

Synthese et etude de nouveaux arseniates $(M^I)_3(N^{III})_2(AsO_4)_3$ et de solutions solides $(M^I)_3(N^{III})_2(AsO_4)_x(PO_4)_{3-x}$ ($M = Li, Na$; $N = Fe, Sc, In, Cr$)

JEAN-MARC WINAND,¹ ANDRÉ RULMONT, ET PIERRE TARTE

*Université de Liège, institut de Chimie, Bat. B 06,
B-4000 par Liège 1, Belgique*

Received October 18, 1989; in revised form March 5, 1990

New compounds $(M^I)_3(N^{III})_2(AsO_4)_3$ ($M = Li, Na$; $N = Cr, Fe, In, Sc$) have been studied by X-ray powder diffraction, infrared and Raman spectroscopies, and ionic conductivity measurements. The powder diagram of $Na_3In_2(AsO_4)_3$ has not been indexed. $Li_3Cr_2(AsO_4)_3$ has a garnet structure, in which Li^+ ions are eightfold coordinated. $Na_3Sc_2(AsO_4)_3$ is structurally related to $\gamma-Na_3Sc_2(PO_4)_3$ (hexagonal Nasicon-like structure) whereas the three compounds $Li_3(Fe, In, Sc)_2(AsO_4)_3$ are structurally related to monoclinic $Fe_2(SO_4)_3$. These two structures are related, but sufficiently different to prohibit solid-solutions. $Li_3(Fe, In, Sc)_2(AsO_4)_3$ and $Na_3Sc_2(AsO_4)_3$ form continuous solid-solutions with the corresponding phosphates. In the $Li_3(Fe, In, Sc)_2(AsO_4)_x(PO_4)_{3-x}$ solid-solutions, the ionic conductivity reaches a maximum near $x = 1$ or 2 ; so, the conductivities of $Li_3Sc_2(AsO_4)(PO_4)_2$ and $Li_3Fe_2(AsO_4)_2(PO_4)$ are equal to $5.10^{-2} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ at 600 K, which is an excellent value for Li^+ conductors. No simple relationship can be established between ionic conductivity and chemical formula or cell parameters. © 1990 Academic Press, Inc.

Introduction

Depuis la découverte par Hong et collègues (1, 2) des propriétés de conduction ionique du Nasicon $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$, de nombreux travaux ont été consacrés à des composés isotypes, comme les phosphates $Na_3(N^{III})_2(PO_4)_3$ ($N = Cr, Fe, Sc, In$) (3-30).

Les phosphates $Li_3(N^{III})_2(PO_4)_3$ ($N = Cr, Fe, Sc, In$), qui sont également de bons conducteurs ioniques de structure apparentée, ont aussi fait l'objet de plusieurs travaux (4, 15, 31-38).

Les études sur les arseniates $(M^I)_3(N^{III})_2(AsO_4)_3$, nettement moins nombreuses (38-41), concernent les cas où $M = Na$ et $N = Cr, Fe, Al, Ga$. Elles montrent que les composés $Na_3(Cr, Fe)_2(AsO_4)_3$ existent sous deux formes polymorphes; la phase basse température est de structure grenat, non conductrice. La phase haute température, de conductivité ionique moyenne, cristallise dans le même groupe spatial $R\bar{3}c$ que les composés de type Nasicon, mais une étude structurale récente (41) a établi que sa structure ne présente pas de rapport avec celle de ces derniers.

Les composés $Na_3(Al \text{ ou } Ga)_2(AsO_4)_3$ sont isotypes de la phase haute température.

¹ To whom correspondence should be addressed.

Les composés de lithium peuvent être obtenus à partir de la phase haute température des composés de sodium, par échange d'ions en présence d'un excès de LiNO_3 fondu; l'échange n'altère pas la structure (38, 40).

Notre but était de compléter ces travaux en étudiant les arsénates où $N = \text{In, Sc, Y, Yb, Rh}$ et ceux où $M = \text{Li}$, ces derniers étant obtenus par voie sèche et non par échange d'ions. Nous avons également tenté, notamment par l'étude de solutions solides, de mettre en évidence des isotopies entre arsénates et phosphates.

Methodes experimentales

Tous les composés ont été synthétisés par réaction à l'état solide; les réactifs (Li_2CO_3 , NaHCO_3 , $(M^{\text{III}})_2\text{O}_3$, NaRhO_2 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{AsO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$), pesés en quantités stoechiométriques, sont mélangés, finement broyés dans un mortier en agate, placés dans des creusets de platine et très progressivement chauffés jusqu'à une température comprise entre 750 et 900°C pour les arsénates, entre 900 et 1150°C pour les phosphates. Cette température est maintenue pendant deux ou trois jours, jusqu'à ce que plus aucune évolution ne soit détectée par diffraction X . Les produits subissent plusieurs nouveaux broyages durant le traitement thermique. Nous avons vérifié que les pertes de poids durant les synthèses correspondaient bien aux valeurs calculées.

Les substances obtenues sont alors examinées par diffraction X et spectroscopie vibrationnelle (infrarouge et Raman); nos

équipements sont classiques et ont déjà été décrits (30).

La conductivité ionique est mesurée, sur des pastilles de poudre frittées et recouvertes d'électrodes d'argent, par la méthode des impédances complexes au moyen d'un impédancemètre Hewlett-Packard 4192 A; nous avons discuté en détail récemment le principe et la fiabilité de cette méthode (42).

Les diagrammes X de poudre ont été indexés grâce aux programmes INDX, DICVOL, VISSER et TMO (43-46). Les mailles obtenues ont ensuite été affinées par une méthode de moindres carrés.

Nous ne considérons une maille comme une solution acceptable que si elle satisfait aux critères que nous avons définis dans un travail précédent (47).

Resultats et discussion

Le tableau I présente brièvement les différents composés $(M^{\text{I}})_3(N^{\text{III}})_2(\text{P, AsO}_4)_3$ étudiés dans ce travail et dans la littérature.

Remarque préliminaire

Les quatre composés $\text{Li}_3(\text{Cr, Fe, In, Sc})_2(\text{PO}_4)_3$ ont déjà été étudiés dans la littérature et indexés dans le système monoclinique primitif. Toutefois, la comparaison des paramètres de maille calculés par des auteurs différents est rendue quelque peu délicate par le fait que, dans ce système, il est possible de définir pour un même réseau cristallin plusieurs mailles monocliniques de volume identique (48).

Ainsi, le composé $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ a été indexé de trois manières différentes:

—d'Yvoire et collègues (12, 15): $a = 8,568$
 —Kondratyuk *et al.* (32): $a = 8,565$
 —ce travail: $a = 8,561$

$b = 8,613$ $c = 14,690$ $\beta = 125,16$
 $b = 12,005$ $c = 8,612$ $\gamma = 90,51$
 $b = 8,602$ $c = 12,009$ $\beta = 90,51$

Ces trois mailles correspondent au même réseau cristallin; on peut passer de l'une à l'autre au moyen de transformations matri-

cielles données dans les tables de cristallographie (48).

Le symbole du groupe spatial dépend

TABLE I
TYPES DE MAILLES CRISTALLINES RENCONTRÉES DANS LES COMPOSÉS
(Li, Na)₃(Al, Ga, Cr, Fe, Sc, In)₂(P, AsO₄)₃

Formule	Maille	Formule	Maille	Formule	Maille
Li ₃ Al ₂ (PO ₄) ₃	X	Li ₃ Cr ₂ (PO ₄) ₃	MF → ?	Li ₃ Sc ₂ (PO ₄) ₃	MF → ?
Li ₃ Al ₂ (AsO ₄) ₃	X	Li ₃ Cr ₂ (AsO ₄) ₃	G	Li ₃ Sc ₂ (AsO ₄) ₃	MF
Na ₃ Al ₂ (PO ₄) ₃	X	Na ₃ Cr ₂ (PO ₄) ₃	MN → RN	Na ₃ Sc ₂ (PO ₄) ₃	MN → RN
Na ₃ Al ₂ (AsO ₄) ₃	RC	Na ₃ Cr ₂ (AsO ₄) ₃	G → RC	Na ₃ Sc ₂ (AsO ₄) ₃	RN
Li ₃ Ga ₂ (PO ₄) ₃	X	Li ₃ Fe ₂ (PO ₄) ₃	MF → OF	Li ₃ In ₂ (PO ₄) ₃	MF → ?
Li ₃ Ga ₂ (AsO ₄) ₃	X	Li ₃ Fe ₂ (AsO ₄) ₃	MF	Li ₃ In ₂ (AsO ₄) ₃	MF
Na ₃ Ga ₂ (PO ₄) ₃	X	Na ₃ Fe ₂ (PO ₄) ₃	MN → RN	Na ₃ In ₂ (PO ₄) ₃	RN
Na ₃ Ga ₂ (AsO ₄) ₃	RC	Na ₃ Fe ₂ (AsO ₄) ₃	G → RC	Na ₃ In ₂ (AsO ₄) ₃	??

Note. G, grenat; RN, rhomboédrique de type Nasicon; RC, rhomboédrique de type Na₃Cr₂(AsO₄)₃; MN, monoclinique de type Nasicon; MF, monoclinique de type Fe₂(SO₄)₃; OF, orthorhombique de type Fe₂(SO₄)₃; X, composé n'ayant pu être synthétisé par voie sèche; ?, phase haute température n'ayant pas été étudiée, sans doute OF; ??, non indexé; →: transition de phase.

parfois de la maille choisie; ainsi, dans le cas de Na₃Sc₂(PO₄)₃, la réduction de la maille monoclinique C en maille monoclinique I le fait passer de $C2c$ à $I2/a$.

Nous avons choisi d'adopter systématiquement la maille réduite, d'axe unique b et dont l'angle β est supérieur à 90°.

Substances Li₃(Al ou Ga)₂(AsO₄)₃ et Na₃(Y ou Yb ou Rh)₂(AsO₄)₃

Aucune de ces cinq compositions ne semble pouvoir être synthétisée par voie sèche; en ce qui concerne le composé de rhodium, la perte de masse est beaucoup plus élevée que la valeur prévue, indiquant une volatilisation importante d'As₂O₅. Pour les quatre autres substances, la diffraction X montre que nous obtenons un mélange constitué de M^{III}AsO₄ et d'une (ou de plusieurs) phase non identifiée.

Composé Na₃In₂(AsO₄)₃

Nous pensons qu'il s'agit d'un composé défini, mais probablement de basse symétrie cristalline (monoclinique ou triclinique), si bien que nous avons été incapables de choisir parmi les nombreuses mailles proposées par les programmes d'index-

ation, toutes compatibles avec la masse volumique mesurée (4,42 g · cm⁻³). Son radiogramme X est donné (tableau II). Na₃In₂(AsO₄)₃ forme une solution solide partielle avec le phosphate Na₃In₂(PO₄)₃ (celui-ci adoptant la structure Nasicon (30)).

Na₃In₂(AsO₄)₃ ne possède pas de conductivité ionique appréciable.

TABLEAU II
DIAGRAMME DE POUDRE NON INDEXÉ DE Na₃In₂(AsO₄)₃

d_{obs}	I	d_{obs}	I	d_{obs}	I
6,59	20	2,691	35	2,0292	10
6,02	10	2,678	45	2,0110	10
5,79	45	2,639	10	1,9750	15
4,536	10	2,538	10	1,9199	10
4,214	5	2,526	10	1,9060	5
3,910	15	2,4198	5	1,8998	10
3,687	45	2,3539	5	1,8592	25
3,282	40	2,3003	10	1,8388	5
3,129	15	2,2708	25	1,7615	20
3,031	40	2,2168	10	1,7473	15
2,911	40	2,1917	10	1,7367	20
2,883	75	2,1827	15	1,7097	15
2,860	100	2,1684	15	1,6901	20
2,821	25	2,0807	20	1,6158	15
2,744	35	2,0426	20		

TABLEAU III
DIAGRAMME DE POUDRE DE $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_3$

hkl	d_{obs}	d_{calc}	l	hkl	d_{obs}	d_{calc}	l
2 1 1	4,876	4,872	80	4 4 4	1,7224	1,7223	10
2 2 0	4,222	4,219	5	6 4 0	1,6550	1,6548	40
3 2 1	3,190	3,189	95	6 3 3	1,6236	1,6238	20
4 0 0	2,985	2,983	70	7 2 1			
4 2 0	2,669	2,668	100	5 5 2	1,5946	1,5946	65
3 3 2	2,544	2,544	75	6 4 2			
4 2 2	2,4367	2,4358	60	6 5 1	1,5157	1,5155	20
4 3 1	2,3383	2,3402	15	7 3 2			
5 1 0			8 0 0	1,4917	1,4918	15	
6 3 1	1,7591	1,7594	25				

Composé $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_3$

La diffraction X montre que ce composé est isotype de $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_3$ phase basse température (structure grenat) (tableau III; Réf. (39, 40)).

La formule chimique implique que les ions Li^+ occupent les sites de coordinence 8, ce qui est peu fréquent, surtout pour un composé obtenu à la pression atmosphérique. Une étude portant sur des vanadates de structure grenat contenant du lithium (49) a montré que le lithium pouvait, à pression atmosphérique, occuper un tiers des positions dodécaédriques; par contre, à notre connaissance, aucun grenat dont tous les sites de coordinence 8 sont occupés par des ions Li^+ n'avait été mentionné jusqu'à présent.

Les deux composés $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_3$ et $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_3$ forment une solution solide continue $\text{Na}_{3-x}\text{Li}_x\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_3$; les valeurs de l'axe a sont les suivantes: 12,144(1) Å pour $x = 0$, 12,071(1) Å pour $x = 1$, 12,016(1) Å pour $x = 2$ et 11,934(1) Å pour $x = 3$; nous constatons donc que le remplacement de Na^+ par Li^+ provoque une contraction significative de la maille cristalline.

Contrairement à $\text{Na}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_3$, $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_3$ ne semble pas posséder de phase haute température; aucune transition n'a été mise en évidence par A.T.D. (du moins jusqu'à 1000°C, température maximale permise par notre équipement). De plus, quel-

ques essais de chauffage bref à 1200°C suivi d'une trempe à l'air n'ont pas modifié le radiogramme X de la phase grenat.

Signalons que $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_3$ et $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ ne forment pas de solution solide d'étendue appréciable, ce qui n'est pas surprenant puisque les phosphates n'adoptent jamais la structure grenat.

Composé $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{AsO}_4)_3$ et solution solide $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{AsO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$

Alors que le phosphate $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ (tout comme les composés analogues de fer et de chrome) cristallise dans le système monoclinique (groupe spatial $I2/a$, structure dérivée de celle des Nasicons) (3-5, 7, 9-15, 21-25, 27), le diffractogramme X de l'arséniate $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{AsO}_4)_3$ s'indexe de manière tout à fait satisfaisante au moyen d'une maille hexagonale similaire à celle des Nasicons (tableaux IV et V). C'est donc le seul arséniate $\text{Na}_3(\text{N}^{\text{III}})_2(\text{AsO}_4)_3$ appartenant à ce type structural.

Cette indexation hexagonale s'applique également à la plupart des membres (0,25 ≤ x ≤ 3) de la solution solide $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{AsO}_4)_x$.

TABLEAU IV
DIAGRAMME DE POUDRE INDEXÉ DE $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{AsO}_4)_3$

hkl	d_{obs}	d_{calc}	l
0 1 2	6,54	6,53	5
1 0 4	4,605	4,602	5
1 1 3	3,943	3,943	100
0 0 6	3,744	3,742	25
0 2 4	3,269	3,267	15
2 1 1	3,009	3,010	30
1 1 6	2,913	2,913	70
3 0 0	2,678	2,679	50
1 2 5	2,517	2,516	3
2 2 0	2,3192	2,3198	5
1 1 9	2,1966	2,1973	20
3 0 6	2,1781	2,1782	15
1 2 8	2,0607	2,0613	10
3 1 5	1,9966	1,9964	5
2 2 6	1,9716	1,9717	35
0 0 12	1,8711	1,8711	15

TABLEAU V
PARAMÈTRES DE MAILLE DES SUBSTANCES DE
FORMULE $(M^I)_3(N^{III})_2(AsO_4)_x(PO_4)_{3-x}$

x	M^I	N^{III}	a	b	c	β	Groupe spatial possible
0,0	Na	Sc	9,066	8,922	12,8403	92,554 ^a	$I2/a$
0,25	Na	Sc	8,939(1)		22,279(5)		$R\bar{3}c$
0,5	Na	Sc	8,965(1)		22,311(6)		$R\bar{3}c$
1,0	Na	Sc	9,025(1)		22,404(3)		$R\bar{3}c$
1,5	Na	Sc	9,068(2)		22,420(4)		$R\bar{3}c$
2,0	Na	Sc	9,139(1)		22,443(4)		$R\bar{3}c$
3,0	Na	Sc	9,279(1)		22,453(4)		$R\bar{3}c$
0,0	Li	Fe	8,561(4)	8,602(3)	12,009(4)	90,51(5)	$P2_1/n$
1,0	Li	Fe	8,627(8)	8,676(6)	12,136(9)	90,59(8)	$P2_1/n$
2,0	Li	Fe	8,718(8)	8,774(4)	12,276(6)	90,80(3)	$P2_1/n$
3,0	Li	Fe	8,613(2)	8,924(2)	12,217(3)	90,70(3)	$P2_1/n$
0,0	Li	Sc	8,853(2)	8,795(3)	12,272(3)	90	$P2_1/n$
1,0	Li	Sc	8,914(6)	8,900(4)	12,462(6)	90	$P2_1/n$
2,0	Li	Sc	9,030(4)	9,006(3)	12,596(5)	90	$P2_1/n$
3,0	Li	Sc	9,135(2)	9,092(3)	12,689(3)	90	$P2_1/n$
0,0	Li	In	8,575(3)	8,871(4)	12,258(3)	90,11(10)	$P2_1/n$
1,0	Li	In	8,649(5)	8,974(4)	12,316(9)	90,02(10)	$P2_1/n$
2,0	Li	In	8,721(6)	9,087(4)	12,410(6)	90,21(9)	$P2_1/n$
3,0	Li	In	8,797(2)	9,194(2)	12,517(3)	90,32(3)	$P2_1/n$

^a D'après référence (14) (après réduction de la maille).

$(PO_4)_{3-x}$ (tableau V); bien que l'on note un léger élargissement des pics de diffraction X pour la composition $x = 0,25$, la déformation monoclinique n'apparaît nettement que pour $x = 0$ (phosphate pur).

Des transformations de ce type (monoclinique \leftrightarrow hexagonal) sont fréquemment rencontrées dans les composés de structure Nasicon; ainsi, dans le cas très étudié des phosphates $Na_3(Cr, Fe, Sc)_2(PO_4)_3$, elles peuvent se produire soit sous l'influence de la température, soit sous celle de diverses substitutions chimiques (3, 5, 7-20, 22-24, 27, 28, 30).

La conductivité de la solution solide $Na_3Sc_2(AsO_4)_x(PO_4)_{3-x}$ (tableau VI; figure 1) augmente régulièrement quand x diminue tandis que les paramètres de maille suivent une évolution inverse. Ceci peut paraître surprenant car des paramètres de maille plus élevés pourraient laisser présager l'existence de goulots d'étranglement plus larges, donc une migration plus facile.

Nous avons déjà eu l'occasion de discuter un phénomène semblable dans le cas des solutions solides $Na_{1+x}(N^{III})_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ (30) et dans celui des composés définis $M^I(N^{IV})_2(PO_4)_3$ (50).

La discontinuité observée pour $x = 0$ est due à la transition de phase bien connue $\alpha \rightarrow \beta$ - $Na_3Sc_2(PO_4)_3$ (7, 8, 13, 14, 18, 23, 24, 30) tandis que la transition $\beta \rightarrow \gamma$ n'est pas décelée de manière significative (30).

Arséniates $Li_3(N^{III})_2(AsO_4)_3$ ($N = Fe, In, Sc$) et solutions solides $Li_3(N^{III})_2(AsO_4)_x(PO_4)_{3-x}$

Les trois arséniates $Li_3(N^{III})_2(AsO_4)_3$ ($N = Fe, In, Sc$) (nouveaux composés) et les phosphates correspondant déjà connus (4, 15, 31-38) sont manifestement isotypes et forment des séries continues de solutions solides (tableaux V, VII et VIII). Leurs diffractogrammes de poudre s'indexent au moyen de mailles orthorhombiques ou monocliniques pseudo-orthorhombiques ($Z = 4$); masses volumiques observées et

TABLEAU VI
CONDUCTIVITÉ DES SUBSTANCES DE FORMULE
 $(M^I)_3(N^{III})_2(AsO_4)_x(PO_4)_{3-x}(\Omega^{-1} cm^{-1})$

x	M^I	N^{III}	σ_{400K}	σ_{600K}	E_a (kJ/mole)
0,0	Na	Sc	$2,6 \cdot 10^{-3}$	$(5,1 \cdot 10^{-2})$	49 (b.T) 34 (h.T)
0,5	Na	Sc	$4,1 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{-2}$	41,5
1,5	Na	Sc	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	47
3,0	Na	Sc	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$1,7 \cdot 10^{-3}$	45,5
0,0	Li	Fe	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	99 (b.T) 43,5 (h.T)
1,0	Li	Fe	$2,0 \cdot 10^{-4}$	$3,0 \cdot 10^{-2}$	54
2,0	Li	Fe	$6,8 \cdot 10^{-4}$	$(4,4 \cdot 10^{-2})$	46
3,0	Li	Fe	$8,0 \cdot 10^{-6}$	$7,6 \cdot 10^{-3}$	75 (b.T) 55 (h.T)
0,0	Li	Sc	$2,1 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	84 (b.T) 50 (h.T)
0,5	Li	Sc	$4,8 \cdot 10^{-6}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	76 (b.T) 48,5 (h.T)
1,0	Li	Sc	$8,1 \cdot 10^{-4}$	$(5,0 \cdot 10^{-2})$	46,5
1,5	Li	Sc	$1,9 \cdot 10^{-4}$	$2,1 \cdot 10^{-2}$	50,5
2,0	Li	Sc	$7,5 \cdot 10^{-5}$	$7,7 \cdot 10^{-3}$	50,5
2,5	Li	Sc	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$7,9 \cdot 10^{-3}$	84,5 (b.T) 47,5 (h.T)
3,0	Li	Sc	$1,8 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	94
0,0	Li	In	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	86 (b.T) 45 (h.T)
1,0	Li	In	$8,0 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-2}$	62 (b.T) 38 (h.T)
2,0	Li	In	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$	75 (b.T) 39 (h.T)
3,0	Li	In	$3,0 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	87

Note. (): valeurs extrapolées.

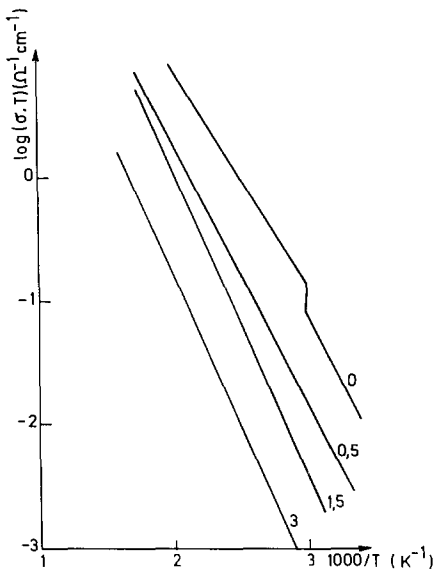


FIG. 1. Conductivité ionique du système $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{AsO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$.

TABLEAU VII

DIAGRAMMES DE POUDRE DE $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$
ET DE $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{AsO}_4)_3$

<i>h k l</i>	$\text{Li}_3\text{In}_2(\text{AsO}_4)_3$			$\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$		
	d_{obs}	d_{calc}	<i>I</i>	d_{obs}	d_{calc}	<i>I</i>
0 0 2	6,25	6,25	5	6,13	6,13	20
-1 1 1	5,68	5,68	15	5,51	5,51	5
0 2 0	4,600	4,597	30	4,438	4,436	20
-1 1 2	4,467	4,468	90	4,350	4,350	100
2 0 0	4,399	4,398	25	4,289	4,287	25
0 2 1	4,318	4,315	20			
2 1 0	3,966	3,968	60	3,860	3,860	10
-1 2 1	3,877	3,877	30			
-1 0 3	3,775	3,778	80	3,686	3,691	35
-1 1 3	3,495	3,494	40	3,405	3,408	15
-1 2 2	3,417	3,418	45	3,316	3,316	10
2 2 0	3,178	3,178	100	3,082	3,083	50
0 0 4	3,129	3,129	45	3,065	3,065	90
-1 2 3	2,920	2,919	20			
3 0 1	2,853	2,852	20	2,782	2,782	5
-1 3 1	2,820	2,821	90			
1 1 4	2,803	2,803	30	2,744	2,743	40
-1 3 2	2,628	2,629	50	2,543	2,544	15
0 2 4	2,587	2,587	45	2,521	2,521	15
-3 1 2	2,556	2,556	65			
3 1 2	2,542	2,546	60	2,486	2,485	50

calculées coïncident aux erreurs de mesure près.

En ce qui concerne la solution solide $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{AsO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$, on remarque que tous les diffractogrammes de poudre peuvent s'indexer avec un angle β égal à 90° (tableau V); seule une étude structurale du phosphate $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$ sur monocristal (32) permet de conclure à une maille monoclinique tandis que nos résultats ne permettent pas de trancher dans le cas de l'arséniate et des solutions solides.

Signalons encore que deux études structurales contradictoires du composé

TABLEAU VIII

DIAGRAMMES DE POUDRE INDEXÉS DE $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_3$
ET DE $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{AsO}_4)_3$

<i>h k l</i>	$\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_3$			$\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{AsO}_4)_3$		
	d_{obs}	d_{calc}	<i>I</i>	d_{obs}	d_{calc}	<i>I</i>
0 0 2	6,12	6,11	5			
-1 1 1	5,55	5,55	20			
1 1 1				5,75	5,75	10
0 2 0	4,463	4,462	5			
-1 1 2	4,368	4,369	10			
1 1 2	4,334	4,331	10	4,528	4,523	10
0 2 1	4,201	4,192	35	4,281	4,280	20
2 1 0	3,882	3,878	95	4,085	4,082	55
-1 2 1	3,771	3,774	45			
1 2 1				3,878	3,876	100
-1 0 3	3,699	3,696	100			
1 0 3	3,662	3,664	85	3,840	3,838	85
0 2 2	3,603	3,603	15	3,704	3,696	15
-1 1 3	3,418	3,417	40			
1 1 3	3,386	3,389	20	3,538	3,536	20
-1 2 2	3,333	3,332	60			
1 2 2	3,317	3,316	65	3,427	3,426	65
2 2 0	3,098	3,098	70	3,222	3,222	20
0 0 4	3,053	3,054	25	3,172	3,172	10
-2 2 1	3,008	3,008	15			
2 2 1				3,124	3,123	15
-1 2 3	2,849	2,848	15			
1 2 3	2,832	2,832	10			
-3 0 1	2,800	2,802	25			
3 0 1	2,786	2,787	25	2,961	2,961	15
2 1 3				2,937	2,937	15
-1 1 4	2,746	2,748	60			
-1 3 2	2,556	2,558	20			

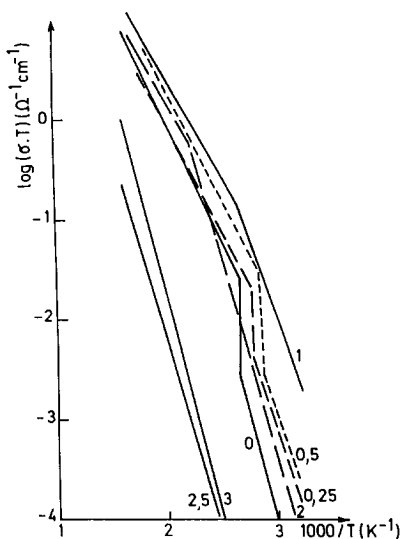


FIG. 2. Conductivité ionique du système $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{AsO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$.

$\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$ ont été publiées; nos résultats sur poudre sont compatibles avec l'une d'elles (35). Par contre, Genkina *et al.* (34) proposent une maille hexagonale (très proche de celles des Nasicon), laquelle n'a pu indexer aucune de nos compositions $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{AsO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$. Il est possible (sinon probable) que la structure observée par Genkina *et al.* résulte d'une modification de la composition chimique du cristal étudié, puisque ces auteurs déclarent qu'il pourrait contenir de faibles quantités du fondant utilisé lors de la synthèse.

La structure des phosphates $\text{Li}_3(\text{Cr, Fe, Sc, In})_2(\text{PO}_4)_3$, de type $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ monoclinique, est apparentée à celle de leurs homologues Nasicon $\text{Na}_3(\text{Cr, Fe, Sc, In})_2(\text{PO}_4)_3$; le squelette rigide des deux structures est formé par le même ensemble $(M^{\text{III}})_2(\text{PO}_4)_3$, la différence résidant dans le mode d'association de ces groupements. Le passage d'une structure à l'autre nécessite la rupture de certaines liaisons chimiques (voir figure 2 dans réf. (31)). Ces différences structurales entraînent une modification des sites occupés par l'ion migrateur monovalent (sites tétraédriques au lieu de sites

octaédriques dans les composés de structure Nasicon).

Il est néanmoins possible, ainsi que l'ont montré d'Yvoire et collègues (12, 15) d'obtenir le composé $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ de structure Nasicon en procédant par échange à partir de $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ en milieu LiNO_3 fondu. En effet, l'échange a lieu à une température suffisamment modérée (300°C) pour conserver le squelette de type Nasicon. Le composé ainsi obtenu subit vers 570°C une transition de phase exothermique le transformant en une phase de type $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ monoclinique identique à celle obtenue par voie sèche. De la même manière, il n'est pas surprenant que le composé $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_3$ que nous avons synthétisé par voie sèche soit différent de celui obtenu par d'Yvoire *et al.* (40) à partir de $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_3$ par la méthode d'échange.

Il est bien connu que les phosphates $\text{Li}_3(N^{\text{III}})_2(\text{PO}_4)_3$ subissent une transition de phase accompagnée d'un brusque accroissement de la conductivité ionique (12, 15, 31, 32, 34). A notre connaissance, une étude structurale de la phase haute température n'a été réalisée que dans le cas de $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$; elle est très similaire à la phase basse température et cristallise dans le système orthorhombique (31). La transition de phase est essentiellement caractérisée par une augmentation du désordre de distribution des cations Li^+ . Cette transition se marque dans nos mesures de conductivité soit par une augmentation brutale de la conductivité, soit (dans le cas du composé de fer) par une simple rupture de pente (Figures 2, 3 et 4). L'introduction d'une faible quantité d'ions AsO_4 en solution solide ($x = 0,25$ ou $0,50$) abaisse la température de transition (figures 2 et 3), mais le phénomène devient indécélable (aussi bien par mesures de conductivité que par analyse thermique différentielle) pour $x = 1$.

Signalons que les ruptures de pente avec diminution de l'énergie d'activation mais sans augmentation brutale de la conduc-

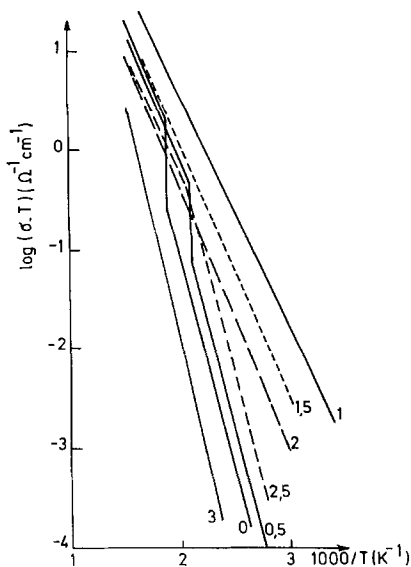


FIG. 3. Conductivité ionique du système $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{AsO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$.

tivité que nous observons pour certaines compositions $x = 1$ ou 2 ne semblent pas dues à transitions de phase (absence de pic à l'A.T.D.), mais plutôt au fait que la résistance aux joints de grains et la résistance interne des grains ne varient pas toujours de la même manière avec la température, effet bien connu dans les mesures de la conductivité ionique sur poudres frittées (42).

L'arséniate $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_3$ présente une particularité; de tous les composés $\text{Li}_3(\text{N}^{\text{III}})_2(\text{AsO}_4)_3$, il est le seul à présenter un saut de conductivité faible, mais reproductible, détecté vers $250\text{--}255^\circ\text{C}$ (figure 4); un tel comportement suggère l'existence d'une transition de phase. Toutefois, celle-ci n'est pas détectée par A.T.D.; elle ne doit donc pas s'accompagner d'une variation enthalpique importante. On remarquera également que, dans le cas des solutions solides $\text{Li}_3(\text{N}^{\text{III}})_2(\text{AsO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$ ($N = \text{Fe}, \text{In}, \text{Sc}$), la conductivité ionique passe par un maximum vers $x = 1$ (pour $N = \text{In}, \text{Sc}$) ou vers $x = 2$ (pour $N = \text{Fe}$); ce phénomène est particulièrement frappant

pour $N = \text{Sc}$ et $N = \text{Fe}$ (tableau VI; figures 3 et 4) où les compositions respectives $x = 1$ et $x = 2$ présentent, à 600 K , une conductivité qui les classe parmi les meilleurs conducteurs connus de l'ion Li^+ .

Ce passage de la conductivité par un optimum en fonction de x ne peut pas être mis en relation avec les variations des paramètres de maille puisque (sauf dans le cas où $N = \text{Fe}$) ceux-ci évoluent de manière régulière. Ceci prouve une fois de plus qu'il est impossible d'établir une corrélation simple entre les paramètres de maille et la conductivité, même dans le cas de substances isomorphes et contenant le même nombre d'ions migrants.

Tentative de synthèse de la solution solide $\text{Na}_{3-x}\text{Li}_x\text{Sc}_2(\text{AsO}_4)_3$

Cette solution solide ne semble pas pouvoir se former. En effet, lorsque nous avons tenté de synthétiser une composition $50\% \text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{AsO}_4)_3\text{--}50\% \text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{AsO}_4)_3$, la diffraction X a montré que nous avons en fait obtenu un mélange de $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{AsO}_4)_3$ et

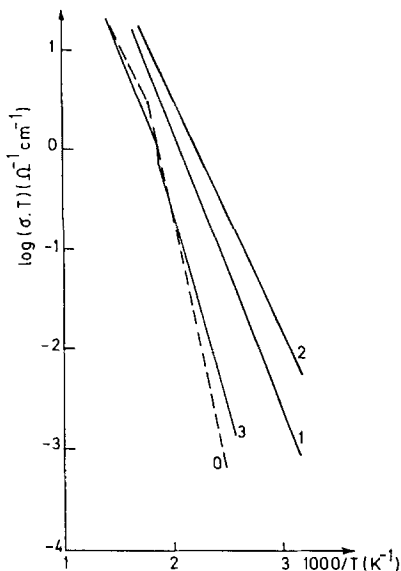


FIG. 4. Conductivité ionique du système $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$.

de $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{AsO}_4)_3$ (les pics de diffraction correspondant à chacun de ces deux composés purs n'ont pas subi de décalage significatif). Dans leur étude des substitutions isomorphes possibles à partir des phosphates $\text{Li}_3(\text{M}^{\text{III}})_2(\text{PO}_4)_3$, Bykov *et al.* (36) ont également constaté l'impossibilité de remplacer des quantités notables de lithium par du sodium. Malgré les différences entre les structures de type Nasicon et celles de type $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ monoclinique, cette absence de solution solide n'était pas prévisible à priori puisque les composés $\text{Li}(\text{Ge}, \text{Ti}, \text{Sn}, \text{Hf})_2(\text{PO}_4)_3$ ont tous été indexés au moyen de mailles de type Nasicon (37, 51–60) et que plusieurs études portant sur les solutions solides $\text{Li}_{1-x}(\text{M}^{\text{III}})_x(\text{Ge}, \text{Ti}, \text{Hf})_2(\text{PO}_4)_3$ ($M = \text{In}, \text{Cr}, \text{Al}, \text{Sc}$) (33, 37, 57–59, 61, 62) ont conclu qu'elles adoptaient cette structure jusque $x \approx 0,4$ ou $0,8$ (suivant les cas). Les données de la littérature sont plus controversées en ce qui concerne le composé $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$; le travail le plus récent (63) conclut que, suivant la température de syn-

thèse, il adopte soit la structure de type Nasicon, soit celle de type $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ monoclinique.

Tout ceci montre qu'une quantité notable d'ions Li^+ peut s'insérer dans la structure Nasicon; en conséquence, on aurait pu s'attendre à obtenir une solution solide $\text{Na}_{3-x}\text{Li}_x\text{Sc}_2(\text{AsO}_4)_3$ au moins jusque $x = 1$.

On peut remarquer que la structure $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ monoclinique, si fréquente parmi les composés $\text{Li}_3(\text{N}^{\text{III}})_2(\text{P}, \text{AsO}_4)_3$ (excepté, inexplicablement, $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{AsO}_4)_3$) n'est adoptée par aucun des composés de sodium correspondant. Ceci est probablement dû au fait que, dans cette structure, l'ion monovalent occupe des sites tétraédriques déformés (31, 32, 34, 35, 37); en effet, cette coordinence est très peu fréquente dans le cas de Na^+ .

Spectres vibrationnels des composés $\text{Li}_3(\text{N}^{\text{III}})_2(\text{P}, \text{AsO}_4)_3$

Nous avons montré précédemment (29) que le phénomène d'ordre—désordre caractéristique de la transition $\alpha \rightarrow \beta$ - $\text{Na}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ se manifeste dans les spectres vibrationnels par un élargissement important des bandes; toutefois, ce phénomène affecte uniquement les bandes correspondant aux vibrations d'élongation des groupements PO_4 , celles correspondant aux vibrations de déformation étant peu modifiées.

Au contraire, dans les composés de lithium étudiés ici, les transitions de phase affectent la *totalité* des spectres (figures 5 et 6). Une étude spectroscopique que nous avons réalisée sur les deux composés isotopiques $^7\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{AsO}_4)_3$ et $^6\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{AsO}_4)_3$ permet de mieux comprendre cette différence de comportement.

Nous constatons que, tout à fait normalement, le domaine correspondant aux vibrations d'élongation des AsO_4 (entre 800 et 1050 cm^{-1}) n'est pas affecté par la substitution $^7\text{Li} \rightarrow ^6\text{Li}$. Le comportement des bandes situées entre 300 et 600 cm^{-1} est par

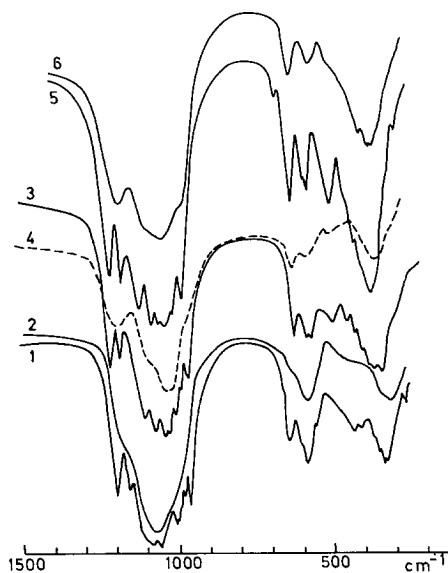


FIG. 5. Spectres infrarouge de: (1) $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$, 300 K; (2) $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$, 410 K; (3) $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, 300 K; (4) $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, 550 K; (5) $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$, 300 K; (6) $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$, 570 K.

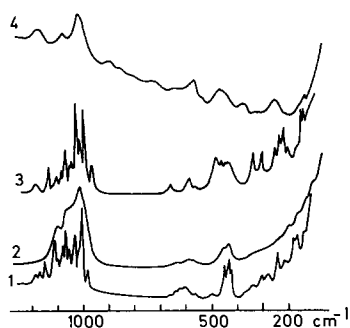


FIG. 6. Spectres Raman de: (1) $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$, 300 K; (2) $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{PO}_4)_3$, 570 K; (3) $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$, 300 K; (4) $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{PO}_4)_3$, 420 K.

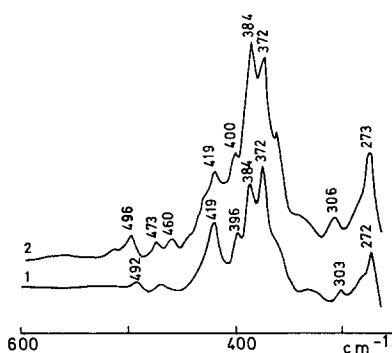


FIG. 8. Spectres Raman de: (1) ${}^7\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{AsO}_4)_3$; (2) ${}^6\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{AsO}_4)_3$.

contre plus complexe (figures 7 et 8). Certaines d'entre elles ne montrent qu'un décalage de fréquence nul ou très faible (environ 3 cm^{-1}) lors de la substitution isotopique ${}^7\text{Li} \rightarrow {}^6\text{Li}$; elles sont donc essentiellement dues à des vibrations de déformation des anions AsO_4 et/ou à des translations de l'ion Sc^{3+} , avec éventuellement une certaine contribution des translations de l'ion Li^+ . Par contre, la bande bien isolée observée à 544 cm^{-1} dans le spectre IR de ${}^7\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{AsO}_4)_3$ est détectée à 574 cm^{-1} dans celui

de ${}^6\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{AsO}_4)_3$. L'importance de ce décalage isotopique indique qu'il s'agit essentiellement d'une translation de Li^+ . Quant au domaine de fréquence, il est caractéristique d'un entourage tétraédrique de l'ion lithium (64); cette dernière conclusion est en accord avec les études structurales réalisées sur les phosphates isotypes $\text{Li}_3(\text{N}^{\text{III}})_2(\text{PO}_4)_3$ (31, 32, 34, 35, 37).

Les translations du lithium, seules ou associées à d'autres mouvements, contribuent donc à la région du spectre contenant

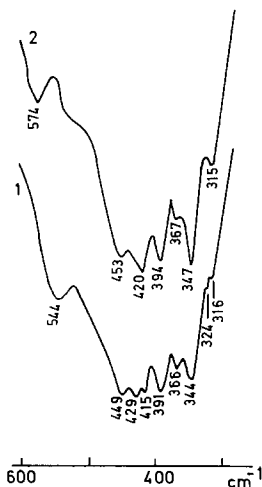


FIG. 7. Spectres infrarouge de: (1) ${}^7\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{AsO}_4)_3$; (2) ${}^6\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{AsO}_4)_3$.

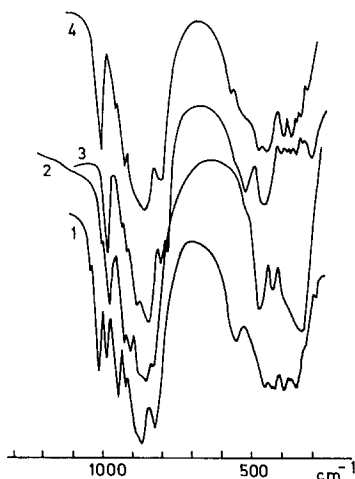


FIG. 9. Spectres infrarouge de: (1) $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{AsO}_4)_3$; (2) $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{AsO}_4)_3$; (3) $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{AsO}_4)_3$; (4) $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)_3$.

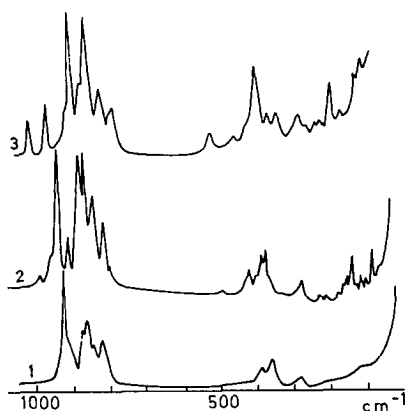


FIG. 10. Spectres Raman de: (1) $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{AsO}_4)_3$; (2) $\text{Li}_3\text{Sc}_2(\text{AsO}_4)_3$; (3) $\text{Li}_3\text{In}_2(\text{AsO}_4)_3$.

les vibrations de déformation des anions PO_4 et les translations de l'ion trivalent. Il est en conséquence normal que le spectre soit fortement perturbé lors d'une transformation polymorphe caractérisée par un désordre de distribution des ions Li^+ . Une telle situation n'existe pas pour les composés de Na ou de Li à entourage octaédrique, comme les phosphates Nasicon $\text{Li}(\text{M}^{\text{IV}})_2(\text{PO}_4)_3$: dans ce cas, en effet, les fréquences de translations des cations monovalents sont généralement inférieures à 350 cm^{-1} (65).

Si l'on compare les spectres vibrationnels de $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{AsO}_4)_3$ avec ceux des composés $\text{Li}_3(\text{Fe, In, Sc})_2(\text{AsO}_4)_3$ (figures 9 et 10), on constate une certaine analogie dans le domaine correspondant aux vibrations d'élongation des arsénates, ce qui n'est pas surprenant puisque les squelettes des deux structures sont bâtis avec les mêmes groupements de base. Toujours dans ce domaine, les composés de lithium possèdent plus de modes visibles, ce qui peut être attribué à la fois au doublement du nombre de molécules dans la maille primitive et à l'abaissement de symétrie de celle-ci.

Les différences sont nettement plus prononcées dans le domaine de fréquences situé en-dessous de 600 cm^{-1} , en raison de la

présence de modes de translation des ions Li^+ .

Remerciements

Les auteurs remercient les professeurs R. Evrard et J. Depireux (Institut de Physique, Liège) de leur aimable collaboration. L'impédancemètre équipant ce laboratoire a été acquis grâce à un subside du Fonds National de la Recherche Scientifique. Ils remercient également le professeur F. d'Yvoire (université Paris-Sud) qui leur a fourni d'utiles d'informations structurales.

References

1. H. Y.-P. HONG, *Mater. Res. Bull.* **11**, 173 (1976).
2. J. B. GOODENOUGH, H. Y.-P. HONG ET J. A. KAFALAS, *Mater. Res. Bull.* **11**, 203 (1976).
3. M. PINTARD-SCRÉPEL, F. D'YVOIRE, ET F. RÉMY, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C* **286**, 381 (1978).
4. C. DELMAS, R. OLAZCUAGA, F. CHERKAOUI, R. BROCHU, ET G. LE FLEM, *C.R. Acad. Sci. Paris Sér. C* **287**, 169 (1978).
5. F. D'YVOIRE, M. PINTARD-SCRÉPEL, ET E. BRETEY, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. C* **290**, 185 (1980).
6. C. J. DELBECQ, S. A. MARSHALL, ET S. SUSMAN, *Phys. Status Solidi B* **106**, 731 (1981).
7. D. TRAN-QUI, J. J. CAPPONI, M. GONDRAND, ET J. C. JOUBERT, *Solid State Ionics* **5**, 305 (1981).
8. L. BOEHM, C. J. DELBECQ, E. HUTCHINSON, AND S. SUSMAN, *Solid State Ionics* **5**, 311 (1981).
9. C. DELMAS, J. C. VIALA, R. OLAZCUAGA, G. LE FLEM, P. HAGENMULLER, F. CHERKAOUI, ET R. BROCHU, *Mater. Res. Bull.* **16**, 83 (1981).
10. C. DELMAS, R. OLAZCUAGA, G. LE FLEM, P. HAGENMULLER, F. CHERKAOUI, ET R. BROCHU, *Mater. Res. Bull.* **16**, 285 (1981).
11. C. DELMAS, J. C. VIALA, R. OLAZCUAGA, G. LE FLEM, P. HAGENMULLER, F. CHERKAOUI, ET R. BROCHU, *Solid State Ionics* **3/4**, 209 (1981).
12. M. PINTARD-SCRÉPEL, F. D'YVOIRE, ET E. BRETEY, *Stud. Inorg. Chem.* **3**, 215 (1982).
13. M. DE LA ROCHÈRE, D'YVOIRE, G. COLLIN, R. COMÈS, ET J. P. BOILOT, *Solid State Ionics* **9/10**, 825 (1983).
14. S. SUSMAN, C. J. DELBECQ, T. O. BRUN, ET E. PRINCE, *Solid State Ionics*, **9/10**, 839 (1983).
15. F. D'YVOIRE, M. PINTARD-SCRÉPEL, E. BRETEY, ET M. DE LA ROCHÈRE, *Solid State Ionics* **9/10**, 851 (1983).
16. M. BARJ, H. PERTHUIS, ET PH. COLOMBAN, *Solid State Ionics* **9/10**, 845 (1983).

17. M. BARJ, H. PERTHUIS, ET PH. COLOMBAN, *Solid State Ionics* **11**, 157 (1983).
18. S. YU STEFANOVICH, V. B. KALININ, ET A. NOGAI, *Ferroelectrics* **55**, 325 (1984).
19. F. D'YVOIRE, M. DE LA ROCHÈRE, G. COLLIN, E. BRETEY, ET M. PINTARD-SCRÉPEL, *Journ. Etat Solide, Bordeaux* (1984).
20. PH. COLOMBAN, "XVII European Congress on Molecular Spectroscopy, Madrid, 1985."
21. I. SOTOFTÉ AND DE-CHUN FU, *Solid State Ionics* **26**, 307 (1988).
22. A. NOGAI, V. B. KALININ, S. YU STEFANOVICH, ET V. V. GAGULIN, *Zh. Neorg. Khim.* **33**, 747 (1988).
23. A. NOGAI, V. B. KALININ, S. YU STEFANOVICH, ET YU. N. VENEVTSEV, *Zh. Neorg. Khim.* **30**, 2939 (1985).
24. A. NOGAI, V. B. KALININ, S. YU STEFANOVICH, R. R. SHIFRINA, ET YU. N. VENEVTSEV, *Zh. Neorg. Khim.* **31**, 181 (1986).
25. R. PERRET, *J. Less-Common Met.* **144**, 195 (1988).
26. M. BARJ, K. CHHOR, L. ABELLO, C. POMMIER, ET C. DELMAS, *Solid State Ionics*, **28-30**, 432 (1988).
27. G. COLLIN, R. COMES, J. P. BOILOT, ET PH. COLOMBAN, *Solid State Ionics* **28-30**, 437 (1988).
28. I. S. LYUBUTIN, O. K. MELNIKOV, S. E. SIGARYOV, ET V. G. TERZIEV, *Solid State Ionics* **31**, 197 (1988).
29. P. TARTE, J. M. WINAND, ET A. RULMONT, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. II* **302**(8), 553 (1986).
30. J. M. WINAND, A. RULMONT, ET P. TARTE, *J. Mater. Sci.*, sous presses.
31. I. A. VERIN, E. A. GENKINA, B. A. MAKSIMOV, L. A. MURADYAN, ET M. I. SIROTA, *Kristallografiya* **30**, 677 (1985).
32. I. P. KONDRATYUK, M. I. SIROTA, B. A. MAKSIMOV, L. A. MURADYAN, ET V. I. SIMONOV, *Kristallografiya* **31**, 488 (1986).
33. S. HAMDOUNE, M. GONDRAND, ET D. TRAN-QUI, *Mater. Res. Bull.* **21**, 237 (1986).
34. E. A. GENKINA, L. A. MURADYAN, B. A. MAKSIMOV, B. V. MERINOV, ET S. E. SIGAREV, *Kristallografiya* **32**, 74 (1978).
35. D. TRAN-QUI ET S. HAMDOUNE, *Acta Crystallogr. C* **43**, 397 (1987).
36. A. B. BYKOV, L. N. DEM'YANETS, S. N. DORONIN, A. K. IVANOV-SHITS, O. K. MEL'NIKOV, V. A. TIMOFEEVA, B. K. SEVAST'YANOV, ET A. P. CHIRKIN, *Kristallografiya* **32**, 1515 (1987).
37. S. HAMDOUNE, D. TRAN-QUI, ET E. J. L. SCHOULER, *Solid State Ionics* **18/19**, 587 (1986).
38. M. PINTARD-SCRÉPEL, Thèse de doctorat, Université de Paris-Sud, centre d'Orsay (1984).
39. H. SCHWARZ ET L. SCHMIDT, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **387**, 31 (1972).
40. F. D'YVOIRE, M. PINTARD-SCRÉPEL, ET E. BRETEY, *Solid State Ionics* **18/19**, 502 (1986).
41. F. D'YVOIRE, E. BRETEY, ET G. COLLIN, *Solid State Ionics* **28-30**, 1259 (1988).
42. J. M. WINAND ET J. DEPIREUX, *Europhys. Lett.* **8**(5), 447 (1989).
43. D. LOVÈR ET M. LOVÈR, *J. Appl. Crystallogr.* **5**, 271 (1972).
44. D. LOVÈR ET R. VARGAS, *J. Appl. Crystallogr.* **15**, 542 (1982).
45. J. W. VISSER, *J. Appl. Crystallogr.* **2**, 89 (1969).
46. F. KOHLBECK ET E. M. HÖRL, *J. Appl. Crystallogr.* **9**, 28 (1976).
47. J. M. WINAND, *C.R. Acad. Sci. Paris, Sér. II* **309**, 1475 (1989).
48. "International Tables for Crystallography" (T. Hahn, Ed.), Vol. A, Part 2, Reidel, Dordrecht (1983).
49. B. V. MILL' ET G. RONNIGER, *Kristallografiya* **18**, 126 (1973).
50. J. M. WINAND, A. RULMONT, ET P. TARTE, article en cours de rédaction.
51. B. MATKOVIC, B. PRODIC, ET M. SLJUKIC, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1777 (1968).
52. R. MASSE, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **93**, 500 (1970).
53. R. PERRET ET A. BOUDJADA, *C.R. Acad. Sci. Paris Sér. C* **282**, 245 (1976).
54. R. D. SHANNON, B. E. TAYLOR, A. D. ENGLISH, ET T. BERZINS, *Electrochim. Acta* **22**, 783 (1977).
55. B. E. TAYLOR, A. D. ENGLISH, ET T. BERZINS, *Mater. Res. Bull.* **12**, 171 (1977).
56. C. ANSAY, Mémoire de Licence, Université de Liège (1979).
57. LI SHI-CHUN ET LIN ZU-XIANG, *Solid State Ionics* **9/10**, 835 (1983).
58. M. A. SUBRAMANIAN, R. SUBRAMANIAN, ET A. CLEARFIELD, *Solid State Ionics* **18/19**, 562 (1986).
59. S. C. LI, J. Y. CAI, ET Z. X. LIN, *Solid State Ionics* **28-30**, 1265 (1988).
60. B. V. R. CHOWDARI, K. RADHAKRISHNAN, K. A. THOMAS, ET G. V. SUBBA RAO, *Mater. Res. Bull.* **24**, 221 (1989).
61. D. TRAN-QUI, S. HAMDOUNE, J. L. SOUBEYROUX, ET E. PRINCE, *J. Solid State Chem.* **72**, 309 (1988).
62. Z. X. LIN, H. J. YU, S. C. LI, ET S. B. TIAN, *Solid State Ionics*, **31**, 91 (1988).
63. F. SUDREAU, D. PETIT, ET J. P. BOILOT, *J. Solid State Chem.* **83**, 78 (1989).
64. P. TARTE, *Spectrochim. Acta* **20**, 238 (1964).
65. P. TARTE, A. RULMONT, ET C. MERCKAERT-ANSAY, *Spectrochim. Acta A* **42**, 1009 (1986).