

## Caractérisation de la solution solide $\text{In}_{1-x}\text{Li}_3\text{VO}_4$ ( $0 < x \leq 0,4$ ) dans le système $\text{InVO}_4\text{-Li}_3\text{VO}_4$ et examen des systèmes $\text{CrVO}_4\text{-Li}_3\text{VO}_4$ et $\text{InVO}_4\text{-CrVO}_4$

MARCEL TOUBOUL ET AGNÈS POPOT

*Laboratoire de Chimie Structurale des matériaux, Université Pierre et Marie Curie, 4, Place Jussieu (Bât. F), 75230 Paris Cedex 05, France*

Received October 1, 1985; in revised form December 30, 1985

In the  $\text{InVO}_4\text{-Li}_3\text{VO}_4$  system, a continuous solid solution  $\text{In}_{1-x}\text{Li}_a^{(6)}\square_b^{(6)}\text{Li}_c^{(4)}\square_d^{(6)}\text{VO}_4$  exists between  $\text{InVO}_4$  and  $\text{In}_{0,6}\text{Li}_{1,2}\text{VO}_4$ , with  $a + b = x$ ,  $c + d = 1$ , and  $a + c = 3x$ . The solid solution is of two types: in the first,  $0 < x \leq 0,33$ ,  $a = 0$ , interstitial  $\text{Li}^+$  ions are in the vacant tetrahedral sites of  $\text{InVO}_4$ ; in the second,  $0,33 < x \leq 0,4$ ,  $c = 1$ ,  $\text{Li}^+$  ions are also in the octahedral sites vacated by  $\text{In}^{3+}$ . The ionic conductivity measured for some compositions is weak,  $10^{-7} (\Omega \text{ cm})^{-1}$  at 493 K. Solid solution has not been found between  $\text{CrVO}_4$  and  $\text{Li}_3\text{VO}_4$ , although  $\text{CrVO}_4$  is isostructural with  $\text{InVO}_4$ . Mutual solid solution between  $\text{CrVO}_4$  and  $\text{InVO}_4$  is extremely limited. Yellow and weakly hygroscopic monocrystals have been synthesized for  $R_2\text{Li}_3(\text{VO}_4)_3$  compositions ( $R = \text{In, Cr, Fe}$ ); their chemical formula can be symbolized by  $\text{LiVO}_3: R^{3+}$ . The  $R^{3+}$  percentage was too low to be detected by analysis of electronic densities based on X-ray diffraction intensities. © 1986 Academic Press, Inc.

Dans le système  $\text{InVO}_4\text{-Li}_3\text{VO}_4$ , une solution solide continue  $\text{In}_{1-x}\text{Li}_a^{(6)}\square_b^{(6)}\text{Li}_c^{(4)}\square_d^{(6)}\text{VO}_4$  a été mise en évidence entre  $\text{InVO}_4$  et  $\text{In}_{0,6}\text{Li}_{1,2}\text{VO}_4$ , avec  $a + b = x$ ,  $c + d = 1$ , et  $a + c = 3x$ ; elle est partagée en deux zones; il y a seulement insertion de lithium dans les sites tétraédriques vacants de  $\text{InVO}_4$  pour  $0 < x \leq 0,33$  et  $a = 0$ ; le lithium occupe en outre des sites octaédriques abandonnés par l'indium pour  $0,33 < x \leq 0,4$  et  $c = 1$ . La conductivité ionique de ces mixtes est faible, de l'ordre de  $10^{-7} (\Omega \text{ cm})^{-1}$  à 493 K. Aucune solution solide analogue n'a été trouvée dans le système  $\text{CrVO}_4$  et  $\text{Li}_3\text{VO}_4$  bien que  $\text{CrVO}_4$  soit isostructural de  $\text{InVO}_4$ ; à l'état solide, ces deux composés sont d'ailleurs peu solubles l'un dans l'autre. Des monocristaux jaunes, peu hygroscopiques, ont été obtenus pour la composition  $R_2\text{Li}_3(\text{VO}_4)_3$  ( $R = \text{In, Cr, Fe}$ ); ils peuvent être symbolisés par la formule  $\text{LiVO}_3: R^{3+}$ ; la teneur en  $R^{3+}$  est trop faible pour être détectée par analyse des densités électroniques basée sur les mesures des intensités diffractées aux rayons X. © 1986 Academic Press, Inc.

Les composés oxygénés du lithium sont très étudiés en raison, notamment, de leur utilisation éventuelle comme électrolytes solides (1 à 8). Dans une précédente publication (9), un vanadate mixte  $\text{In}_{0,6}\text{Li}_{1,2}\text{VO}_4$  a été synthétisé à partir de  $\text{InVO}_4$ <sup>1</sup> et  $\text{Li}_3\text{VO}_4$ <sup>2</sup>; sa structure lacunaire, très proche

de celle de  $\text{InVO}_4$  (14), comporte un réseau tridimensionnel d'octaèdres  $(\text{In, Li})\text{O}_6$  et de tétraèdres  $\text{VO}_4$  avec occupation partielle de sites tétraédriques par des ions  $\text{Li}^+$  (Fig. 1). L'objet principal de ce mémoire est de délimiter la zone d'existence de la solution solide  $\text{In}_{1-x}\text{Li}_3\text{VO}_4$  dans le pseudo-binaire  $\text{InVO}_4\text{-Li}_3\text{VO}_4$  et de mesurer la conductivité ionique de quelques mélanges. Alors que  $\text{CrVO}_4$  (15) est isotype et isostructural

<sup>1</sup> Seule la variété III (10) intervient dans cette étude.

<sup>2</sup> Forme  $\beta_{11}$  (11-13).

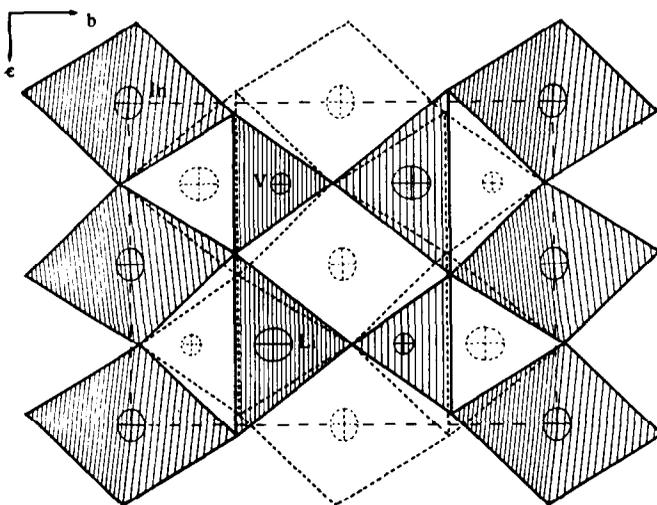


FIG. 1. Structure en projection de  $\text{In}_{0,6}\text{Li}_{1,2}\text{VO}_4$ .

de  $\text{InVO}_4$ , un composé  $\text{CrLi}_3(\text{VO}_4)_2$ , de structure spinelle, a été signalé (16, 17); aussi l'examen des mixtes du système  $\text{CrVO}_4\text{-Li}_3\text{VO}_4$  a-t-il été entrepris et devant les résultats obtenus, une étude sommaire du système  $\text{InVO}_4\text{-CrVO}_4$  a été réalisée.

### Partie expérimentale

Les échantillons ont été préparés soit à partir de carbonate de lithium et des oxydes  $\text{V}_2\text{O}_5$  et  $\text{R}_2\text{O}_3$ , soit à partir de  $\text{RVO}_4$  ( $\text{R} = \text{In, Cr}$ ) (10, 18) et  $\text{Li}_3\text{VO}_4$  (11, 18). Alors que ce dernier composé est à fusion congruente à  $1050^\circ\text{C}$  (12),  $\text{InVO}_4$  et  $\text{CrVO}_4$  sont à fusion non congruente à  $1134$  (10) et  $880^\circ\text{C}$  (19). L'étude complète des systèmes par analyse thermique se révélant très complexe, des expériences ont été réalisées sur quelques mixtes afin de déterminer les températures permettant l'obtention d'une part de monocristaux et d'autre part de mélanges homogènes (deux phases au maximum). L'analyse par diffraction X des poudres et des monocristaux a été le principal outil de ce travail; les techniques classiques de la radiocristallographie ont été utilisées avec notamment un diffractomètre Théta 60

équipé d'un tube au cuivre ( $\lambda K\alpha = 1,54178 \text{ \AA}$ ) et un diffractomètre quatre cercles Philips PW 1100 utilisant la radiation  $K\alpha$  du molybdène ( $\lambda = 0,71069 \text{ \AA}$ ).

### Résultats et discussion

#### (1) Monocristaux rencontrés dans le système $\text{InVO}_4\text{-Li}_3\text{VO}_4$

Les échantillons placés dans un creuset de platine sont maintenus à  $800^\circ\text{C}$  pendant 10 heures puis refroidis lentement; dans la masse hétérogène obtenue, des monocristaux peuvent être extraits. A partir de mélanges de composition comprise entre  $\text{In}_{0,6}\text{Li}_{1,2}\text{VO}_4$  et  $\text{Li}_3\text{VO}_4$  (Fig. 2), seuls des monocristaux de ces deux composés ont été obtenus (Tableau I). Par contre, lorsque la teneur en  $\text{InVO}_4$  est plus importante que dans  $\text{In}_{0,6}\text{Li}_{1,2}\text{VO}_4$ , divers monocristaux blancs mats ou transparents rayés rouge se forment; leurs paramètres cristallins sont très proches de ceux de  $\text{InVO}_4$  (Tableau I). Aucune étude structurale n'a pu être entreprise en raison de la mauvaise qualité des monocristaux qui semblent tous mâclés.

Dans la composition  $\text{InVO}_4/\text{Li}_3\text{VO}_4 = 2$

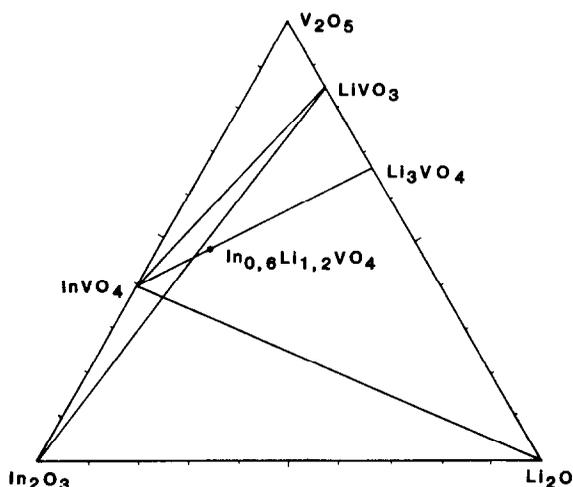


FIG. 2. Système ternaire  $V_2O_5$ - $In_2O_3$ - $Li_2O$  (pourcentages pondéraux).

correspondant à un mélange situé au point d'intersection des lignes  $InVO_4$ - $Li_3VO_4$  et  $In_2O_3$ - $LiVO_3$  (Fig. 2), des monocristaux jaune pâle et très peu hygroscopiques ont été obtenus; leurs caractéristiques cristallographiques (Tableau I) sont voisines de celles de  $LiVO_3$  (20), dont les cristaux sont incolores et très hygroscopiques. Avec Cr et Fe, des monocristaux de maille et propriétés comparables ont été obtenus; ce résultat sera discuté plus loin.

(2) Poudres homogènes dans le système  $InVO_4$ - $Li_3VO_4$

Les échantillons sont recuits à  $580^\circ C$  pendant 48 heures; ce traitement est répété après broyage. L'analyse par diffraction X des poudres révèle deux zones:

(a) Au delà de la composition  $In_{0,6}Li_{1,2}VO_4$ , vers les fortes concentrations en  $Li_3VO_4$ , existe un domaine biphasé constitué de  $In_{0,6}Li_{1,2}VO_4$  et  $Li_3VO_4$ ; l'intensité des raies de diffraction est proportionnelle à la composition du mélange.

(b) De  $InVO_4$  à  $In_{0,6}Li_{1,2}VO_4$ , les raies de diffraction X propres à  $InVO_4$  (14) se déplacent progressivement pour aboutir au diagramme de poudre de  $In_{0,6}Li_{1,2}VO_4$  (Tableau II). Cette zone constitue le domaine

monophasé de la solution solide continue  $In_{1-x}Li_xVO_4$  ( $0 < x \leq 0,4$ ) dont les limites sont donc  $InVO_4$  et  $In_{0,6}Li_{1,2}VO_4$  où la teneur en lithium semble être le maximum autorisé par la structure type  $InVO_4$ . Afin de caractériser cette solution solide, la Fig. 3 représente la variation en  $\theta$  ( $\lambda CuK\alpha$ ), de la raie de diffraction X la plus intense du spectre de poudre des mélanges étudiés en

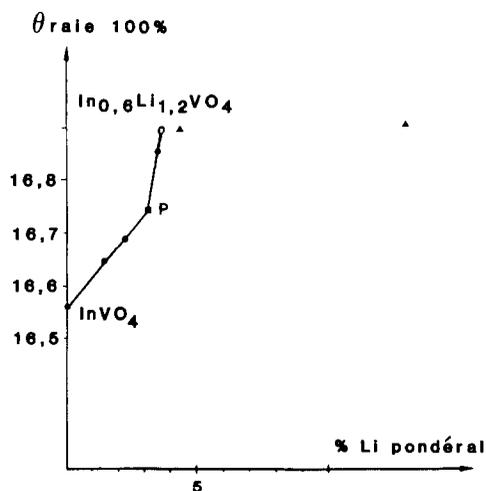


FIG. 3. Variation de l'angle  $\theta$  ( $\lambda CuK\alpha$ ).  $\blacktriangle$ : Domaine biphasé:  $In_{0,6}Li_{1,2}VO_4$  et  $Li_3VO_4$ ;  $\bullet$ : Domaine monophasé de solution solide continue  $In_{1-x}Li_xVO_4$  entre  $InVO_4$  et  $In_{0,6}Li_{1,2}VO_4$  (O);  $\blacksquare$ : Mélange P (3,1% Li).

TABLEAU I  
RÉSULTATS DE L'ÉTUDE À 800°C DU SYSTÈME  
InVO<sub>4</sub>-Li<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>

Système InVO <sub>4</sub> -Li <sub>3</sub> VO <sub>4</sub>	Aspect physique Données cristallographiques (Å) et groupe d'espace	Structure
InVO <sub>4</sub>	Cristaux rouges <i>a</i> = 5,765 <i>b</i> = 8,542 Cmc <i>c</i> = 6,592	Édifice tridimensionnel de tétraèdres VO <sub>4</sub> et d'octaèdres InO <sub>6</sub> (14)
P <sub>1</sub> (91% InVO <sub>4</sub> -9% Li <sub>3</sub> VO <sub>4</sub> )	Mélange hétérogène cristaux blancs mats <i>a</i> = 5,93 <i>b</i> = 8,61 Cmc <i>c</i> = 6,70	Cristaux mâclés
InVO <sub>4</sub> /Li <sub>3</sub> VO <sub>4</sub> = 2 ou In <sub>2</sub> Li <sub>3</sub> (VO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	cristaux transparents rayés rouge <i>a</i> = 5,775 <i>b</i> = 8,565 Cmc <i>c</i> = 6,620	
	Mélange hétérogène	
	Poudre: In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> cristaux jaunes <i>a</i> = 10,17 <i>b</i> = 8,43 β = 110,70° <i>c</i> = 5,89 C2/c	LiVO <sub>3</sub> : In <sup>3+</sup> structure de LiVO <sub>3</sub> formée de chaînes infinies de VO <sub>4</sub> et d'octaèdres LiO <sub>6</sub> (20) <i>a</i> = 10,158 Å, <i>b</i> = 8,4175 Å, <i>c</i> = 5,8853 Å, β = 110,48°. C2/c
In <sub>0,6</sub> Li <sub>1,2</sub> VO <sub>4</sub>	Cristaux blancs <i>a</i> = 5,749(1) <i>b</i> = 8,726(2) Cmc <i>c</i> = 6,373(2)	Structure équivalente à celle de InVO <sub>4</sub> où Li <sup>+</sup> , simultanément, s'insère dans des sites tétraédriques et substitue partiellement In <sup>3+</sup> (9)
Li <sub>3</sub> VO <sub>4</sub>	Cristaux blancs transparents <i>a</i> = 6,319 <i>b</i> = 5,448 Pmn2 <sub>1</sub> <i>c</i> = 4,940	Structure formée d'enchaînements de tétraèdres VO <sub>4</sub> et LiO <sub>4</sub> (11, 13, 18)

fonction de leurs compositions exprimées en pourcentage en lithium; deux droites sont mises en évidence qui concourent au mélange P de formule approximative In<sub>0,7</sub>Li<sub>0,9</sub>VO<sub>4</sub>. Afin de tenter de trouver une explication structurale à ce changement de pente, il faut rappeler les trois hypothèses émises quant à la répartition du lithium dans la structure de In<sub>0,6</sub>Li<sub>1,2</sub>VO<sub>4</sub> (9) qui

peut être symbolisée par la formule générale In<sub>0,6</sub>Li<sub>*a*</sub><sup>(6)</sup>□<sub>*b*</sub><sup>(6)</sup>Li<sub>*c*</sub><sup>(4)</sup>□<sub>*d*</sub><sup>(4)</sup>VO<sub>4</sub>; les conditions structurales correspondant aux positions 4(a) et 4(c) du groupe Cmc imposent respectivement 0,6 + *a* + *b* = 1 et *c* + *d* = 1; en outre *a* + *c* = 1,2 ce qui entraîne *b* + *d* = 0,2. Ainsi lorsque *b* ou *d* est égal à zéro, un seul type de lacune subsiste, octaédrique ou tétraédrique; les deux sortes de lacunes coexistent quand *b* et *d* sont différents de zéro. Dans tous les cas, pour In<sub>0,6</sub>Li<sub>1,2</sub>VO<sub>4</sub>, Li<sup>+</sup> substitue partiellement In<sup>3+</sup> et s'insère dans des sites tétraédriques. Le mélange P, correspondant à In<sub>0,7</sub>Li<sub>0,9</sub>VO<sub>4</sub>, répond à la formule symbolique In<sub>0,7</sub>Li<sub>*a*</sub><sup>(6)</sup>□<sub>*b*</sub><sup>(6)</sup>Li<sub>*c*</sub><sup>(4)</sup>□<sub>*d*</sub><sup>(4)</sup>VO<sub>4</sub> avec *a* + *b* = 0,3, *c* + *d* = 1 et *a* + *c* = 0,9 d'où *b* + *d* = 0,4. Compte tenu de la faible teneur en Li, *d* est nécessairement différent de zéro, ce qui conduit aux hypothèses structurales suivantes:

Quand *b* = 0, In<sub>0,7</sub>Li<sub>0,3</sub>Li<sub>0,6</sub>□<sub>0,4</sub>VO<sub>4</sub>; toutes les lacunes sont dans les sites tétraédriques; la charpente de tétraèdres VO<sub>4</sub> et d'octaèdres (In, Li)O<sub>6</sub> est complète.

Quand *a*, *b*, *c*, et *d* ≠ 0, par exemple

TABLEAU II  
DIAGRAMME DE POUDRE DE In<sub>0,6</sub>Li<sub>1,2</sub>VO<sub>4</sub>

2 θ exp (°)	I/I <sub>0</sub>	<i>d</i> exp (Å)	<i>h k l</i>	Δ2θ (°)
18,48	38	4,80	1 1 0	0,00
20,37	34	4,36	0 2 0	+0,02
23,22	50	3,83	1 1 1	+0,02
24,73	33	3,60	0 2 1	0,00
31,10	46	2,876	2 0 0	-0,01
33,80	100	2,652	1 1 2	+0,04
34,55	61	2,596	1 3 0	-0,01
40,16	05	2,245	2 2 1	+0,02
41,38	10	2,182	0 4 0	-0,01
42,31	21	2,136	2 0 2	-0,03
47,42	24	1,917	2 2 2	0,00
50,71	18	1,800	0 4 2	0,00
54,98	02	1,670	1 5 0	0,00
57,06	16	1,614	3 1 2	0,00
57,61	09	1,600	3 3 0	+0,02
57,96	09	1,591	2 2 3	-0,01
60,69	35	1,526	2 4 2	-0,01

$\text{In}_{0,7}\text{Li}_{0,1}^{(6)}\square_{0,2}^{(6)}\text{Li}_{0,8}^{(4)}\square_{0,2}^{(4)}\text{VO}_4$ , le lithium se place dans les deux types de site.

Quand  $a = 0$ ,  $\text{In}_{0,7}\square_{0,3}^{(6)}\text{Li}_{0,9}\square_{0,1}^{(4)}\text{VO}_4$ , bien que des lacunes coexistent dans les deux types de site, tout le lithium est uniquement en insertion. Cette dernière hypothèse est la seule qui soit en accord avec le changement de pente en P (Fig. 3); ainsi en partant de  $\text{InVO}_4$ , le lithium n'occupe que les positions tétraédriques interstitielles; lorsque ces dernières sont totalement garnies la formule de la solution solide est  $\text{In}_{0,67}\text{Li}_{0,99}\text{VO}_4$  ce qui correspond à la formule précise de P; au delà de cette composition et jusqu'à  $\text{In}_{0,6}\text{Li}_{1,2}\text{VO}_4$  le lithium excédentaire se place dans une partie des sites octaédriques abandonnés par  $\text{In}^{3+}$ .

Le domaine de la solution solide rencontrée dans le système  $\text{InVO}_4\text{-Li}_3\text{VO}_4$  correspond donc à la formule  $\text{In}_{1-x}\text{Li}_a^{(6)}\square_b^{(6)}\text{Li}_c^{(4)}\square_d^{(4)}\text{VO}_4$  avec  $a + b = x$ ,  $c + d = 1$ , et  $a + c = 3x$ ; il est partagé en deux zones avec  $0 < x \leq 0,33$  et  $a = 0$  pour la première et  $0,33 < x \leq 0,4$  et  $c = 1$  pour la seconde; le changement de pente en P, observé Fig. 3, est dû au passage insertion de lithium à insertion et substitution.

Des mesures de conductivité ionique ont été réalisées sur différents mélanges appartenant à cette zone de solution solide, à plusieurs températures; elles conduisent à des valeurs faibles de l'ordre de  $10^{-7}$  ( $\Omega \text{ cm}$ )<sup>-1</sup> à 493 K (18), bien inférieures, par exemple, à celles du "Lisicon" ( $\text{Li}_{3,5}\text{Zn}_{0,25}\text{GeO}_4$ ) qui est de  $0,13$  ( $\Omega \text{ cm}$ )<sup>-1</sup> à 573 K (21).

### (3) Etude des mixtes $\text{CrVO}_4\text{-Li}_3\text{VO}_4$ et $\text{InVO}_4\text{-CrVO}_4$

(a) En portant les mélanges à  $800^\circ\text{C}$ , l'analyse par diffraction X des phases (poudre ou monocristal) n'a révélé la présence ni de solution solide du type  $\text{Cr}_{1-x}\text{Li}_x\text{VO}_4$ , ni du composé  $\text{CrLi}_3(\text{VO}_4)_2$  (16, 17); par contre, dans le rapport molaire  $\text{CrVO}_4/\text{Li}_3\text{VO}_4$  égal à deux, des monocristaux de couleur jaune ont été extraits de la

masse hétérogène; leurs paramètres cristallins sont voisins de ceux de  $\text{LiVO}_3$  (Tableau I). Une étude similaire avec  $\text{FeVO}_4$  conduit à des cristaux jaune-orangé; leur couleur plus prononcée et leur caractère peu hygroscopique par rapport aux monocristaux de  $\text{LiVO}_3$  nous ont incités à entreprendre une analyse structurale. Les paramètres cristallins sont:  $a = 10,78 \text{ \AA}$ ;  $b = 8,44 \text{ \AA}$ ;  $c = 5,90 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 110,98^\circ$ ;  $Z = 8$ ; groupe d'espace  $\text{C2/c}$ . 798 réflexions ont été mesurées au diffractomètre quatre cercles (18). En utilisant les positions atomiques de  $\text{LiVO}_3$  (20) et après corrections d'absorption et d'extinction, les indices résiduels sont:  $R = 0,039$  et  $R_w = 0,034$  pour 636 réflexions telles que  $F_o \leq 3\sigma F_o$  (18). A partir de sections de Fourier-différence, plusieurs positions atomiques, correspondant à une densité électronique non nulle, ont été attribuées à des ions  $\text{Fe}^{3+}$  avec un faible taux d'occupation; tous les essais d'affinement ont soit divergé soit conduit à des positions atomiques de  $\text{Fe}^{3+}$  entraînant des distances  $\text{Fe-O}$  trop courtes (18). La conclusion de cette étude, qui concerne aussi les cristaux obtenus avec  $\text{CrVO}_4$  et  $\text{InVO}_4$ , est donc que la teneur en ions  $\text{Fe}^{3+}$  est trop faible pour être détectée par diffraction X; ces cristaux colorés et très peu hygroscopiques peuvent être symbolisés par  $\text{LiVO}_3 \cdot R^{3+}$  ( $R = \text{In, Cr, Fe}$ ).

(b) Le recuit des poudres à  $550^\circ\text{C}$  conduit à un mélange hétérogène montrant la présence majoritaire de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et  $\text{LiVO}_3$ . Aucun domaine de solution solide du type  $\text{Cr}_{1-x}\text{Li}_x\text{VO}_4$ , analogue à celui mis en évidence avec In, n'a été trouvé, bien que  $\text{CrVO}_4$  soit isotype et isostructural de  $\text{InVO}_4$  (15). Quelle que soit la méthode de synthèse utilisée (16, 17), le composé  $\text{CrLi}_3(\text{VO}_4)_2$  n'a pas été retrouvé.

(c) Système  $\text{InVO}_4\text{-CrVO}_4$ . Les deux constituants étant à fusion non congruente, l'étude des mixtes portés à fusion ( $1000^\circ\text{C}$ ) s'est avérée inutile car elle conduit à des mélanges hétérogènes où dominent les

oxydes  $V_2O_5$ ,  $In_2O_3$ , et  $Cr_2O_3$ . Par contre, le recuit des poudres (860°C pendant 48 heures) permet la mise en évidence, par diffraction X, d'un large domaine biphasé séparant deux étroits domaines monophasés. Bien que  $CrVO_4$  et  $InVO_4$  soient isotypes et isostructuraux, il ne se forme pas de solution solide continue entre ces composés et la solubilité de  $CrVO_4$  dans  $InVO_4$  est plus grande (de l'ordre de 10% molaire) que celle de  $InVO_4$  dans  $CrVO_4$  (inférieure à 3% molaire) (18).

Ces résultats montrent la difficulté de remplacer les ions  $Cr^{3+}$  par des ions  $Li^+$  et même par des ions voisins (par la charge et la taille) comme  $In^{3+}$ . Ils confirment l'étude infrarouge de ces deux vanadates  $InVO_4$  et  $CrVO_4$  qui montre une charpente de tétraèdres  $VO_4$  du même type mais une nette différence dans la participation de l'élément trivalent à la structure, avec  $Cr^{3+}$  plus engagé dans les liaisons ioniques que  $In^{3+}$  (18, 22).

## Conclusion

Une solution solide continue  $In_{1-x}Li_xVO_4$  a été mise en évidence entre  $InVO_4$  et  $In_{0,6}Li_{1,2}VO_4$ ; elle peut être partagée en deux parties; dans la première, de  $InVO_4$  à  $In_{0,67}Li_{0,99}VO_4$ ,  $Li^+$  s'insère dans la structure de  $InVO_4$  en se logeant dans les sites tétraédriques vacants; dans la seconde, au delà de  $In_{0,67}Li_{0,99}VO_4$ ,  $Li^+$  occupe en plus des sites octaédriques laissés vacants par  $In^{3+}$ . Aucune solution solide du type  $Cr_{1-x}Li_xVO_4$  n'a été trouvée, ni d'ailleurs le composé  $CrLi_3(VO_4)_2$ ; ce fait peut être expliqué par la plus grande participation de  $Cr^{3+}$  à la cohésion de la structure

$CrVO_4$ , qui rend impossible son remplacement par  $Li^+$ .

## Références

1. L. CHEN, L. WANG, G. CHE, ET Z. LI, *Solid State Ionics* **9-10**, 149 (1983).
2. F. D'YVOIRE, M. PINTARD-SCREPEL, E. BRETEY, ET M. DE LA ROCHERE, *Solid State Ionics* **9-10**, 851 (1983).
3. E. I. BURMAKIN, V. N. ALIKIN, ET G. K. STEPANOV, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **20**, 296 (1984).
4. M. PINTARD-SCREPEL, F. D'YVOIRE, ET E. BRETEY, *Stud. Inorg. Chem.* **3**, 215 (1983).
5. W. H. BAUR ET T. OTHA, *J. Solid State Chem.* **44**, 50 (1982).
6. P. G. BRUCE ET A. R. WEST, *J. Solid State Chem.* **44**, 354 (1982).
7. A. R. RODGER, J. KUWANO, ET A. R. WEST, *Solid State Ionics* **15**, 185 (1985).
8. P. G. BRUCE ET A. R. WEST, *Mater. Res. Bull.* **15**, 379 (1980).
9. M. TOUBOUL ET P. TOLEDANO, *J. Solid State Chem.* **38**, 386 (1981).
10. M. TOUBOUL ET D. INGRAIN, *J. Less-Common Met.* **71**, 55 (1980).
11. M. TOUBOUL ET A. POPOT, *J. Less-Common Met.* **115**, 337 (1986).
12. A. R. WEST ET F. GLASSER, *J. Solid State Chem.* **4**, 20 (1972).
13. R. D. SHANNON ET C. CALVO, *J. Solid State Chem.* **6**, 538 (1973).
14. M. TOUBOUL ET P. TOLEDANO, *Acta Crystallogr. Sect B* **36**, 240 (1980).
15. R. C. L. MOONEY, *Acta Crystallogr.* **9**, 113 (1956).
16. J. C. JOUBERT ET A. DURIF, *Bull. Soc. Fr. Min. Crist.* **86**, 430 (1963).
17. G. BLASSE, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **26**, 1473 (1964).
18. A. POPOT, Thèse de docteur-ingénieur, Université Pierre et Marie Curie, Paris (1984).
19. S. M. CHESHNITSKII, A. A. FOTIEV, ET L. L. SURAT, *Zh. Neorg. Khim.* **29**, 2699 (1984).
20. R. D. SHANNON ET C. CALVO, *Canad. J. Chem.* **51**, 265 (1973).
21. H. Y.-P. HONG, *Mater. Res. Bull.* **13**, 117 (1978).
22. M. TOUBOUL ET A. POPOT, *Rev. Chim. Minér.* **22**, 610 (1985).