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$	4,2	-	-	2,22	-	[6]
	300	-	-	2,22	-	[6]
$\text{Sr}_{0.5}\text{La}_{1.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$	8,0	2,28	2,02	2,20	0,26	-

(*) $\bar{g} = \sqrt{(2g_{\perp}^2 + g_{\parallel}^2)}/3$.

Fig. 5. — Spectres d'absorption IR des phases
 $\text{Sr}_{0,5}\text{La}_{1,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ (A), $\text{Ba}_{0,5}\text{La}_{1,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ (B)
 et
 $\text{Ba}_{0,5}\text{La}_{1,5}\text{Mg}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ (C).

Fig. 5. — IR absorption spectra of
 $\text{Sr}_{0,5}\text{La}_{1,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ (A), $\text{Ba}_{0,5}\text{La}_{1,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ (B)
 and
 $\text{Ba}_{0,5}\text{La}_{1,5}\text{Mg}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ (C).



concurrentielles dans le plan xOy lorsqu'on accroît l'ionicité de la liaison concurrente à $\text{Ni}-\text{O}$ le long de l'axe c dénote une diminution de l'élongation de l'octaèdre (NiO_6).

Les spectres d'absorption IR à 300 K des oxydes polycristallins de formule $\text{A}_{0,5}\text{La}_{1,5}\text{M}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ (fig. 5) sont constitués de trois bandes principales. Celle relativement large entre 300 et 600 cm^{-1} peut être attribuée aux divers modes des vibrations de l'octaèdre (NiO_6). La comparaison des spectres des phases $\text{Ba}_{0,5}\text{La}_{1,5}\text{M}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Zn}$) montre que la liaison $\text{Ni}-\text{O}$ est plus faible dans le cas où $\text{Zn}-\text{O}$ est concurrentielle. Pour les phases aux zinc (spectres A et B), la modification de la bande au-dessus de 600 cm^{-1} pour les phases renfermant le strontium (685 cm^{-1}) et le baryum (650 cm^{-1}) implique une liaison concurrentielle plus faible et un renforcement de la liaison ($\text{Ni}-\text{O}$) le long de l'axe c dans le cas de la phase au baryum.

Au sein d'un réseau oxygéné la configuration électronique du nickel(III) dépend principalement de la taille du site local, mais dans une moindre mesure de sa symétrie. Dans un réseau de type K_2NiF_4 le choix des liaisons concurrentielles tant au sein des couches perovskite que le long de l'axe c influence sensiblement la distorsion quadratique du site (NiO_6).

Note remise le 5 novembre 1990, acceptée le 26 novembre 1990.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Y. TANABE et S. SUGANO, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 9, 1954, p. 753.
- [2] R. KRISHNAMURTHY et W. B. SCHAAP, *J. Chem. Educ.*, 46, 1969, p. 799.
- [3] G. DEMAZEAU, J. L. MARTY, B. BUFFAT, J. M. DANCE, M. POUCHARD, P. DORDOR et B. CHEVALIER, *Mat. Res. Bull.*, 17, 1982, p. 37.

- [4] G. DEMAZEAU, J. L. MARTY, M. POUCHARD, T. ROJO, J. M. DANCE et P. HAGENMULLER, *Mat. Res. Bull.*, 16, 1981, p. 47.
- [5] L. M. ZHU, G. DEMAZEAU, M. POUCHARD, J. M. DANCE et P. HAGENMULLER, *J. Solid State Chem.*, 78, 1989, p. 46.
- [6] S. H. BYEON, G. DEMAZEAU, J. H. CHOY et J. M. DANCE, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* (en cours de parution), 1990.
- [7] B. N. FIGGIS, *Introduction to Ligand Field*, Wiley-Interscience, New York, 1973.
- [8] J. H. CHOY, G. DEMAZEAU et S. H. BYEON, *J. Solid State Chem.*, 80, 1989, p. 40.

S.-H. B., G. D. et P. H. : *Laboratoire de Chimie du Solide du C.N.R.S., Université de Bordeaux-I,*
351, *cours de la Libération, 33405 Talence Cedex;*

J.-H. C. : *Department of Chemistry, College of Natural Sciences,*
Seoul National University, Seoul 151-742, Korea.