

Spécificités des ions Nb^{IV} et Mo^{IV} dans les monophosphates de type Nasicon

L. Bennouna, S. Arsalane, et R. Brochu

Laboratoire de Chimie du Solide, Faculté des Sciences, Université Mohammed V, Rabat, Maroc

M. R. Lee, J. Chassaing,¹ et M. Quarton

Laboratoire de Cristalchimie du Solide, CNRS-URA 1388, Université P. et M. Curie, 4 place Jussieu, 75252 Paris Cedex, France

Received January 13, 1994; in revised form April 18, 1994; accepted April 20, 1994

The complete solid solutions $\text{NaM}_x^{\text{IV/V}}(\text{Ti, Zr})_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ with $M = \text{Nb, Mo}$ and $0 \leq x \leq 1$ have been studied in order to state precisely their crystal chemical, electrical and magnetic characteristics. Substitutions of Ti and Zr by Nb or Mo involve local deformations without space group modification and, correlatively, increase the ionic conductivity by motion of Na⁺ cations. Results of magnetic and spectroscopic studies characterize M transition elements having the oxidation number IV, except for $\text{NaNbTi}(\text{PO}_4)_3$ where the two states Ti^{III}-Nb^V and Ti^{IV}-Nb^{IV} coexist, in agreement with electronic conductivity values and redox potentials of the corresponding elements. © 1995 Academic Press, Inc.

INTRODUCTION

Dans un générateur électrochimique, la réalisation d'une cathode réversible nécessite un matériau possédant au moins deux caractéristiques: une conductivité ionique élevée et la présence d'un élément chimique présentant une valence mixte. Les monophosphates de type Nasicon satisfont ces deux critères puisque d'une part leur squelette structural 3D ménage des tunnels interconnectés dans lesquels des cations migrent aisément (1, 2) et que d'autre part leur charpente $[\text{M}_2(\text{PO}_4)_3]^{n-}$ comporte des éléments de transition M localisés dans les sites de coordination six (3, 4).

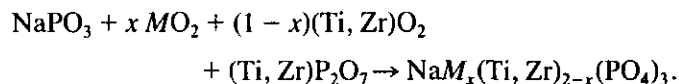
Il était donc intéressant de synthétiser de tels composés avec le niobium IV ou le molybdène IV, d'autant plus que le comportement magnétique d'ions de configuration $4d^1$ (Nb^{IV}) ou $4d^2$ (Mo^{IV}) en environnement oxygéné est mal connu. Les travaux relatifs à des monophosphates Nasicon comportant Nb^{IV} ($\text{Na}_{4,02}\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ (5), $\text{Nb}_2(\text{PO}_4)_3$ (6), $\text{Na}_{0,5}\text{Nb}_2(\text{PO}_4)_3$ (7)) ou Mo^{IV} ($\text{NaMo}_2(\text{PO}_4)_3$ (8), $\text{A}^{\text{II}}\text{Mo}_2(\text{PO}_4)_3$ (9)) sont essentiellement de nature cristallographique. Par ailleurs l'insertion dans le composé Nasi-

con lacunaire $\text{NbTi}(\text{PO}_4)_3$ (10) d'éléments électropositifs a été réalisée avec le lithium (11), le sodium (12) et des éléments bivalents ou trivalents (13).

Le présent travail concerne l'étude cristallographique, électrique et magnétique des compositions $\text{NaM}_x^{\text{IV}}(\text{Ti, Zr})_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ pour $0 \leq x \leq 1$ avec $M = \text{Nb}$ ou Mo .

SYNTHÈSE CHIMIQUE

Les phases sont obtenues par réaction à l'état solide à 1000°C, en ampoule de silice scellée sous vide, selon la réaction

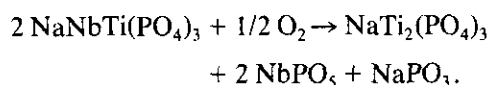


Les oxydes MO_2 sont préparés sous vide statique par réduction de Nb_2O_5 ou MoO_3 par le métal correspondant; les réactions sont totales après 24 heures de chauffage à 1000°C (NbO_2) ou 40 heures à 800°C (MoO_2).

Les produits de départ pulvérulents sont mélangés intimement par broyage puis compactés sous une pression de 400 MPa. La durée du traitement thermique est comprise entre 2 jours ($x = 1$) et 7 jours ($x = 0$). Les produits obtenus sont de couleur bleue (Ti) ou marron (Zr), évoluant vers le noir lorsque la concentration en niobium ou en molybdène augmente.

A l'air les phases obtenues sont stables jusqu'à 400°C. Au-delà, leur oxydation provoque un rapide changement de couleur et conduit essentiellement aux composés $\text{Na}(\text{Ti, Zr})_2(\text{PO}_4)_3$. Ainsi, par diffraction X, le produit d'oxydation de $\text{NaNbTi}(\text{PO}_4)_3$ révèle la présence de $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ bien cristallisé et, progressivement avec l'augmentation de la température, de NbPO_5 selon le schéma réactionnel

¹ Auteur à qui adresser toute correspondance.



ÉTUDE CRISTALLOGRAPHIQUE

Les échantillons pulvérulents sont caractérisés par diffraction X en réflexion (anticathode de cuivre, $\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$) et les paramètres cristallins sont affinés selon la méthode des moindres carrés.

Toutes les solutions solides apparaissent continues entre $x = 0$ et $x = 1$; les raies de leurs diffractogrammes sont indicées dans le système hexagonal par isotypie avec $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (groupe spatial $R\bar{3}c$) (3) qui est l'archétype structural des composés Nasicon. Les paramètres évoluent avec la composition; les valeurs relatives aux composés extrêmes sont rassemblées dans le tableau 1. Ces valeurs reflètent l'encombrement stérique des cations en coordinance six dans la charpente Nasicon: elles augmentent régulièrement avec leur rayon ionique moyen r_i (14), traduisant ainsi l'expansion quasi-isotrope du réseau.

Afin d'étudier l'influence de la substitution de Zr^{IV} ($r_i = 0,72 \text{ \AA}$ et structure électronique $4d^0$) par Nb^{IV} ($r_i = 0,68 \text{ \AA}$ et structure électronique $4d^1$) sur l'arrangement atomique de type Nasicon, la structure cristalline de $\text{NaNbZr}(\text{PO}_4)_3$ été affinée pour comparaison avec celle de $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$. Les intensités ont été assimilées aux surfaces des pics de diffraction, corrigées des effets de Lorentz et de polarisation. L'affinement des positions atomiques, sans agitation thermique, est basé sur la minimisation du facteur conventionnel $R(I) = \sum |I_o - I_c| / \sum I_o$ (15). En considérant les 39 premiers pics du diffractogramme et un désordre total Nb/Zr, le facteur $R(I)$ converge vers la valeur 5,4%. Le tableau 2 rassemble les positions atomiques et les distances entre premiers voisins dans le composé $\text{NaNbZr}(\text{PO}_4)_3$.

Par comparaison avec la structure de $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ (3) la substitution de Zr^{IV} par Nb^{IV} provoque un double effet sur le polyèdre MO_6 : une contraction ($\overline{M-O} = 2,03 \text{ \AA}$ alors que $\overline{\text{Zr-O}} = 2,06 \text{ \AA}$) et une déformation accentuée. Cette déformation peut être calculée par l'équation $\Delta =$

$(1/n) \sum_{i=1}^n ((R_i - \bar{R})/\bar{R})^2$ où $R_i =$ distance interatomique et $\bar{R} =$ moyenne des distances interatomiques (14). La distorsion est surtout notable pour les distances métal-oxygène: $\Delta(M-O) \times 10^4 = 2,18$ alors que $\Delta(\text{Zr-O}) \times 10^4 = 0,76$ dans $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$. Corrélativement les faces latérales de l'antiprisme NaO_6 apparaissent plus grandes dans $\text{NaNbZr}(\text{PO}_4)_3$: $4,27 \times 2,81 \text{ \AA}$, que dans $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$: $4,25 \times 2,76 \text{ \AA}$.

ÉTUDE ÉLECTRIQUE

Les mesures de conductivité ont été effectuées sur des céramiques de compacité comprise entre 75 et 85% et maintenues sous vide au contact de deux électrodes en platine dans un four programmable. Un impédancemètre HP 4192A a permis le tracé des diagrammes d'impédances complexes pour des fréquences de 10 à 10^7 Hz , le champ électrique imposé étant de $50 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$.

Les valeurs des conductivités électriques suivent une loi de type Arrhénius (figure 1) qui permet le calcul de l'énergie d'activation pour chaque composé (tableau I). Pour $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ les résultats sont en accord avec les valeurs publiées précédemment: $\sigma_{300^\circ\text{C}} = 7,5 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ et $E_a = 0,47 \text{ eV}$ (16). Par contre $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ présente un caractère isolant alors que Winand *et al.* (16) lui attribuent des caractéristiques électriques proches de celles du composé homologue au zirconium; ce comportement isolant très spécifique doit être la conséquence de la petite taille du cation Ti^{IV} ($r_i = 0,605 \text{ \AA}$) (14) qui provoque un piégeage des ions Na^+ par étranglement des voies de migration.

Les valeurs relativement faibles des conductivités d'origine essentiellement ionique ($10^{-7} < \sigma_{300^\circ\text{C}} (\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}) < 10^{-3}$) traduisent l'occupation totale par le sodium des sites de type I, les sites II étant vides (17). Dès lors la conductivité ionique dépend essentiellement des caractéristiques géométriques de l'antiprisme NaO_6 (site I), ses faces latérales constituant les fenêtres des voies de migration des ions Na^+ . Ainsi il est remarquable que la présence de niobium ou de molybdène dans la charpente structurale augmente sensiblement la conductivité électrique; ce fait peut être la conséquence d'une déformation locale provoquée par l'ion substituant M^{IV} qui agrandit les faces latérales de l'antiprisme NaO_6 comme nous l'avons établi précédemment pour $\text{NaNbZr}(\text{PO}_4)_3$. De même l'expansion quasi-isotrope du réseau s'accompagne toujours d'une diminution de l'énergie d'activation (tableau I) ce qui confirme le rôle primordial des effets géométriques sur la mobilité des cations Na^+ puisque par ailleurs la covalence du squelette structural varie peu compte tenu des électronégativités voisines (1,22 à 1,32) des éléments Zr, Nb, Mo et Ti.

ÉTUDE SPECTROSCOPIQUE ET MAGNÉTIQUE

Les spectres R.P.E. de différents échantillons ont été enregistrés en bande X, à 77 et 293 K, sur un spectromètre

TABLEAU 1

Paramètres cristallins et énergies d'activation de la conductivité électrique des composés $\text{Na}(\text{Ti}, \text{Zr})_2(\text{PO}_4)_3$ et $\text{NaM}(\text{Ti}, \text{Zr})(\text{PO}_4)_3$

	r_i (Å)	a (Å)	c (Å)	E_a (eV)
$\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$	0,60	8,4924(5)	21,779(2) réf. (3)	0,87
$\text{NaMoTi}(\text{PO}_4)_3$	0,63	8,545(3)	21,88(1)	0,40
$\text{NaNbTi}(\text{PO}_4)_3$	0,65	8,640(2)	22,00(1)	0,38
$\text{NaMoZr}(\text{PO}_4)_3$	0,68	8,721(3)	22,40(1)	0,55
$\text{NaNbZr}(\text{PO}_4)_3$	0,70	8,776(2)	22,43(1)	0,54
$\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$	0,72	8,8043(2)	22,759(1) réf. (3)	0,44

TABLEAU 2
Coordonnées atomiques et longueurs des liaisons dans $\text{NaNbZr}(\text{PO}_4)_3$

Atomes	Coordonnées			Distances interatomiques (Å)
	x	y	z	
Na	0	0	0	Na-O ₂ = 2,55(3) (×6) M-O ₁ = 2,00(2) (×3)
M = (Nb + Zr)/2	0	0	0,1449(2)	M-O ₂ = 2,06(2) (×3) P-O ₁ = 1,52(1) (×2)
P	0,287(1)	0	1/4	P-O ₂ = 1,54(1) (×2) NaO ₆
O ₁	0,185(2)	-0,011(2)	0,194(1)	O ₂ -O ₂ = 2,81(4) (×6) O ₂ -O ₂ = 4,27(6) (×6)
O ₂	0,200(2)	0,164(2)	0,088(1)	MO ₆ O ₁ -O ₁ = 2,90(3) (×3) O ₂ -O ₂ = 2,81(4) (×3) O ₁ -O ₂ = 2,80(4) (×3) O ₁ -O ₂ = 2,99(4) (×3)
				PO ₄ O ₁ -O ₁ = 2,52(3) O ₂ -O ₂ = 2,58(3) O ₁ -O ₂ = 2,46(3) (×2) O ₁ -O ₂ = 2,47(3) (×2)

Varian CSE 109. Les susceptibilités magnétiques molaires χ_M ont été mesurées selon la méthode de Faraday entre 4,2 et 293 K puis corrigées du diamagnétisme des ions.

Composés $\text{NaNb}(\text{Ti}, \text{Zr})(\text{PO}_4)_3$

La courbe $\chi_M^{-1} = f(T)$ relative au composé du zirconium (figure 2) caractérise sans ambiguïté un comportement paramagnétique dû à l'ion Nb^{4+} ($4d^1$) magnétiquement isolé. La loi de Curie-Weiss est suivie au dessus de 160 K environ avec $C_M = 0,39 \text{ cm}^3 \text{ K} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\theta_p = -200 \text{ K}$ et $\mu_{\text{eff}} = 1,36$ à 293 K. La valeur élevée de θ_p ainsi que l'allure de la courbe en dessous de 160 K sont très probablement dues au couplage spin-orbite. Dans cette hypothèse, et pour une symétrie ponctuelle C_3 avec élongation, l'énergie du terme fondamental 2A (configuration électronique a^1, e^0, e^0) serait assez proche de celle du premier terme excité 2E (configuration électronique a^0, e^1, e^0).

Le spectre R.P.E. de $\text{NaNb}_{0,01}\text{Zr}_{1,99}(\text{PO}_4)_3$, enregistré à 77 K, présente une large bande asymétrique centrée sur $g \approx 1,76$ (figure 3) mais ne met pas clairement en évidence la symétrie axiale.

Le spectre électronique de $\text{NaNbZr}(\text{PO}_4)_3$, obtenu par réflexion diffuse à 293 K (figure 4), manifeste une large bande à 438 nm ($22\,830 \text{ cm}^{-1}$) qui pourrait correspondre à la transition $d-d$ du terme fondamental 2A vers le terme excité 2E (a^0, e^0, e^1) le plus haut en énergie. La bande située à 255 nm ($39\,215 \text{ cm}^{-1}$) serait alors attribuable à un transfert de charge $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Zr}^{4+}$.

L'allure de la courbe $\chi_M^{-1} = f(T)$ pour $\text{NaNbTi}(\text{PO}_4)_3$ (figure 2) rappelle celle du composé au zirconium ainsi

que celles de fluoroniobates IV paramagnétiques (18, 19). La loi de Curie-Weiss est suivie au-dessus de 160 K environ avec $C_M = 0,30 \text{ cm}^3 \text{ K} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\theta_p = -58 \text{ K}$ et $\mu_{\text{eff}}(293 \text{ K}) = 1,47$. La constante de Curie est très voisine de celle mesurée dans des fluoroniobates IV alcalins ($C_M = 0,25-0,27 \text{ cm}^3 \text{ K} \cdot \text{mol}^{-1}$) (18, 19) et la valeur de θ_p doit traduire l'effet du couplage spin-orbite au premier ordre comme dans ces mêmes fluorures. Ces analogies avec des composés du niobium IV suggèrent une distorsion C_3 relativement faible des octaèdres NbO_6 et donc une population significative du premier terme excité 2E , ce qui est contradictoire avec les valeurs du moment effectif qui sont élevées pour un composé du niobium IV (1,08 à 1,47 dans l'intervalle de température 4,2-293 K) bien que la comparaison soit faite avec des fluorures dans lesquels les liaisons Nb-anion sont très ioniques. Cependant, si tout le titane était au degré d'oxydation III dans $\text{NaNbTi}(\text{PO}_4)_3$, le moment effectif devrait être sensiblement plus élevé comme dans les phosphates de type Nasicon $A_3\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ avec $A = \text{Li}$ (20), Na (21) et $\text{Li}_2\text{Ca}_{0,5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ (5) dont le moment effectif varie de 1,3 à 1,90 dans l'intervalle 4,2-300 K.

De même, l'étude par R.P.E. ne permet pas de conclure à l'existence d'un seul des deux états d'oxydation Ti(III)-Nb(V) et Ti(IV)-Nb(IV) . Le spectre, enregistré à 77 K (figure 3), apparaît quasi-isotrope avec une large bande centrée sur $g \approx 1,795$, valeur que l'on retrouve pour certains composés oxygénés du niobium IV (22, 23), mais qui est aussi très proche de celle mesurée dans $\text{Li}_2\text{Ca}_{0,5}\text{Ti}_2(\text{PO}_4)_3$ à 18 K: $g = 1,83$ (5). Par contre, la

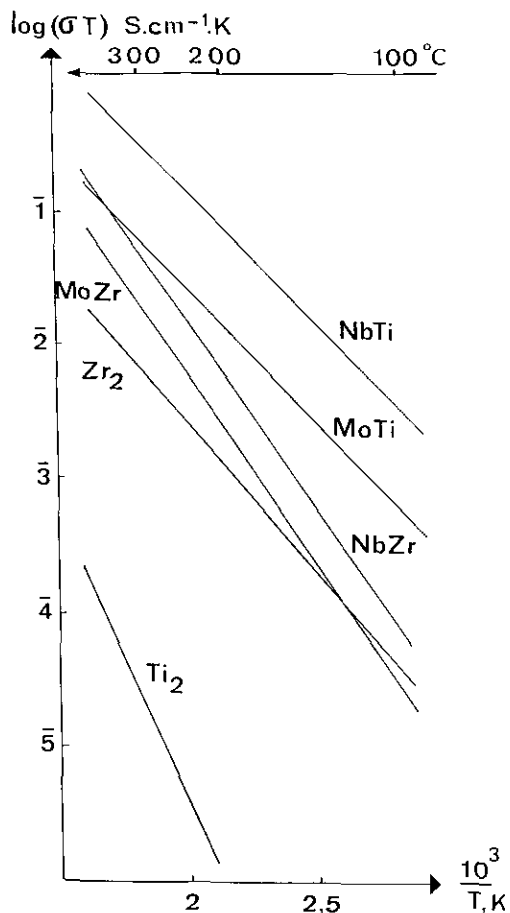


FIG. 1. Variations thermiques des conductivités électriques des phases $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ et $\text{NaM}(\text{Ti}, \text{Zr})(\text{PO}_4)_3$ avec $M = \text{Nb}$ ou Mo .

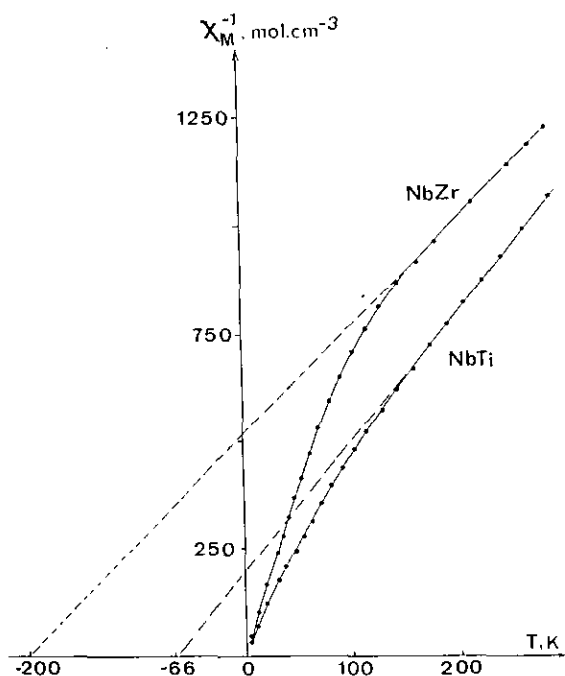


FIG. 2. Thermosusceptibilités magnétiques des phases $\text{NaNbZr}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{NaNbTi}(\text{PO}_4)_3$.

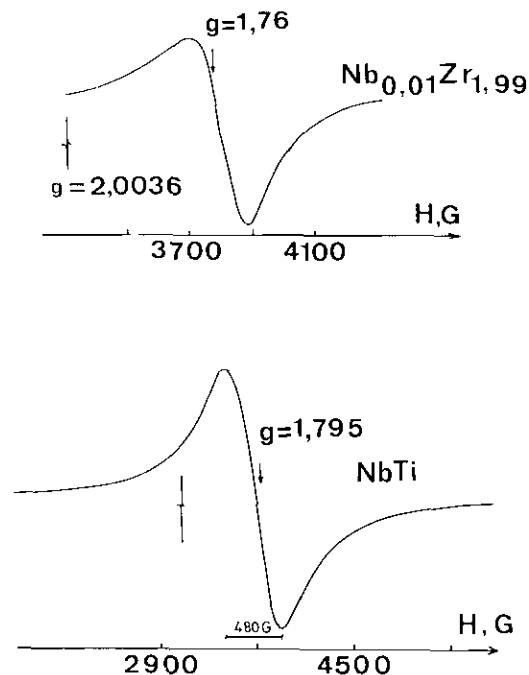


FIG. 3. Spectres R.P.E. de $\text{NaNb}_{0,01}\text{Zr}_{1,99}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{NaNbTi}(\text{PO}_4)_3$ à 77 K.

largeur très importante de la bande (480 G de pic à pic) suggère l'existence d'interactions dipolaires aussi bien qu'une certaine délocalisation électronique correspondant à des valences mixtes $\text{Ti}(\text{IV})\text{-Ti}(\text{III})$ et $\text{Nb}(\text{V})\text{-Nb}(\text{IV})$.

Le spectre de réflexion diffuse (figure 4) est interprétable avec l'hypothèse de l'état d'oxydation $\text{Nb}^{\text{V}}\text{-Ti}^{\text{III}}$. La très large bande centrée sur 630 nm environ est attribuable à la transition de champ cristallin de $\text{Ti}(\text{III})$, comme celle que l'on observe à 610 nm dans le Nasicon Na_2Ti

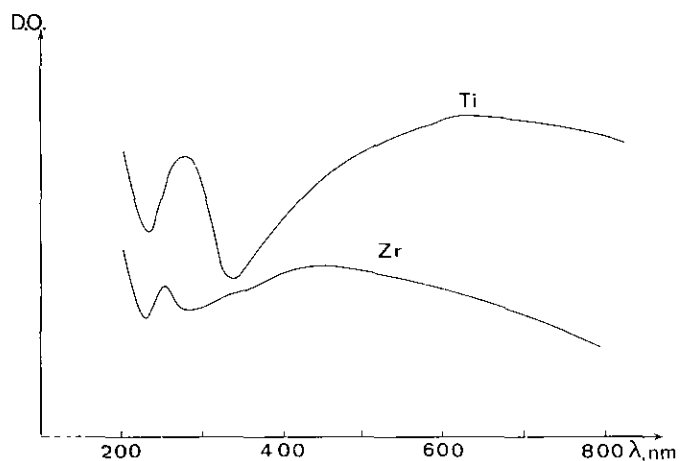


FIG. 4. Spectres électroniques à 293 K des phases $\text{NaNbZr}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{NaNbTi}(\text{PO}_4)_3$.

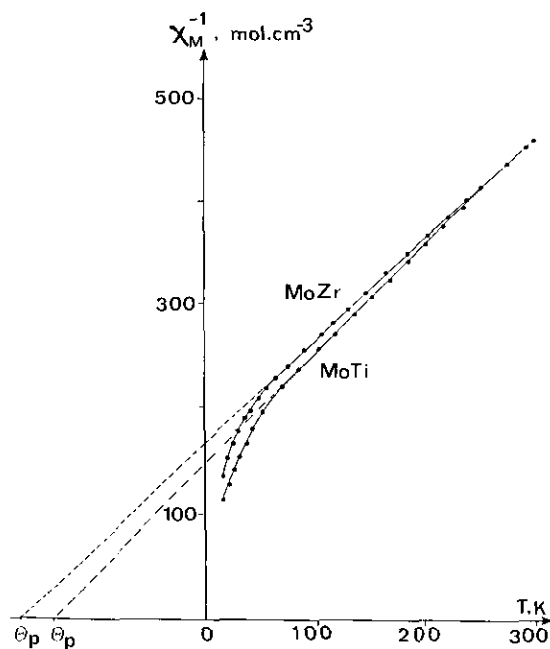


FIG. 5. Thermosusceptibilités magnétiques des phases $\text{NaMoZr}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{NaMoTi}(\text{PO}_4)_3$.

$\text{Zr}(\text{PO}_4)_3$ (24) qui ne contient que du titane III. La bande plus étroite située à 280 nm ($35\,715\text{ cm}^{-1}$) correspondrait à un transfert de charge $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Nb}^{5+}$, comme celle observée dans le Nasicon $\text{Na}_4\text{Nb}(\text{PO}_4)_3$ (20). La bande observée à 438 nm dans $\text{NaNbZr}(\text{PO}_4)_3$ et attribuée à une transition $d-d$ de Nb^{4+} n'apparaît pas sur le spectre, même sous forme d'épaulement.

Composés $\text{NaMo}(\text{Ti}, \text{Zr})(\text{PO}_4)_3$

Ces deux composés présentent des comportements paramagnétiques très voisins, compatibles avec la présence de molybdène au degré d'oxydation IV (configuration électronique $4d^2$). La loi de Curie-Weiss est suivie au-dessus de 80 K environ (figure 5) avec: $C_M = 1,02\text{ cm}^3\text{ K} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\theta_p = -175\text{ K}$ et $\mu_{\text{eff}} = 2,27$ à 300 K (Zr) et $C_M = 0,97\text{ cm}^3\text{ K} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\theta_p = -137\text{ K}$ et $\mu_{\text{eff}} = 2,29$ à 300 K (Ti). Les constantes de Curie sont très voisines de la valeur théorique $C_M = 1\text{ cm}^3\text{ K} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour un ion d^2 à moment orbital bloqué. Cependant, les valeurs de θ_p ainsi que l'allure des courbes $\chi_M^{-1} = f(T)$ en dessous de 80 K ne peuvent s'expliquer, là encore, que par l'effet du couplage spin-orbite au premier ordre avec, pour la symétrie ponctuelle C_3 par élévation, une configuration électronique $a^1 e^1 e^0$ conduisant au terme fondamental 3E . Le moment effectif varie de 0,63 (à 4,2 K pour $M = \text{Zr}$ ou Ti) à 2,27 (Zr) et 2,29 (Ti) à 293 K, valeurs sensiblement éloignées du moment de spin seul (2,83) mais tout à fait comparables à celles de chloromolybdates IV tels que $M_2\text{MoCl}_6$ ($M = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) (25).

CONCLUSION

Les compositions $\text{NaM}_x(\text{Ti}, \text{Zr})_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ avec $M = \text{Nb}$ ou Mo correspondent à des solutions solides continues pour $0 \leq x \leq 1$. Leur structure cristalline est isotype de la forme Nasicon la plus symétrique (système rhomboédrique pour $\text{NaNb}_2(\text{PO}_4)_3$ et $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$) mais des déformations locales peuvent être induites par la taille et/ou la structure électronique du cation substituant comme il a été montré pour $\text{NaNbZr}(\text{PO}_4)_3$. Ces déformations, alliées à l'expansion du réseau, entraînent une augmentation notable de la mobilité des ions sodium et, corrélativement, de la conductivité électrique.

Chacun des éléments de transition Ti, Nb et Mo présentant plusieurs valences relativement stables, des transferts de charges pouvaient exister au sein des composés $\text{NaNbTi}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{NaMoTi}(\text{PO}_4)_3$, créant ainsi une conductivité d'origine électronique. Les résultats des études magnétiques et spectroscopiques des composés $\text{NaNbZr}(\text{PO}_4)_3$, $\text{NaMoTi}(\text{PO}_4)_3$ et $\text{NaMoZr}(\text{PO}_4)_3$ caractérisent sans ambiguïté le degré d'oxydation IV de l'élément M substituant. Par contre le spectre de réflexion diffuse de $\text{NaNbTi}(\text{PO}_4)_3$ peut être interprété en supposant la présence de Ti(III) et les caractéristiques magnétiques suggèrent l'existence des deux états d'oxydation Ti(III)-Nb(V) et Ti(IV)-Nb(IV) avec une certaine délocalisation électronique. Cette hypothèse est en accord avec les résultats de travaux récents portant sur la conductivité électronique de la solution solide $\text{Na}_x\text{NbTi}(\text{PO}_4)_3$ (12): les conductivités électronique et ionique de $\text{NaNbTi}(\text{PO}_4)_3$, mesurées à 300°C, sont respectivement égales à 10^{-5} et $10^{-3}\text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, cette dernière valeur étant très proche de celle obtenue lors du présent travail ($9 \times 10^{-4}\text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$).

Il est à noter que l'échelle des potentiels redox en solution aqueuse ($E^\circ(\text{Mo}^{\text{V}}/\text{Mo}^{\text{IV}}) = 0,82\text{ V}$; $E^\circ(\text{Ti}^{\text{IV}}/\text{Ti}^{\text{III}}) = 0,06\text{ V}$; $E^\circ(\text{Nb}^{\text{V}}/\text{Nb}^{\text{IV}}) = -0,21\text{ V}$), bien qu'elle ne soit pas directement transposable au milieu cristallin, permet une approche réaliste des degrés d'oxydation dans les composés $\text{NaMoTi}(\text{PO}_4)_3$ (Mo^{IV} et Ti^{IV}) et $\text{NaNbTi}(\text{PO}_4)_3$ ($\text{Ti}^{\text{IV}}-\text{Ti}^{\text{III}}$ et $\text{Nb}^{\text{V}}-\text{Nb}^{\text{IV}}$). Les résultats obtenus pour les phases $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$ (26), $\text{Ba}_6\text{Ti}_{2-x}\text{Nb}_{8-x}\text{O}_{30}$ (27), $\text{BaTi}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ (28) et $\text{A}_3\text{Ti}_x\text{Nb}_{8-x}\text{O}_{21}$ avec $A = \text{K}, \text{Ba}$ (29) confirment la précédente observation en démontrant la coexistence des deux couples Ti(III)-Nb(V) et Ti(IV)-Nb(IV); certains de ces résultats paraissent même plutôt en faveur d'une plus grande stabilité du couple Ti(III)-Nb(V).

RÉFÉRENCES

1. J. Angenault, J. C. Couturier, et M. Quarton, *Mater. Res. Bull.* **24**(7), 789 (1989).
2. J. C. Couturier, J. Angenault, et M. Quarton, *Mater. Sci. Eng. B* **7**, 215 (1990).

3. L. O. Hagman et P. Kierkegaard, *Acta Chem. Scand.* **22**, 1822 (1968).
4. C. Delmas, R. Olazcuaga, F. Cherkaoui, R. Brochu, et G. Le Flem, *C.R. Acad. Sci. Paris Ser. C* **287**, 169 (1978).
5. A. el Jazouli, Thèse de Doctorat d'Etat, Univ. de Bordeaux I, France, 1986.
6. A. Leclaire, M.-M. Borel, A. Grandin, et B. Raveau, *Acta Crystallogr. Sect. C* **45**, 699 (1989).
7. A. Leclaire, M.-M. Borel, A. Grandin, et B. Raveau, *Mater. Res. Bull.* **26**, 207 (1991).
8. K. H. Lü, J. J. Chen, et S. L. Wang, *J. Solid State Chem.* **78**, 93 (1989).
9. A. Leclaire, M.-M. Borel, A. Grandin, et B. Raveau, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **26**, 45 (1989).
10. R. Masse, A. Durif, J. C. Guitel, et I. Tordjman, *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **95**, 47 (1972).
11. U. V. Varadaraju, K. A. Thomas, B. Sivasankar, et G. V. Subba Rao, *J. Chem. Soc.* **11**, 814 (1987).
12. O. Tillement, J. C. Couturier, J. Angenault, et M. Quarton, *Solid State Ionics* **48**, 249 (1991).
13. G. V. Subba Rao, U. V. Varadaraju, K. A. Thomas, et B. Sivasankar, *J. Solid State Chem.* **70**, 101 (1987).
14. R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **32**, 751 (1976).
15. C. C. Pham, J. Choisnet, et B. Raveau, *Bull. Acad. R. Belg.* **5-LXI**, 473 (1975).
16. J. M. Winand, A. Rulmont, et P. Tarte, *J. Solid State Chem.* **93**, 341 (1991).
17. J. P. Boilot, G. Collin, et P. Colomban, *J. Solid State Chem.* **73**, 160 (1988).
18. M. B. de Bournonville, D. Bizot, J. Chassaing, et M. Quarton, *J. Solid State Chem.* **62**, 212 (1986).
19. J. Chassaing, M. B. de Bournonville, D. Bizot, et M. Quarton, *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **28**, 441 (1991).
20. A. Nadiri, Thèse de Doctorant d'Etat, Univ. de Bordeaux I, France, 1986.
21. D. Beltran-Porter, R. Olazcuaga, C. Delmas, F. Cherkaoui, R. Brochu, et G. Le Flem, *Rev. Chim. Minér.* **17**, 458 (1980).
22. L. Bennouna, Thèse de 3ème cycle, Faculté des Sciences de Rabat, Maroc, 1987.
23. K. L. Sweeney et L. E. Halliburton, *Appl. Phys. Lett.* **43**(4), 336 (1983).
24. O. Tillement, J. C. Couturier, et J. Angenault, communication privée.
25. A. J. Edwards, R. D. Peacock, et A. Said, *J. Chem. Soc.*, 4643 (1962).
26. W. Rüdorff et H. H. Luginsland, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **334**, 125 (1964).
27. A. Feltz et H. Lanbein, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **425**, 47 (1976).
28. A. Feltz et H. Lanbein, *Ferroelectrics* **15**, 7 (1977).
29. J. M. Chailleaux, D. Groult, C. Mercey, F. Studer, et B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **37**, 122 (1981).