

# Nouvelles Solutions Solides $L^1(M^{IV})_{2-x}(N^{IV})_x(PO_4)_3$ ( $L = Li, Na$ $M, N = Ge, Sn, Ti, Zr, Hf$ ) Synthèse et Étude par Diffraction x et Conductivité Ionique

JEAN-MARC WINAND,\* ANDRÉ RULMONT, ET PIERRE TARTE

*Institut de Chimie, B06, Université de Liège, B4000 Liège I, Belgium*

Received November 15, 1990

Definite Nasicon-like compounds  $L^1(M^{IV})_2(PO_4)_2$  and new solid solutions  $L^1(M^{IV})_{2-x}(N^{IV})_x(PO_4)_3$  ( $L = Li, Na$ ,  $M, N = Ge, Sn, Ti, Zr, Hf$ ) have been synthesized and studied by X-ray powder diffraction and ionic conductivity measurements. A new single phase of the compound  $LiSn_2(PO_4)_3$  has been obtained for the first time. Concerning the solid solutions, continuous series of well-crystallized single phases can be synthesized in the  $Ti \leftrightarrow Ge$ ,  $Sn \leftrightarrow Ti$ , and  $Sn \leftrightarrow Zr$  systems, but not in the  $Ge \leftrightarrow Zr$ ,  $Zr \leftrightarrow Ti$ , and  $Sn \leftrightarrow Ge$  systems, because of important differences of ionic radii. When solid solutions are possible, the variation of ionic conductivity with  $x$  is regular except in  $LiSn_{2-x}Zr_x(PO_4)_3$ , where it reaches a maximum near  $x = 1$  ( $\sigma \approx 7 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  at 600 K). © 1991 Academic Press, Inc.

## Introduction

Depuis la découverte par Hong et collègues (1, 2) des propriétés de conduction ionique de certains composés de structure Nasicon, de nombreuses études ont été consacrées à cette famille. Très vaste, elle comprend notamment de nombreux phosphates  $(Li, Na)(M^{IV})_2(PO_4)_3$ :  $NaZr_2(PO_4)_3$  (1, 3-14),  $NaGe_2(PO_4)_3$  (3, 5, 14, 15),  $NaTi_2(PO_4)_3$  (3, 5, 14, 16, 17-22),  $NaSn_2(PO_4)_3$  (5, 14, 23),  $NaHf_2(PO_4)_3$  (5, 14, 16, 24)  $LiGe_2(PO_4)_3$  (5, 15, 25, 26),  $LiTi_2(PO_4)_3$  (5, 16, 22, 27-35),  $LiSn_2(PO_4)_3$  (5, 23),  $LiHf_2(PO_4)_3$  (4, 28, 36-38). En ce qui concerne le composé  $LiZr_2(PO_4)_3$ , la littérature est contradictoire (4, 12, 28, 33, 36-40). Un travail récent (40) conclut qu'il peut exister sous deux formes polymorphes; une phase haute température de structure Nasicon et une phase basse

température de structure  $Fe_2(SO_4)_3$  monoclinique. Les conductivités ioniques de  $Li(Zr, Hf, Ti, Ge)_2(PO_4)_3$  et de  $NaZr_2(PO_4)_3$  sont connues (6-12, 25, 27, 28, 31-33, 36-40), mais celles des autres composés  $L^1(M^{IV})_2(PO_4)_3$  ne semblent pas avoir été mesurées. Signalons de plus l'existence de divergences importantes entre les valeurs des conductivités ioniques mesurées par des auteurs différents sur un même composé; certaines mesures, assez anciennes, ont en effet été effectuées à fréquence unique et ne sont donc guère fiables (41).

En ce qui concerne les solutions solides  $L^1(M^{IV})_{2-x}(N^{IV})_x(PO_4)_3$ , à notre connaissance, seul le système  $LiTi_xZr_{2-x}(PO_4)_3$  a été systématiquement examiné (28, 33).

Nous avons en conséquence voulu compléter l'étude de ces composés, surtout afin de déterminer l'influence de la nature des ions monovalent et tétravalent sur la conductivité ionique.

\* To whom correspondence should be addressed.

### Méthodes Expérimentales

Tous les composés ont été synthétisés par réaction à l'état solide; les réactifs ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$ ,  $(M^{\text{IV}})\text{O}_2$ ,  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ), pesés en quantités stoechiométriques, sont mélangés et finement broyés dans un mortier en agate. Le mélange est ensuite très progressivement chauffé dans des creusets de platine jusqu'à une température dépendant du produit (entre 900 et 1250°C). Cette température est souvent 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 ont déjà été décrits (42). Le silicium a été systématiquement utilisé comme étalon en diffraction X.

Les diffractogrammes de poudre ont été indexés par isotopie avec les composés  $L^{\text{I}}(M^{\text{IV}})_2(\text{PO}_4)_3$  de structure Nasicon déjà connus et les mailles obtenues affinées par une méthode de moindres carrés. Nous ne considérons une maille comme acceptable que si elle satisfait aux critères que nous avons définis dans un travail précédent (43).

La conductivité est mesurée, sur des pastilles de poudre frittées 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 (41) et mis en évidence les différentes sources d'erreurs possibles. Il ressort de ces expériences que, même si elle est acceptable, la précision de la méthode n'est pas excellente. Il convient de s'en souvenir, spécialement si l'on compare des résultats provenant d'auteurs différents.

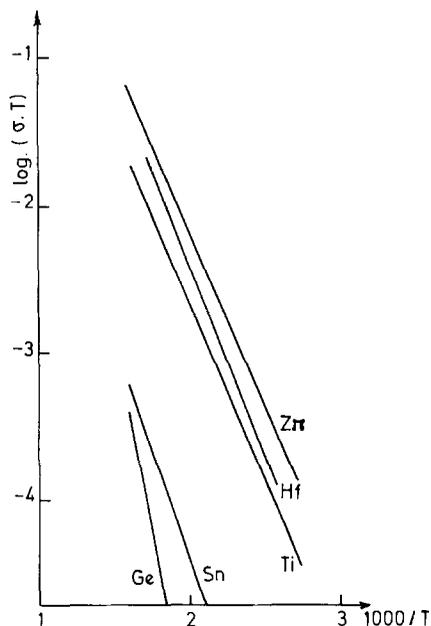


FIG. 1. Conductivité des composés  $\text{Na}(M^{\text{IV}})_2(\text{PO}_4)_3$ .

### Resultats et Discussion

#### Composés $\text{Na}(M^{\text{IV}})_2(\text{PO}_4)_3$

En ce qui concerne ces composés, la figure 1 et le tableau I mettent en évidence deux phénomènes intéressants:

—Le premier est que les conductivités des trois composés  $\text{Na}(\text{Zr}, \text{Hf}, \text{Ti})_2(\text{PO}_4)_3$  sont voisines; celle de  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  est à peine trois fois inférieure à celle de  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ , malgré une diminution importante des paramètres de maille; de plus, leurs énergies d'activation sont presque identiques (aux erreurs de mesure près).

Ceci semble indiquer que ni le diamètre des goulots d'étranglement ni la stabilité énergétique du site occupé par les ions sodium n'ont été profondément modifiés lors de la substitution  $\text{Zr} \rightarrow \text{Ti}$ .

—Le second est la très faible conductivité des composés  $\text{Na}(\text{Sn}, \text{Ge})_2(\text{PO}_4)_3$ ; pour celui de germanium, on peut remarquer que ses paramètres de maille sont nettement plus petits que ceux des autres composés  $\text{Na}(M^{\text{IV}})_2(\text{PO}_4)_3$ , ce qui est susceptible d'in-

TABLEAU I

SOLUTIONS SOLIDES  $M^I(M^{IV})_{2-x}(N^{IV})_x(PO_4)_3$ ; PARAMÈTRES DE MAILLE (Å), ÉNERGIE D'ACTIVATION (kJ/mole) ET CONDUCTIVITÉ IONIQUE ( $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ )

$x$	$a$	$b$	$E_a$	$\sigma_{600 \text{ K}}$	$\sigma_{400 \text{ K}}^a$
(a) $\text{NaGe}_{2-x}\text{Ti}_x(\text{PO}_4)_3$					
0	8,094(1)	21,519(7)	98,5	$2,8 \cdot 10^{-7}$	$(2,2 \cdot 10^{-11})^a$
0,5	8,174(2)	21,558(8)	77	$1,8 \cdot 10^{-6}$	$(1,3 \cdot 10^{-9})^a$
1	8,324(3)	21,654(12)	67,5	$3,8 \cdot 10^{-6}$	$(6,7 \cdot 10^{-9})^a$
1,5	8,403(3)	21,673(10)	58,5	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$7,7 \cdot 10^{-8}$
2	8,486(1)	21,779(3)	45,5	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$3,7 \cdot 10^{-7}$
(b) $\text{NaSn}_{2-x}\text{Ti}_x(\text{PO}_4)_3$					
0	8,502(1)	22,472(6)	55,5	$6,4 \cdot 10^{-7}$	$(4,5 \cdot 10^{-9})^a$
0,5	8,523(1)	22,234(6)	61,5	$2,3 \cdot 10^{-6}$	$(7,4 \cdot 10^{-9})^a$
1	8,531(2)	22,043(8)	59,5	$6,4 \cdot 10^{-6}$	$(2,6 \cdot 10^{-8})^a$
1,5	8,525(4)	21,974(14)	52,5	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$8,0 \cdot 10^{-8}$
2	8,486(1)	21,779(3)	45,5	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$(3,7 \cdot 10^{-7})^a$
(c) $\text{NaSn}_{2-x}\text{Zr}_x(\text{PO}_4)_3$					
0	8,502(1)	22,472(6)	55,5	$6,4 \cdot 10^{-7}$	$(4,5 \cdot 10^{-9})^a$
0,5	8,623(2)	22,356(6)	60,5	$4,8 \cdot 10^{-6}$	$(1,8 \cdot 10^{-8})^a$
1	8,694(3)	22,473(15)	60,5	$2,8 \cdot 10^{-5}$	$9,6 \cdot 10^{-8}$
1,5	8,755(2)	22,697(10)	56,5	$4,1 \cdot 10^{-5}$	$2,3 \cdot 10^{-7}$
2	8,801(1)	22,752(5)	45,5	$7,5 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$
(d) $\text{NaHf}_2(\text{PO}_4)_3$					
	8,772(1)	22,662(4)	49,5	$4,9 \cdot 10^{-5}$	$5,1 \cdot 10^{-7}$
(e) $\text{LiGe}_{2-x}\text{Ti}_x(\text{PO}_4)_3$					
0	8,274(2)	20,450(6)	58	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$
0,5	8,363(6)	20,397(13)	57	$8,3 \cdot 10^{-5}$	$4,2 \cdot 10^{-7}$
1	8,407(4)	20,583(8)	58,5	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$8,0 \cdot 10^{-7}$
1,5	8,454(1)	20,694(7)	50	$4,4 \cdot 10^{-4}$	$4,6 \cdot 10^{-6}$
2	8,509(2)	20,853(9)	38	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$5,1 \cdot 10^{-5}$
(f) $\text{LiSn}_{2-x}\text{Ti}_x(\text{PO}_4)_3$					
0	8,650(1)	21,487(5)			
0,5	8,622(1)	21,353(7)	53,5	$3,4 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-6}$
1	8,575(1)	21,132(6)	54,5	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$
1,5	8,532(2)	20,953(10)	49	$4,6 \cdot 10^{-4}$	$5,3 \cdot 10^{-6}$
2	8,509(2)	20,853(9)	38	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$5,1 \cdot 10^{-5}$
(g) $\text{LiSn}_{2-x}\text{Zr}_x(\text{PO}_4)_3$					
0	8,650(1)	21,487(5)			
0,5	8,672(2)	21,576(10)	50,5	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$
1	8,713(4)	21,746(16)	43	$7,3 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$
1,5	8,788(2)	21,941(9)	41,5	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$7,9 \cdot 10^{-5}$
(h) $\text{LiHf}_2(\text{PO}_4)_3$					
	8,815(1)	22,016(3)	36,5	$3,9 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$

<sup>a</sup> Valeurs extrapolées pour  $\sigma_{400 \text{ K}}$ .

duire un rétrécissement des goulots d'étranglement. Le fait que l'énergie d'activation y soit environ deux fois plus élevée que dans les autres substances  $\text{Na}(M^{\text{IV}})_2(\text{PO}_4)_3$  est en accord avec cette hypothèse.

Toutefois, un tel raisonnement n'est pas applicable au cas de  $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3$  dont la conductivité est environ cent fois inférieure à celles de  $\text{Na}(\text{Zr},\text{Hf},\text{Ti})_2(\text{PO}_4)_3$  (Figure 1) alors que ses paramètres de maille sont tous deux compris entre ceux de  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  et ceux de  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$  (tableau I).

On peut cependant remarquer que Sn et Ge font partie d'une famille principale du tableau périodique tandis que Ti, Zr et Hf appartiennent à une famille secondaire. Même s'il semble bien établi que ces cinq composés sont strictement isotypes, le fait de modifier la structure électronique de l'un des ions constitutifs est susceptible d'induire de légères différences dans les distances et les angles interatomiques.

Cette hypothèse est d'ailleurs en accord avec des études spectroscopiques réalisées au laboratoire (5, 14) et montrant que les spectres vibrationnels des composés  $(\text{Na},\text{K})(M^{\text{IV}})_2(\text{PO}_4)_3$  présentent des différences notables (y compris dans le domaine de fréquences caractéristique des vibrations d'élongation  $\text{PO}_4$ ) suivant que l'ion tétravalent appartienne à une famille principale ou secondaire. Un phénomène similaire se rencontre également dans les composés  $\text{Ag}(M^{\text{IV}})_2(\text{PO}_4)_3$  de structure Nasicon que nous étudions présentement au laboratoire (44).

De plus, même si les paramètres de maille de  $\text{NaSn}_2(\text{PO}_4)_3$  sont compris entre ceux de  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  et ceux de  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ , on notera que son axe  $a$  est presque égal à celui de  $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$  tandis que, au contraire, son axe  $c$  est plutôt proche de celui de  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ ; ainsi, la valeur du rapport (axe  $c$ )/(axe  $a$ ) est de 2,57 pour  $M^{\text{IV}} = \text{Ti}$ , 2,59 pour Zr et Hf, 2,64 pour Sn et 2,66 pour Ge.

Il nous paraît donc fort probable qu'il existe des variations dans les angles ou les distances interatomiques suivant la nature

de l'ion tétravalent; elles pourraient, par exemple, être dues à de légères rotations des tétraèdres  $\text{PO}_4$ . Ceci peut provoquer une réduction du diamètre des goulots d'étranglement, même si les paramètres de maille augmentent.

On constate donc qu'aucune corrélation simple ne peut être établie entre la conductivité ionique et les paramètres de maille, même dans le cas de substances isotypes et contenant le même nombre d'ions migrants; nous avons d'ailleurs abouti à des conclusions similaires lors de l'étude des solutions solides  $\text{Na}_{1+x}(M^{\text{III}})_x\text{Zr}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  (42),  $\text{Li}_3(M^{\text{III}})_2(\text{AsO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$  et  $\text{Na}_3\text{Sc}_2(\text{AsO}_4)_x(\text{PO}_4)_{3-x}$  (45).

Dans le cas de  $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ , la conductivité ionique déterminée par la méthode des impédances complexes suit une loi de type Arrhénius dans tout le domaine de température examiné; nous ne retrouvons donc pas la rupture de pente avec augmentation de l'énergie d'activation signalée par Nagai et collègues (6). Nous avons démontré récemment (41) qu'une telle rupture, uniquement due à des effets de relaxation à l'intérieur de l'échantillon, pouvait survenir lorsque la conductivité était mesurée à une fréquence unique et élevée.

#### Composés $\text{Li}(M^{\text{IV}})_2(\text{PO}_4)_3$

Un premier problème s'est posé en ce qui concerne le composé  $\text{LiSn}_2(\text{PO}_4)_3$ ; Perret and Boudjada (23) l'ont déjà synthétisé et indexé au moyen d'une maille rhomboédrique de type Nasicon ( $a = 8,922 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 56,55^\circ$ ). Cette maille correspond à une maille hexagonale triple de paramètres  $a = 8,453 \text{ \AA}$  et  $c = 22,408 \text{ \AA}$ , nettement différente de celle que nous proposons dans le tableau I ( $a = 8,650(1)$  et  $c = 21,487(5) \text{ \AA}$ ).

Il apparait en fait que cette divergence est due à la température de synthèse. En effet, après trois jours à  $950^\circ\text{C}$  (température utilisée par Perret et Boudjada), le produit obtenu peut effectivement s'indexer de manière partielle au moyen d'une maille hexa-

TABLEAU II  
DIAGRAMMES DE POUVRE INDEXÉS DE  $LiSn_2(PO_4)_3$  SYNTHÉTISÉ À 950 ET 1250°C

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	950°C			1250°C		
			<i>d</i> <sub>obs</sub>	<i>d</i> <sub>calc</sub>	<i>I</i>	<i>d</i> <sub>obs</sub>	<i>d</i> <sub>calc</sub>	<i>I</i>
0	1	2	6,13	6,13	30	6,16	6,15	15
1	0	4	4,451	4,447	100	4,364	4,365	100
1	1	0	4,224	4,224	65	4,324	4,325	65
1	1	3	3,676	3,676	40	3,703	3,702	60
0	2	4	3,063	3,062	50	3,075	3,072	75
			3,054	Non indexé	65			
1	1	6	2,801	2,797	65	2,758	2,758	60
2	1	1	2,743	2,743	5	2,806	2,807	15
0	1	8	2,613	2,614	5			
2	1	4	2,4786	2,4790	40			
3	0	0	2,4380	2,4384	25	2,5034	2,5046	80
1	2	5				2,3649	2,4969	
3	0	3	2,3166	2,3178	5		2,3643	2
2	0	8	2,2227	2,2227	5	2,1834	2,1827	10
1	0	10	2,1412	2,1410	10	2,0648	2,0653	10
2	2	0	2,1132	2,1118	2	2,1628	2,1634	5
1	1	9				2,0891	2,0901	5
3	0	6	2,0382	2,0412	10	2,0470	2,0482	5
1	2	8	1,9753 <sup>a</sup>	1,9670	5	1,9483	1,9486	35
0	1	11	1,9602	1,9610	10			
1	3	4	1,9038 <sup>a</sup>	1,9074	25	1,9378	1,9377	30
0	2	10	1,9166 <sup>a</sup>	1,9097	15	1,8639	1,8638	10
2	2	6	1,8331 <sup>a</sup>	1,8379	15	1,8509	1,8511	30
4	0	4		1,7384		1,7678	1,7683	5
2	1	10	1,7380	1,7400	30			
						1,7119	1,7116	35

<sup>a</sup> Indexations peu précises.

gonale ( $a = 8,444(2)$ ,  $c = 22,424(8)$  Å) très proche de celle proposée par ces auteurs. Toutefois, on remarque que les indexations de plusieurs pics apparaissent peu précises tandis qu'un pic intense, situé vers 3,054 Å, n'est pas indexé (tableau II). Comme Perret and Boudjada ont publié uniquement les valeurs des paramètres de maille (et pas celles des  $d$  qu'ils ont observés), une comparaison plus approfondie avec nos résultats est difficile. Remarquons seulement que le pic situé à 3,054 Å peut être assez difficile à détecter en raison de son recouvrement avec celui situé à 3,063 Å.

Prolonger d'une semaine le traitement à 950°C ne provoque pas d'évolution signifi-

cative. Par contre, après une nuit vers 1100°C, l'intensité du pic situé à 3,054 Å diminue sensiblement, et il se confond avec celui situé à 3,063 Å pour former un pic assez large. On constate également l'apparition d'un pic peu intense vers 4,36 Å; son intensité augmente après une nuit vers 1150°C tandis que celles des pics situés à 4,451 et 4,224 Å diminuent. Cette évolution est encore plus marquée après une nuit à 1200°C. Enfin, après traitement à 1250°C, nous obtenons le diagramme X donné dans le tableau II; l'indexation devient alors totalement satisfaisante.

On note une évolution qualitativement similaire dans les spectres Raman; elle con-

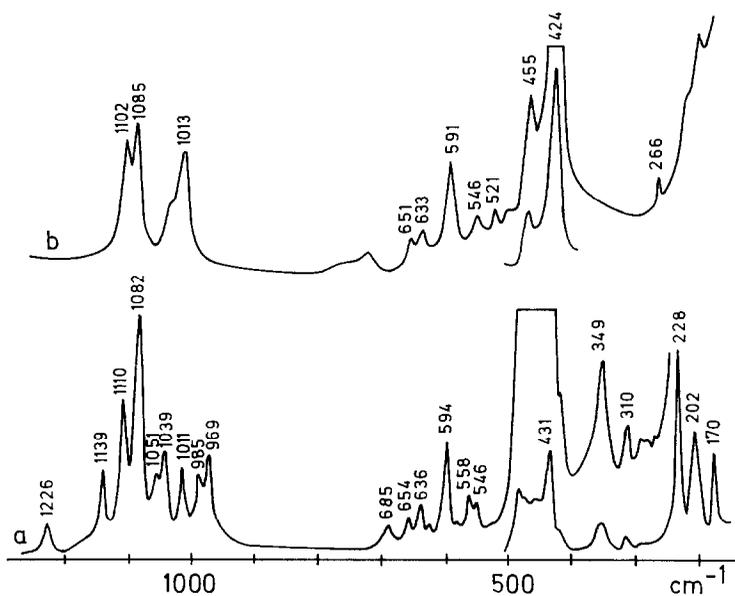


FIG. 2. Spectres Raman de  $\text{LiSn}_2(\text{PO}_4)_3$  synthétisé à  $950^\circ\text{C}$  (a) et  $1250^\circ\text{C}$  (b).

cerne à la fois les fréquences et les intensités des bandes. Le spectre du produit traité à  $950^\circ\text{C}$  présente ainsi, dans le domaine des vibrations de valence des  $\text{PO}_4$ , un nombre de modes actifs supérieur au maximum prévu par la théorie des groupes pour les phases de structure Nasicon (14), ce qui n'est plus le cas pour le produit synthétisé à  $1250^\circ\text{C}$  (Fig. 2).

En conclusion, il semble bien que les produits obtenus à des températures inférieures soient des mélanges d'une phase de structure Nasicon, mais dont la composition exacte n'est pas  $\text{LiSn}_2(\text{PO}_4)_3$ , et d'une autre phase dont à la fois la structure et la composition restent à déterminer. Remarquons encore que ce problème ne semble pas se poser dans les solutions solides  $\text{Li}(\text{Sn})_{2-x}(\text{N}^{\text{IV}})_x(\text{PO}_4)_3$  que nous avons étudiées (voir plus loin); le remplacement d'environ 25% de l'étain par du zirconium ou du titane favorise l'obtention de la phase de type Nasicon pure. Le composé  $\text{LiSn}_2(\text{PO}_4)_3$  semble d'ailleurs peu stable; un recuit d'une semaine vers  $1100^\circ\text{C}$  semble provoquer une décom-

position progressive, principalement caractérisée en diffraction X par l'apparition d'un pic situé vers  $3,341 \text{ \AA}$ , pic dont l'intensité augmente avec la durée du recuit.

Sans doute pour cette raison, nous n'avons pas pu mesurer la conductivité de  $\text{LiSn}_2(\text{PO}_4)_3$ . En effet, les pastilles s'altèrent durant le frittage et deviennent extrêmement friables.

Dans le cas du composé  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ , nous ne sommes jamais parvenus à obtenir une phase pure par réaction à l'état solide; vers  $900^\circ\text{C}$ , nous obtenons une phase proche de la phase monoclinique signalée dans la littérature (39, 40), mais impure aux rayons X. A des températures supérieures, il semble que nous obtenions des mélanges des deux phases de type  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  monoclinique et Nasicon (40), ceci quel que soit le réactif utilisé ( $\text{ZrO}_2$  ou l'oxychlorure plus réactionnel  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ).

En conclusion, il semble que  $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$  ne puisse être obtenu sous forme de phase pure que si la synthèse est effectuée par la méthode "sol-gel" (40). Par contre, alors

que hafnium et zirconium présentent presque toujours des comportements similaires, le composé  $LiHf_2(PO_4)_3$  de structure Nasicon est synthétisé sans difficulté.

Le remplacement d'environ 25% du zirconium de  $LiZr_2(PO_4)_3$  par du hafnium permet d'ailleurs d'obtenir une phase pure de type Nasicon.

On constate que la conductivité des trois composés  $Li(Ge,Ti,Hf)_2(PO_4)_3$ , tous de structure Nasicon, est nettement supérieure (entre 50 et 100 fois) à celle des composés de sodium correspondant (tableau I). Ceci est plus que probablement dû à la faible taille des ions  $Li^+$  (en coordinence 6, les rayons ioniques sont égaux à 0,76 Å pour  $Li^+$  et à 1,02 Å pour  $Na^+$  (46)). Ce faible rayon ionique devrait en effet faciliter le passage dans les goulots d'étranglement.

#### Solutions solides $L^I(M^{IV})_{2-x}(N^{IV})_x(PO_4)_3$

Afin de mieux cerner le problème, nous avons synthétisé plusieurs solutions solides  $Li(M^{IV})_{2-x}(N^{IV})_x(PO_4)_3$  et  $Na(M^{IV})_{2-x}(N^{IV})_x(PO_4)_3$ . Dans le cas de  $LiTi_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ , seul système de ce type déjà étudié, il est connu (28) que la solution solide est continue mais que, entre  $x = 0,6$  et  $x = 1,5$ , les pics de diffraction X s'élargissent considérablement, rendant impossible une indexation précise. Ceci serait dû à la différence de taille entre  $Zr^{4+}$  et  $Ti^{4+}$ , probablement suffisante pour créer au sein de la maille des tensions responsables de cet élargissement des pics de diffraction (en coordinence 6, les rayons ioniques sont égaux à 0,72 et 0,605 Å, respectivement (46)).

Les résultats des essais systématiques auxquels nous nous sommes livrés sont en accord avec cette conclusion. Nous pouvons distinguer quatre cas, que nous avons classés par ordre de différence décroissante entre les rayons de  $M$  et de  $N$ :

(1) Obtention d'un mélange de deux phases bien cristallisées dont les paramètres de maille sont très proches de ceux des composés extrêmes. Ainsi, la composition  $NaZrGe(PO_4)_3$  est un mélange d'une phase de

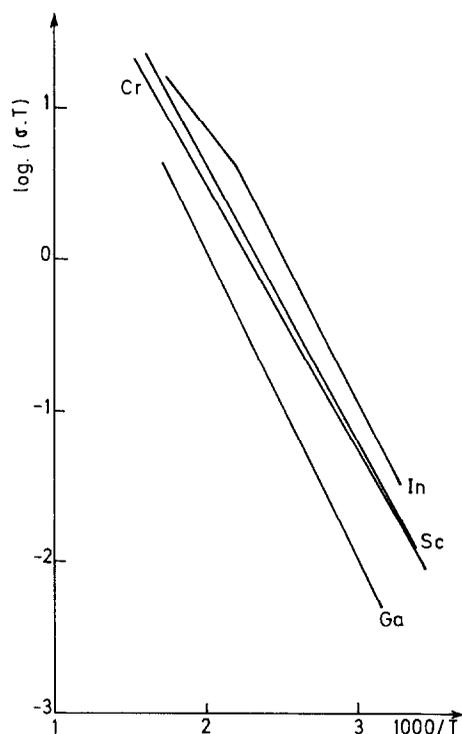


FIG. 3. Conductivité des phases de composition  $Li_{1,2}(M^{III})_{0,2}Sn_{0,9}Zr_{0,9}(PO_4)_3$ .

paramètres  $a = 8,775(3)$  Å et  $c = 22,688(12)$  Å et d'une phase de paramètres  $a = 8,099(2)$  et  $c = 21,973(9)$  Å. Il se forme donc une solution solide, mais d'étendue très restreinte.

(2) Obtention d'un mélange de deux phases présentant toutes deux des pics de diffraction trop larges pour permettre une indexation (cas de  $NaGeSn(PO_4)_3$ ).

(3) Obtention d'une solution solide apparemment continue, mais dont les pics de diffraction sont fortement élargis (cas de  $NaZrTi(PO_4)_3$ ).

(4) Enfin, lorsque les rayons ioniques deviennent suffisamment proches ( $Ti \leftrightarrow Ge$ ,  $Sn \leftrightarrow Ti$  et  $Sn \leftrightarrow Zr$ ), nous obtenons des solutions solides continues (tableau I) dont les pics de diffraction demeurent fins à la condition de traiter les produits à des températures suffisamment élevées (1000–1100°C).

TABLEAU III

ENERGIE D'ACTIVATION (kJ/mole) ET CONDUCTIVITÉ IONIQUE ( $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) DES COMPOSITIONS  
 $\text{Li}_{1,2}(\text{M}^{\text{III}})_{0,2}\text{Sn}_{0,9}\text{Zr}_{0,9}(\text{PO}_4)_3$  ( $M = \text{Cr, Ga, In, Sc}$ )

Composition	$E_a$	$\sigma_{600 \text{ K}}$	$\sigma_{300 \text{ K}}$
$\text{Li}_{1,2}\text{Cr}_{0,2}\text{Sn}_{0,9}\text{Zr}_{0,9}(\text{PO}_4)_3$	33,5	$2,3 \cdot 10^{-2}$	$5,4 \cdot 10^{-5}$
$\text{Li}_{1,2}\text{Ga}_{0,2}\text{Sn}_{0,9}\text{Zr}_{0,9}(\text{PO}_4)_3$	38,5	$9,3 \cdot 10^{-3}$	$8,4 \cdot 10^{-6}$
$\text{Li}_{1,2}\text{Sc}_{0,2}\text{Sn}_{0,9}\text{Zr}_{0,9}(\text{PO}_4)_3$	34,5	$2,8 \cdot 10^{-2}$	$5,8 \cdot 10^{-5}$
$\text{Li}_{1,2}\text{In}_{0,2}\text{Sn}_{0,9}\text{Zr}_{0,9}(\text{PO}_4)_3$ (b.T.)	37,5		$9,0 \cdot 10^{-5}$
$\text{Li}_{1,2}\text{In}_{0,2}\text{Sn}_{0,9}\text{Zr}_{0,9}(\text{PO}_4)_3$ (h.T.)	24,5	$3,2 \cdot 10^{-2}$	

Dans ce cas, les variations des paramètres de maille avec le taux de substitution sont relativement régulières, excepté pour les systèmes  $\text{NaSn}_{2-x}\text{Zr}_x(\text{PO}_4)_3$  et  $\text{LiGe}_{2-x}\text{Ti}_x(\text{PO}_4)_3$ , où la valeur de l'axe  $c$  semble passer par un minimum vers  $x = 0,5$  (tableau I).

Nous n'avons pas estimé utile d'étudier les solutions solides des composés de hafnium, étant donné que ce dernier adopterait probablement le même comportement que le zirconium.

La conductivité des solutions solides  $\text{Li}(\text{M}^{\text{IV}})_{2-x}(\text{N}^{\text{IV}})_x(\text{PO}_4)_3$  et  $\text{Na}(\text{M}^{\text{IV}})_{2-x}(\text{N}^{\text{IV}})_x(\text{PO}_4)_3$  varie assez régulièrement avec  $x$  (tableau I) même si l'énergie d'activation passe quelquefois par un maximum. La seule exception est le système  $\text{LiSn}_{2-x}\text{Zr}_x(\text{PO}_4)_3$  dans lequel  $\sigma$  semble passer par un maximum assez prononcé vers  $x = 1$ .

#### Compositions dérivées de $\text{LiSnZr}(\text{PO}_4)_3$

Comme la conductivité de la composition  $\text{LiSnZr}(\text{PO}_4)_3$  est la plus élevée de toutes celles mesurées dans ce travail, nous avons tenté de l'améliorer encore grâce à des substitutions chimiques. D'après la littérature, l'une des manières les plus efficaces pour y parvenir à partir des composés  $\text{Li}(\text{M}^{\text{IV}})_2(\text{PO}_4)_3$  tout en préservant la structure Nasicon est la réalisation de solutions solides  $\text{Li}_{1+x}(\text{M}^{\text{III}})_x(\text{N}^{\text{IV}})_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  ( $M = \text{In, Cr, Al, Ga, Sc}$ ) (25, 27-32, 34, 47). Par analogie, nous avons donc synthétisé des compositions  $\text{Li}_{1+2x}(\text{M}^{\text{III}})_{2x}\text{Sn}_{1-x}\text{Zr}_{1-x}(\text{PO}_4)_3$

( $M = \text{In, Cr, Ga, Sc}$ ). Pour  $x = 0,2$ , nous observons en diffraction X l'apparition de pics supplémentaires, ce qui montre que nous avons obtenu un mélange de phases. Par contre, aucun pic supplémentaire d'intensité significative n'est détecté pour  $x = 0,1$ . Remarquons cependant qu'il n'est pas certain que nous ayons réellement obtenu des phases pures car les radiogrammes X sont quasiment identiques à celui de  $\text{LiSnZr}(\text{PO}_4)_3$  (les pics de diffraction n'ont pas subi de décalage significatif). Il est difficile de dire si cette absence de décalage est due au faible taux de substitution ou à la possibilité que nous ayons en fait obtenu un mélange constitué de  $\text{LiSnZr}(\text{PO}_4)_3$  et d'une seconde phase trop peu abondante pour être décelée. Remarquons que Li et collègues (25) ont signalé également l'absence de modifications significatives des radiogrammes X dans le cas de la solution solide  $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ . Quoi qu'il en soit, nous constatons que la substitution provoque une diminution de l'énergie d'activation et augmente significativement la conductivité, celle-ci pouvant atteindre  $3 \times 10^{-2} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  à 600 K (tableau III et figure 3). Ces matériaux se classent donc parmi les bons conducteurs de l'ion  $\text{Li}^+$ . Dans le cas où  $M = \text{In}$ , remarquons qu'aucun pic n'est détecté par analyse thermo-différentielle; la rupture de pente observée dans la loi de type Arrhénius (Fig. 3) n'est donc probablement pas due à une transition de phase, mais plutôt à des effets de relaxation à l'intérieur de l'échan-

tillon, phénomène déjà signalé lors de mesures de conductivité ionique menées à bien à partir de pastilles de poudre frittées (41).

### Acknowledgments

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.

### 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. L. O. HAGMAN ET P. KIERKEGAARD, *Acta Chem. Scand.* **22**(6) (1968).
4. B. MATKOVIC, B. PRODIC ET M. SLJUKIC, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1777 (1968).
5. C. ANSAY, Mémoire de Licence, Université de Liège (1979).
6. M. NAGAI, S. FUJITSU ET T. KANAZAWA, *J. Am. Ceram. Soc.* **63**, 476 (1980).
7. C. DELMAS, J. C. VIALA, R. OLAZCUAGA, G. LE FLEM, P. HAGENMULLER, F. CHERKAOUI ET R. BROCHU, *Mater. Res. Bull.* **16**, 83 (1981).
8. C. DELMAS, R. OLAZCUAGA, G. LE FLEM, P. HAGENMULLER, F. CHERKAOUI ET R. BROCHU, *Mater. Res. Bull.* **16**, 285 (1981).
9. C. DELMAS, J. C. VIALA, R. OLAZCUAGA, G. LE FLEM, P. HAGENMULLER, F. CHERKAOUI ET R. BROCHU, *Solid State Ionics* **3/4**, 209 (1981).
10. M. NAGAI, S. FUJITSU, T. KANAZAWA ET H. YANAGIDA, *J. Mater. Sci.* **16**, 1633 (1981).
11. M. NAGAI, S. FUJITSU ET T. KANAZAWA, *Solid State Ionics* **3/4**, 227 (1981).
12. M. BARJ, H. PERTHUIS ET PH. COLOMBAN, *Solid State Ionics* **9-10**, 845 (1983).
13. M. BARJ, H. PERTHUIS ET PH. COLOMBAN, *Solid State Ionics* **11**, 157 (1983).
14. P. TARTE, A. RULMONT ET C. MERCKAERT-ANSAY, *Spectrochim. Acta Part A* **42**, 1009 (1986).
15. N. S. SLOBODYANIK, P. G. NAGORNYI ET T. I. ZHUNKOVSKAYA, *Zh. Neorg. Khim.* **26**, 1555 (1981).
16. R. MASSE, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **93**, 500 (1970).
17. V. V. PECHKOVSKII, E. D. DZYUBA, G. J. SALONETS, T. I. BARANNIKOVA ET N. A. IVKOVICH, *Zh. Neorg. Khim.* **33**, 2937 (1988).
18. C. E. BAMBERGER, G. M. BEGUN ET O. B. CAVIN, *J. Solid State Chem.* **73**, 317 (1988).
19. R. PERRET, *J. Less-Common Met.* **144**, 195 (1988).
20. S. SENBHAGARAMAN ET A. M. UMARJI, *J. Solid State Chem.* **85**, 169 (1990).
21. C. DELMAS, F. CHERKAOUI, A. NADIRI ET P. HAGENMULLER, *Mater. Res. Bull.* **22**, 631 (1987).
22. Y. YONG ET PANG WENGIN, *Mater. Res. Bull.* **25**, 841 (1990).
23. R. PERRET ET A. BOUJADA, *C.R. Acad. Sci. Paris Sér. C* **282**, 245 (1976).
24. N. G. CHERNORUKOV, M. I. ZHUK ET E. N. VELIKZHANINA, *Zh. Neorg. Khim.* **34**, 1738 (1989).
25. S. C. LI, J. Y. CAI ET Z. X. LIN, *Solid State Ionics* **28-30**, 1265 (1988).
26. M. ALAMI, R. BROCHU, C. PARENT ET G. LE FLEM, *C.R. Acad. Sci. Paris Sér. II* **306**, 1349 (1988).
27. LI SHI-CHUN ET LIN ZU-XIANG, *Solid State Ionics*, **9-10**, 835 (1983).
28. M. A. SUBRAMANIAN, R. SUBRAMANIAN ET A. CLEARFIELD, *Solid State Ionics* **18-19**, 562 (1986).
29. Z. X. LIN, H. J. YU, S. C. LI ET S. B. TIAN, *Solid State Ionics* **31**, 91 (1988).
30. D. TRAN-QUI, S. HAMDOUNE, J. L. SOUBEYROUX ET E. PRINCE, *J. Solid State Chem.* **72**, 309 (1988).
31. S. HAMDOUNE, D. TRAN-QUI ET E. J. L. SCHOULER, *Solid State Ionics* **18-19**, 587 (1986).
32. Z. X. LIN, H. J. YU, S. C. LI ET S. B. TIAN, *Solid State Ionics* **18-19**, 549 (1986).
33. M. CASCIOLA, U. COSTANTINO, I. G. KROGH-ANDERSEN ET E. KROGH-ANDERSEN, *Solid State Ionics* **37**, 281 (1990).
34. A. NADIRI ET C. DELMAS, *C.R. Acad. Sci. Paris Sér. II* **304**, 415 (1987).
35. H. AONO, E. SUGIMOTO, Y. SADAOKA, N. IMANAKA ET G. ADACHI, *Chem. Lett.*, 331 (1990).
36. R. D. SHANNON, B. E. TAYLOR, A. D. ENGLISH ET T. BERZINS, *Electrochim. Acta* **22**, 783 (1977).
37. B. E. TAYLOR, A. D. ENGLISH ET T. BERZINS, *Mater. Res. Bull.* **12**, 171 (1977).
38. B. V. R. CHOWDARI, K. RADHAKRISHNAN, K. A. THOMAS ET G. V. SUBBA RAO, *Mater. Res. Bull.* **24**, 221 (1989).
39. M. CASCIOLA, U. COSTANTINO, L. MERLINI, I. G. KROGH-ANDERSEN ET E. KROGH-ANDERSEN, *Solid State Ionics*, **26**, 229 (1988).
40. F. SUDREAU, D. PETIT ET J. P. BOILOT, *J. Solid State Chem.* **83**, 78 (1989).
41. J. M. WINAND ET J. DEPIREUX, *Europhys. Lett.* **8**, 447 (1989).
42. J. M. WINAND, A. RULMONT ET P. TARTE, *J. Mater. Science* **25**, 4008 (1990).
43. J. M. WINAND, *C.R. Acad. Sc. Paris Sér. II* **309**, 1475 (1989).
44. J. M. WINAND, A. RULMONT AND P. TARTE, résultats à publier.
45. J. M. WINAND, A. RULMONT ET P. TARTE, *J. Solid State Chem.* **87**, 83 (1990).
46. R. D. SHANNON, *Acta Crystallogr. Sect. A* **32**, 751 (1976).
47. S. HAMDOUNE, M. GONDRAND ET D. TRAN-QUI, *Mater. Res. Bull.* **21**, 237 (1986).