

Organisation des Cations Assurant la Conduction dans l'Alumine β

PAR Y. LE CARS

Laboratoire de Chimie Appliquée de l'Etat Solide,* 15 rue Georges Urbain, 94400 Vitry-sur-Seine, France
et Centre de Recherches de la Compagnie Générale d'Electricité, 91460 Marcoussis, France

R. COMÈS ET L. DESCHAMPS

Laboratoire de Physique des Solides,* Université de Paris-Sud, 91405 Orsay, France

ET J. THERY

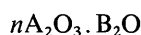
Laboratoire de Chimie Appliquée de l'Etat Solide,* 15 rue Georges Urbain, 94400 Vitry-sur-Seine, France

(Reçu le 14 novembre 1973, accepté le 4 décembre 1973)

The organization of the conducting ions is studied by means of X-ray diffuse scattering as a function of temperature. While at high temperature (750°K) the conducting ions are organized in a two-dimensional 'quasi-liquid' structure perpendicular to the c axis, at low temperature (77°K) they form micro-domains corresponding to a two-dimensional superstructure with a lattice constant of $a/3 = 9.68 \text{ \AA}$ (a = lattice constant of β alumina). The size of these micro-domains, which is about 50 \AA at 77°K, decreases progressively with increasing temperature.

Introduction

Il est usuel de désigner sous le terme de *composés du type alumine β* des oxydes mixtes de formule générale



où $\text{A} = \text{Al}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$

et $\text{B} = \text{Na}^+, \text{Ag}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+$.

* Laboratoire associé au C.N.R.S.

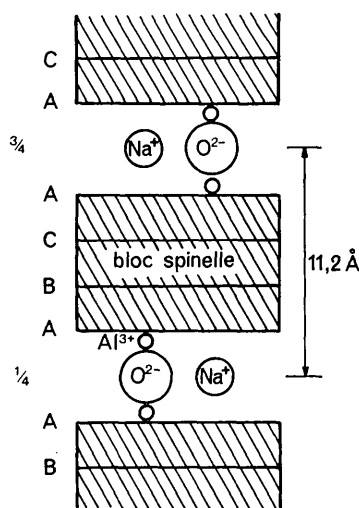


Fig. 1. Les lettres A, B, C , désignent les couches d'oxygène des blocs spinelle. Elles s'empilent le long de l'axe c de la maille, suivant un modèle c.f.c. Chaque plan contenant les ions sodium est un miroir pour la structure. Les ions Al^{3+} s'intercalent dans les sites tétraédriques et octaédriques entre les couches d'oxygène comme dans le spinelle suivant [111].

D'abord confondu avec une forme allotropique de l'alumine, le plus connu de ces composés est l'alumine β qui est un aluminat de sodium dont la composition s'étend de $5,33 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ à $8,5 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ (Le Cars, Théry & Collongues, 1972) et dont la structure est, pour l'essentiel, connue depuis fort longtemps (Bragg, Gottfried & West, 1931; Beever & Ross, 1937). Elle est de symétrie hexagonale (groupe d'espace $P6_3/mmc$) avec une maille de paramètres $a = 5,59$ et $c = 22,53 \text{ \AA}$ correspondant à la formule générale $\text{Na}_{2+3y}\text{Al}_{22-y}\text{O}_{34}$ par maille. Cette structure a le caractère très particulier d'être constituée par l'empilement de blocs compacts de type spinelle séparés largement par des plans peu denses, perpendiculaires à l'axe c et où se situent les ions sodium (Figs. 1 et 2).

Le grand intérêt qui se manifeste actuellement pour ces composés provient de leur conductivité ionique exceptionnellement élevée pour des solides, qui les fait classer dans la catégorie des *superconducteurs ioniques* (Rice & Roth, 1972); cette conductivité étant, dans le cas présent, précisément due à la diffusion des cations ($\text{Na}^+, \text{Ag}^+, \dots$) dans les plans intercalaires visibles dans les Figs. 1 et 2. Dans l'alumine β au sodium la conductivité passe en effet d'une valeur d'environ $10^{-2} (\Omega \text{ cm})^{-1}$ à 25°C à environ $0,3 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ à 400°C (Whittingham & Huggins, 1971; Rice & Roth, 1972), ce qui a motivé le choix de l'alumine β comme électrolyte solide d'un accumulateur utilisant le couple sodium-soufre (Dziewciuch & Weber, 1967).

Un des problèmes fondamentaux qui se pose à propos de ces matériaux est de comprendre l'origine de leurs propriétés électriques et leur variation en fonction de la température. Bien que la valeur élevée de la conductivité puisse être qualitativement reliée à un im-

portant désordre des cations dans les plans conducteurs, la répartition de la densité électronique dans ces plans, récemment déterminée pour l'alumine β au sodium par Peters, Bettman, Moore & Glick (1971) et pour l'alumine β à l'argent par Roth (1972), tout en fournissant la preuve de ce désordre, n'en précise pas la nature (Fig. 3). Les études structurales citées plus haut ne concernent en tout état de cause que la température ambiante et ne peuvent donc permettre qu'une comparaison limitée avec les propriétés électriques qui varient fortement avec la température.

Le but du présent travail a été de tenter d'obtenir des informations directes sur l'organisation des cations conducteurs, en fonction de la température, en utilisant la diffusion des rayons X. Nous avons ainsi pu montrer que dans le cas de l'alumine β à l'argent (mais ces résultats peuvent être étendus par analogie aux autres composés de ce type, en particulier l'alumine β au sodium):

- les cations conducteurs sont à haute température dans un état quasi-liquide dans les plans intercalaires, expliquant ainsi que la conductivité ionique de ces composés puisse atteindre des valeurs comparables à celles que l'on obtient dans des électrolytes liquides;
- à basse température au contraire, ils sont organisés en domaines ordonnés bidimensionnels dont nous avons pu préciser qualitativement la structure et les dimensions, ce qui, là encore, explique une valeur de la conductivité ionique de plusieurs ordres de grandeur plus faible qu'à haute température et effectivement compatible avec l'existence d'un solide cristallin.

Conditions expérimentales

Cette étude devait, à son origine, être consacrée à l'alumine β au sodium, mais il est très vite apparu que l'étude de phénomènes de diffusion des rayons X, *a priori* faibles, provenant de l'organisation d'atomes comme le sodium qui ne représentent, dans les composés en question, qu'une très petite proportion des électrons de la maille, était assez hasardeuse. Aussi, avons-nous préféré effectuer l'essentiel de ce travail avec des monocristaux d'alumine β à l'argent, pour lesquels, en admettant une organisation des cations conducteurs relativement analogue, on s'attend à un effet de diffusion des rayons X environ 20 fois plus intense que pour l'alumine β au sodium ($f_{\text{Ag}}^+/f_{\text{Na}}^+ = 4,6$).

Les monocristaux d'alumine β à l'argent ont été obtenus à partir de monocristaux d'alumine β au sodium, par substitution de Ag^+ à Na^+ par échange total en sel fondu (AgNO_3 vers 370°) (Yu Yao & Kummer, 1967). Les monocristaux d'alumine β au sodium ont été préparés directement à partir d'un mélange de carbonate de sodium et d'alumine α , fondu par chauffage haute fréquence en auto-creuset. Après refroidissement, le bloc présente l'aspect d'une géode où les cristaux sont enchevêtrés les uns dans les autres. Ces cristaux ont la forme de plaquettes, perpendiculaires à l'axe sénnaire, les plus grands ayant quelques $\frac{1}{10}$ èmes

de millimètres d'épaisseur et environ 1 cm^2 de surface. Leur composition a été déterminée par analyse par activation aux neutrons (teneur en $\text{Na} = 5\%$ en poids) et par mesure de densité ($D_m = 3,233 \pm 0,008$ à 20°C), elle correspond donc à la formule $8,3 (\pm 0,2) \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$, ce qui donne une moyenne de 2,6 cations Na^+ par maille et une valeur de $y = 0,2$ dans la formule générale.

La diffusion des rayons X (radiation $K\alpha$ du molybdène) a été enregistrée par une méthode photographique souvent improprement baptisée *methode de Laue en rayonnement monochromatique* parce que l'échantillon est fixe pendant la durée de l'expérience. Nous nous contenterons ici d'en donner un schéma de principe Fig. 4, une description relativement détaillée en ayant été donnée récemment (Comès, Lambert, Launois & Zeller, 1973).

Pour l'étude à haute température, nous avons utilisé un four à résistance de platine alimenté en continu sous tension stabilisée (stabilité en température $\pm 5^\circ\text{C}$); à basse température, nous avons disposé d'un liquéfacteur d'azote miniature de marque Air Products (stabilité $\pm 1^\circ\text{C}$).

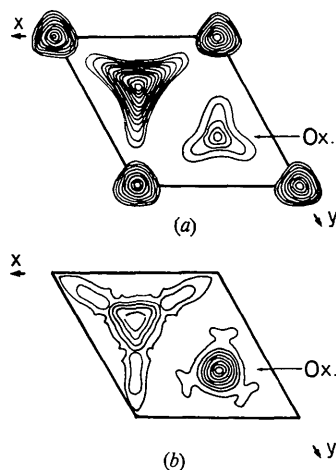


Fig. 3. Répartition de la densité électronique de l'alumine β dans les plans miroirs $z = \frac{1}{4}$ ($a = 5,59 \text{ \AA}$): (a) β_{Ag} d'après Roth (1972). (b) β_{Na} d'après Peters *et al.* (1971). De telles répartitions de densités électroniques peuvent être interprétées par un désordre mettant en jeu plusieurs sites partiellement occupés (voir Fig. 8).

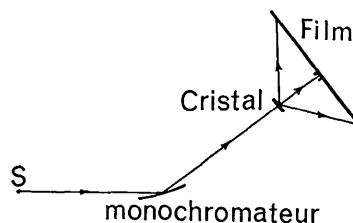


Fig. 4. Schéma du montage expérimental.

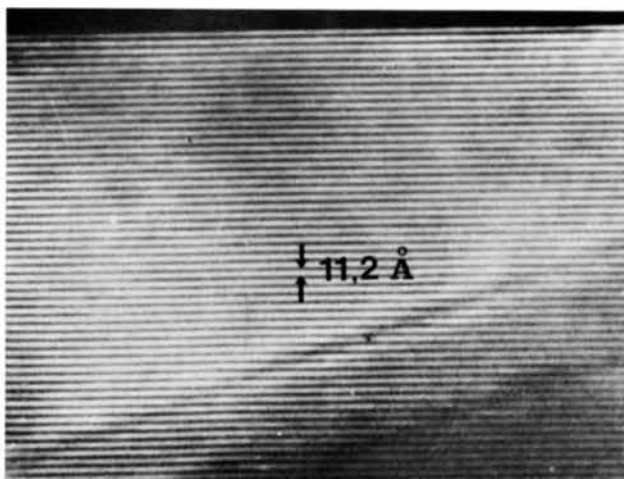
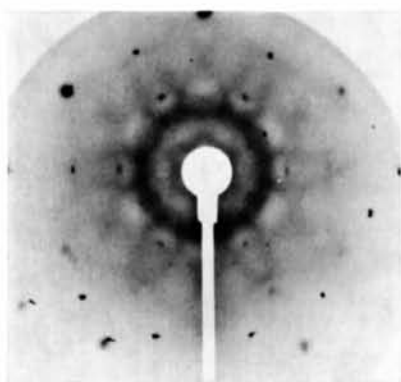
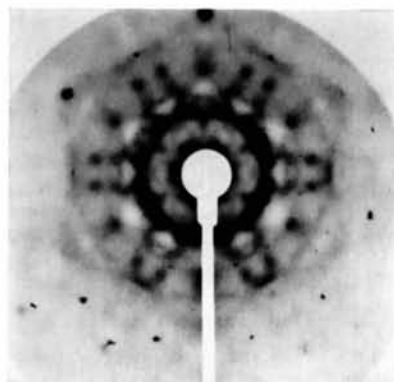


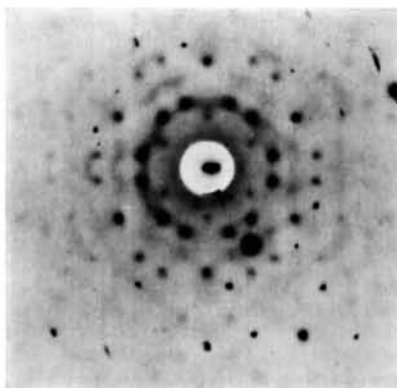
Fig. 2. Micrographie électronique sur l'alumine β au sodium faisant apparaître la distance entre deux plans contenant le sodium [plans (00.2)]. (Cliché obtenu sur Philips EM 30 0 grâce à l'amabilité de D. Gratias).



(a)



(b)



(c)

Fig. 5. Diagrammes de diffusion des rayons X réalisés avec la radiation $K\alpha$ du molybdène et l'alumine β à l'argent. L'axe c est approximativement parallèle au faisceau incident. (a) $T=750^\circ\text{K}$, (b) $T=300^\circ\text{K}$, (c) $T=77^\circ\text{K}$.

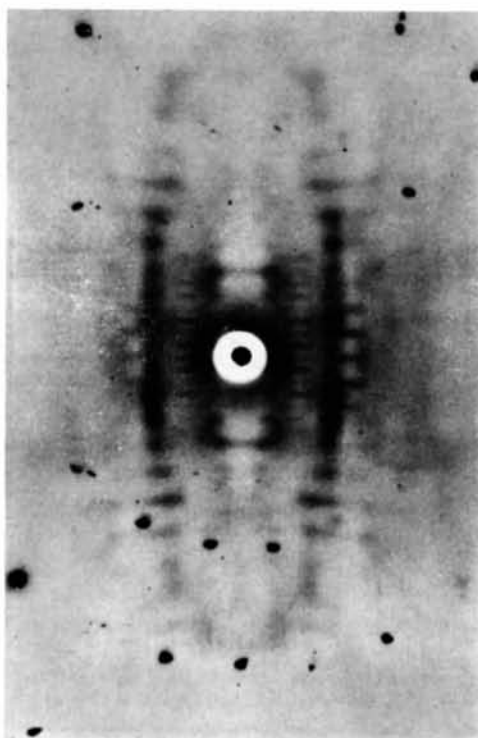


Fig. 6. Diagramme réalisé avec l'alumine β à l'argent, l'axe c étant vertical et montrant les trainées verticales qui attestent du caractère bi-dimensionnel de l'organisation des cations conducteurs.

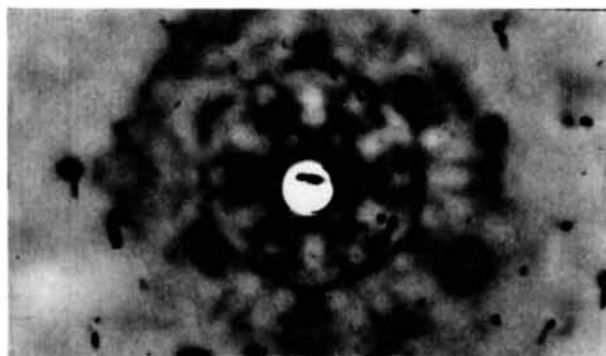


Fig. 10. Diagramme réalisé avec l'alumine β au sodium à 77°K , l'axe c étant approximativement parallèle au faisceau incident. Les diffusions se précisent à basse température, montrant l'apparition d'une organisation particulière des ions sodium, mais la distribution de l'intensité diffusée est ici plus complexe.

Mise en évidence d'une organisation particulière des cations conducteurs

La Fig. 5 montre trois diagrammes de diffusion réalisés avec l'alumine β à l'argent à 750, 300 et 77°K, et pour une orientation du cristal où l'axe c est approximativement parallèle au faisceau incident.

À la température la plus élevée, mises à part quelques taches de diffraction provenant des quelques noeuds du réseau réciproque qui sont accidentellement en position de réflexion, le fait remarquable est l'existence d'une diffusion en anneau qui, bien qu'elle ne soit pas parfaitement isotrope, rappelle l'anneau classiquement observé avec les liquides ou les substances amorphes. Il existe cependant une différence fondamentale entre l'anneau diffus observé dans l'alumine β et celui d'un corps amorphe classique; il s'agit ici d'une structure amorphe à deux dimensions provenant d'un état *quasi-liquide d'argent* dans les plans intercalaires avec une distance entre 1^{er} voisins de 3,90 Å. L'anneau diffus qui correspond pour un liquide habituel à une sphère dans l'espace réciproque, correspond ici à un cylindre parallèle à l'axe c . Bien que le diagramme représenté Fig. 6 ait été réalisé à la température ambiante, les traînées diffuses verticales, parallèles à l'axe c , qu'on y observe, attestent ce caractère bi-dimensionnel.

Il est utile de mentionner enfin que l'anneau observé sur la Fig. 5(a) n'est pas visible sur les diagrammes effectués dans des conditions expérimentales identiques avec des cristaux d'alumine β au sodium; ce qui, compte tenu du facteur de diffusion plus faible du sodium, montre d'une manière indépendante que l'anneau diffus provient bien des cations conducteurs des plans intercalaires.

Lorsque la température est abaissée, on voit d'abord l'intensité qui était à peu près uniformément répartie dans l'anneau à haute température, se condenser en grosses taches diffuses, puis, approximativement à la température ambiante, apparaître d'autres taches diffuses en dehors de la zone de l'anneau [Fig. 5(b)]. Une telle évolution est caractéristique de l'établissement progressif d'un ordre périodique. Il s'agit ici encore d'un ordre à deux dimensions dans les plans intercalaires, produisant en réalité une diffusion selon des axes parallèles à [001] comme en témoigne la Fig. 6. Lorsque le cristal est orienté avec son axe c parallèle au faisceau incident, comme dans le cas de la Fig. 5, l'intersection de tels axes avec la sphère d'Ewald qui, pour les angles de diffusion faible, est voisine du plan tangent perpendiculaire à l'axe c , ne permet que l'observation de taches diffuses. À la température ambiante, il existe donc déjà, dans les plans intercalaires, des domaines de cations Ag^+ organisés périodiquement. Leur orientation par rapport à la matrice est parfaitement déterminée, mais ils sont au moins partiellement incohérents par rapport à cette matrice puisqu'ils produisent un phénomène de diffusion qui se superpose aux noeuds de Bragg de l'alumine β . Avant même de préciser le type d'ordre qui apparaît ainsi,

on peut, à partir de la dimension des taches diffuses de la Fig. 5(b), donner un ordre de grandeur de la taille des domaines plans ordonnés: on trouve environ 25 Å à la température ambiante.

À la température de l'azote liquide [Fig. 5(c)], on peut constater qu'il ne reste qu'un faible souvenir de l'anneau observé à haute température. Les taches diffuses forment un réseau qui est maintenant facile à distinguer. Elles restent assez larges, comparées à un phénomène de diffraction classique, et leur étendue dans l'espace réciproque (largeur à mi-intensité) est environ deux fois plus petite qu'à la température ambiante, ce qui donne une taille d'environ 50 Å pour les domaines plans ordonnés des cations Ag^+ à 77°K.

Les diagrammes de la Fig. 5, en montrant que, lorsque la température s'élève, les cations conducteurs de l'alumine β passent progressivement d'une structure en micro-domaines plans ordonnés à une structure de type liquide bi-dimensionnel à haute température, fournissent donc une explication au moins qualitative de la variation de la conductivité ionique qui, d'une valeur caractéristique d'un solide cristallin à basse température, augmente continûment pour atteindre, à haute température, une valeur plus compatible avec une structure de liquide.

Structures possibles des domaines bi-dimensionnels formés par les cations Ag^+ à 77°K

L'analyse du diagramme réalisé à 77°K [Fig. 5(c)], permet de proposer plusieurs modèles possibles pour l'organisation des ions argent qui rendent à la fois compte de la localisation des diffusions anormales et qualitativement au moins, des formes particulières des densités électroniques représentées Fig. 3.

Nous nous plaçons dans une approximation strictement bi-dimensionnelle en ce qui concerne l'intensité diffusée. Mise à part la contribution des cations Ag à la diffraction du réseau moyen de l'alumine β , l'intensité diffusée totale est alors simplement la somme des intensités diffusées par chaque domaine considéré isolément.

L'espace réciproque correspondant à un tel domaine bi-dimensionnel est constitué d'une famille de droites parallèles à l'axe c , disposées aux noeuds d'un réseau périodique plan perpendiculaire à l'axe c et qui est caractéristique de la nature de l'ordre dans les plans intercalaires. La Fig. 7, qui représente une coupe perpendiculaire à l'axe c de cette famille de droites, fait apparaître ce réseau tel qu'il peut être déduit du diagramme de la Fig. 5(c). Comparé au réseau réciproque de l'alumine β , dont un plan perpendiculaire à l'axe c est également représenté Fig. 7, on s'aperçoit que l'on est en présence d'une surstructure limitée à une région d'un plan intercalaire et qui correspond à une maille plane hexagonale de paramètre $A = a/3 = 9,68$ Å ($a = 5,59$ Å paramètre de l'alumine β).

Le faible nombre de taches diffuses visibles Fig. 5(c), ne permet pas de faire une véritable détermination de

structure des domaines bi-dimensionnels que nous renvoyons à un travail ultérieur, mais l'absence systématique de certaines traînées de diffusion, et la connaissance de la répartition de la densité électronique moyenne dans les plans intercalaires, permettent de limiter les types de surstructures possibles.

On constate d'abord (Fig. 7) que l'on n'observe jamais de traînées de diffusion passant par les noeuds du réseau moyen de l'alumine β . On peut en déduire que la concentration en Ag des micro-domaines organisés ne peut être très différente de la concentration moyenne (2,6 cations par maille de l'alumine β , c'est-à-dire 1,3 cations par maille et par plan intercalaire). Ceci est confirmé par l'absence de diffusion centrale notable (mesure effectuée à 300°K) qui montre de manière indépendante que la répartition des ions Ag est relativement homogène.

On constate ensuite que, pour tenter d'expliquer les densités électroniques très particulières (Fig. 3) qu'il avait obtenues, Roth avait utilisé un nombre de sites beaucoup plus grand que le nombre de cations dont il disposait par maille et dont certains ne pouvaient, pour de simples raisons d'encombrement stérique, être simultanément occupés. La Fig. 8 représente une version simplifiée de tels sites dans la maille moyenne de l'alumine β . Un tel type d'analyse de la répartition de la densité électronique implique que la structure des plans conducteurs puisse être localement différente d'une maille à une autre, mais ne permet pas de préciser si ce désordre est strictement statistique ou, au contraire, s'il provient de micro-domaines organisés, de symétrie plus basse, et pouvant, grâce à plusieurs possibilités d'orientations, aboutir à la symétrie moyenne de des Figs. 3 ou 8.

On constate enfin que la maille plane de surstructure ($A=a/\sqrt{3}$) contient trois groupements Ag(1) (Figs. 3 et 8); elle peut donc aisément s'obtenir en utilisant dans chacun de ces trois groupements un site Ag(1) différent.

La seule difficulté provient de l'occupation des sites Ag(2). D'après les densités électroniques moyennes, on dispose d'un atome d'argent pour 2 sites Ag(2); or la symétrie déduite de l'occupation des sites Ag(1) définie plus haut et qui correspond à la surstructure observée, n'offre que deux possibilités:

(a) - Celle d'associer à chaque site Ag(1) occupé, un site Ag(2) le plus proche vacant. C'est ce qui est réalisé Fig. 9(a). Un tel modèle correspond à un taux d'occupation dans les micro-domaines ordonnés de 1 atome d'argent par site Ag(1), et 0,66 atome d'argent par site Ag(2); ramené à la maille de l'alumine β ($a=5,59$), il y aurait donc dans les zones ordonnées 1,66 atomes d'argent par maille, contre une moyenne de 1,30 pour l'ensemble du cristal. Donc des zones ordonnées un peu plus riches en argent.

(b) - Celle d'associer à chaque site Ag(1) occupé un site Ag(2) le plus proche, également occupé [Fig. 9(b)]. Il y aurait alors 1 atome d'argent par site Ag(1) et 0,33 par site Ag(2); ramené à la maille de l'alumine β , ceci correspondrait à 1,33 atomes d'argent par maille,

valeur sensiblement égale à la concentration moyenne (1,30).

En faveur du second modèle, il y a une répartition relativement homogène des atomes d'argent dans l'ensemble du cristal, qui est notamment en accord avec l'absence de diffusion aux petits angles déjà mentionnée plus haut, mais dont la mesure n'a été effectuée qu'à la température ambiante.

En faveur du premier, il y a cependant la distance entre proches voisins déduite de la position de l'anneau observé à haute température. Pour un grand nombre de paires d'atomes de toutes orientations, le

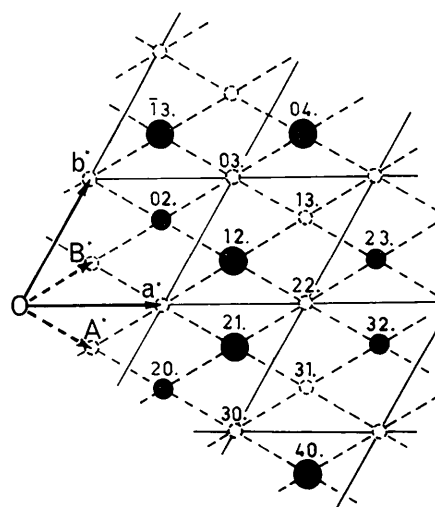


Fig. 7. Représentation du nouveau réseau réciproque (coupe $hk,0$), en traits pointillés, de paramètre A^* , par rapport au réseau réciproque primitif (traits pleins) de paramètre a^* à 77°K. Seules les taches de surstructure sont représentées (les cercles en pointillés sont des taches observées très faibles ou nulles sur les clichés). Les indices sont ceux du nouveau réseau.

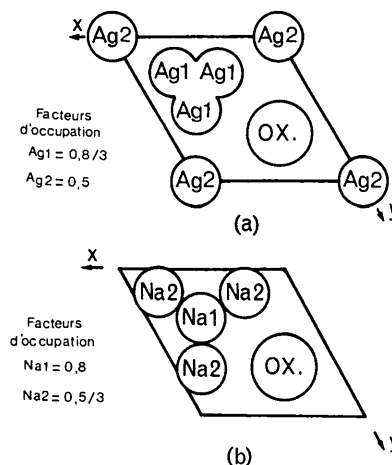


Fig. 8. Répartition des sites possibles, pour les ions Na^+ et Ag^+ , que nous avons choisie d'après la Fig. 3 (a) pour β_{Ag} (b) pour β_{Na} .

premier maximum de l'intensité diffusée est obtenu pour un angle θ_m tel que

$$\frac{2 \sin \theta_m}{\lambda} = \frac{1,23}{x_m}$$

où x_m est la distance entre atomes de chaque paire (Guinier, 1956). A partir du diagramme de la Fig. 5(a), on trouve $x_m = 3,90$ Å. Cette valeur n'est compatible qu'avec la distance entre 1^{er} voisins du 1^{er} modèle [Fig. 9(a)] qui semble donc le plus probable.

Nous resterons sur cette conclusion, en attendant les résultats d'une étude systématique à basse température, non seulement des taches diffuses de surstructure, mais également de la diffusion aux petits angles qui devrait être observée si les micro-domaines ordonnés correspondent effectivement aux zones légèrement enrichies en argent de la structure de la Fig. 9(a).

Conclusion

La surstructure locale représentée Fig. 9(a) ou la variante obtenue en inversant les sites Ag(2) vacants et occupés, ne s'applique qu'à l'alumine β à l'argent. Si on peut imaginer des surstructures de type voisin pour l'alumine β au sodium, on ne peut toutefois pas proposer un modèle précis, entre autres, en raison des différences qui existent dans la structure moyenne (Fig. 8),

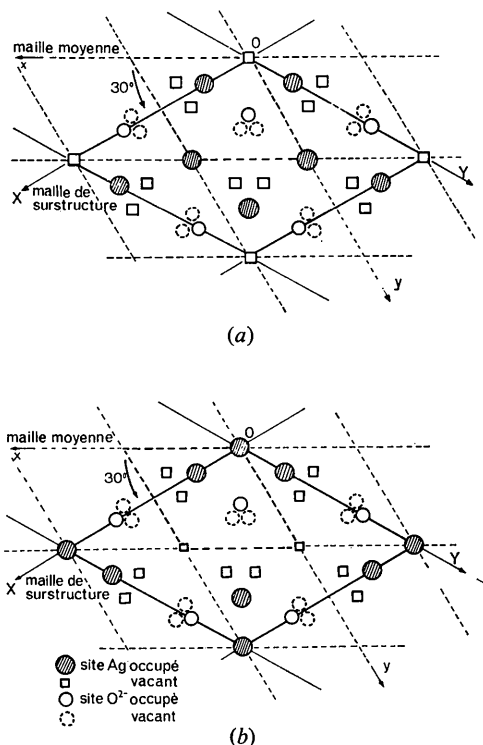


Fig. 9. Modèles proposés pour la surstructure observée dans β_{Ag} à 77°K. La nouvelle maille hexagonale pour paramètre $A = a/3 = 9,68$ Å (a paramètre de l'alumine β). (a) dans le cas où on associe à un site Ag(1) occupé, un site Ag(2) le plus proche vacant. (b) dans le cas où on associe à un site Ag(1) occupé, un site Ag(2) le plus proche également occupé.

et de la complexité bien plus grande des diagrammes obtenus avec l'alumine β au sodium (Fig. 10).

Ce qu'il convient de retenir pour l'ensemble de ces composés et, en raison de l'analogie de leurs propriétés physiques (en particulier leur conductivité ionique), c'est l'existence à basse température de microdomaines où les cations conducteurs sont organisés périodiquement comme dans un solide cristallin, et à haute température d'une structure quasi-liquide de ces mêmes cations.

La différence essentielle de l'alumine β par rapport à d'autres super-conducteurs ioniques comme AgI (Tuband & Lorentz, 1914) ou RbAg₄I₅ (Owens & Argue, 1967) dans lesquels on observe respectivement à 145°C et à -155°C une transition discontinue de type ordre-désordre avec un saut important de la conductivité ionique, réside d'une part dans le fait que l'ordre des cations ne semble pas parvenir à s'étendre à grande distance et, d'autre part, dans l'évolution progressive, lorsque la température croît, d'une structure périodique vers une structure quasi-liquide, variation continue que l'on retrouve dans la conductivité ionique. La distance importante qui sépare les plans intercalaires dans l'alumine β et qui confère le caractère bidimensionnel à la conductivité ionique et à l'organisation des cations conducteurs n'est peut-être pas étrangère à cette différence de comportement en fonction de la température.

Nous tenons à exprimer notre gratitude à Messieurs les Professeurs A. Guinier et R. Collongues qui ont provoqué les discussions qui sont à l'origine de ce travail.

Références

- BEEVERS, C. A. & ROOS, M. A. S. (1937). *Z. Kristallogr.* **97**, 59-66.
- BRAGG, W. L., GOTTFRIED, C. & WEST, J. (1931). *Z. Kristallogr.* **77**, 255-274.
- COMÈS, R., LAMBERT, M., LAUNOIS, H. & ZELLER, H. R. (1973). *Phys. Rev.* **B8**, 571-575.
- DZIECIUCH, M. A. & WEBER, N. (1967). *Fr. Pat. assigned to FORD MOTOR C° 1*, 491-673.
- GUINIER, A. (1956). Dans *Théories et Techniques de la Radiocristallographie*. Paris: Dunod.
- LE CARS, Y., THERY, J. & COLLONGUES, R. (1972). *Rev. Int. Hautes Temp. Réfract.* **9**, 153-160.
- OWENS, B. B. & ARGUE, G. R. (1967). *Science*, **157**, 308-309.
- PETERS, C. R., BETTMAN, M., MOORE, J. W. & GLICK, M. D. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 1826-1834.
- RICE, M. J. & ROTH, W. L. (1972). *J. Solid State Chem.* **4**, 294-310.
- ROTH, W. L. (1972). *J. Solid State Chem.* **4**, 60-75.
- TUBAND, C. & LORENTZ, E. (1914). *Z. Phys. Chem. Leipzig*, **87**, 513; cités par Rice & Roth (1972).
- WHITTINGHAM, M. S. & HUGGINS, R. A. (1971a). *J. Chem. Phys.* **54**, 414.
- WHITTINGHAM, M. S. & HUGGINS, R. A. (1971b). *J. Electrochem. Soc.* **1**, 118.
- YU YAO, Y. F. & KUMMER, J. T. (1967). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **29**, 2455-2475.