

## Sur les Transformations des Structures Columbite et Trirutile Étude du Système $\text{NiNb}_2\text{O}_6\text{-NiF}_2$

JEAN SENEGAS ET JEAN GALY

*Service de Chimie Minérale Structurale de l'Université de Bordeaux I, associé au CNRS,  
351 cours de la Libération 33-Talence, France*

Received February 28, 1972

L'étude du système  $\text{NiNb}_2\text{O}_6\text{-NiF}_2$  a permis de mettre en évidence une solution solide inédite  $\text{Ni}_{3-2x}\text{Nb}_{2x}\text{O}_{6x}\text{F}_{6(1-x)}$  de type rutile dont l'extension croît avec la température ( $0 \leq x \leq 0,65$  à  $800^\circ\text{C}$ ). La variété columbite de  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  se transforme à haute température en rutile. Des mécanismes de diffusion ont été proposés pour expliquer la rapidité de la transition rutile  $\rightarrow$  columbite du niobate  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  et comment ce processus peut être ralenti par l'introduction de défauts de Wadsley.

Un nombre important de phases oxygénées comporte un empilement hexagonal compact d'anions. Récemment Andersson et Galy (1) ont déduit un grand nombre de structures de compositions diverses par introduction de défauts de Wadsley et de plans de cisaillement dans ces empilements et en les reliant à des structures types simples comme  $\text{PdF}_3$ ,  $\text{PbO}_2 \alpha$  ou rutile.

Ces auteurs ont proposé en 1969 un mécanisme pour la transformation rutile  $\rightarrow$   $\text{PbO}_2 \alpha$ : celui-ci consiste en un simple réarrangement cationique, l'empilement hexagonal compact des oxygènes restant inaltéré (2).

En 1970 Simons et Dachille (3) rapportaient un mécanisme identique pour la transformation sous pression rutile  $\rightarrow$   $\text{TiO}_2$  II ( $\text{TiO}_2$  II est isotype de  $\text{PbO}_2 \alpha$ ).

Les structures rutile et  $\text{PbO}_2 \alpha$  servent de base à deux importantes familles de composés de formule  $\text{AB}_2\text{O}_6$ , dans lesquelles l'ordre entre cations A et B conduit à des structures trirutile et columbite.

Récemment des mécanismes de transformation ont été proposés pour le passage de la structure trirutile aux structures de types  $\text{Li}_2\text{ZrF}_6$  et  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  (4). Celles-ci ont été effectivement mises en évidence sous pression au laboratoire (5). La transformation directe columbite  $\rightleftharpoons$  trirutile n'a jamais été reportée.

L'idée de départ de ce travail consistait, à partir d'une phase  $\text{AB}_2\text{O}_6$  de structure columbite

ou trirutile, d'étudier l'influence des substitutions au sein d'une solution solide  $\text{AB}_2\text{O}_6\text{-A}_2\text{BX}_6$ , dans laquelle X serait soit l'oxygène soit le fluor. Nous avons choisi pour cations A et B le nickel + II et le niobium + V.  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  possède une structure columbite qui se transforme à haute température en rutile. On pouvait se demander si, dans la mesure où elle existerait, la phase  $\text{Ni}_2\text{NbO}_3\text{F}_3$  comporterait une structure ordonnée columbite ou trirutile.

### Travaux Antérieurs sur $\text{NiNb}_2\text{O}_6$

Brandt (6) a préparé pour la première fois  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  par chauffage à  $1200^\circ\text{C}$  pendant 3 jours du mélange  $\text{Ni}_2\text{CO}_3 + \text{Nb}_2\text{O}_5$ . Il indexe le spectre X de  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$  par isotypie avec la columbite naturelle (Fe, Mn)  $\text{Nb}_2\text{O}_6$ . Ses paramètres figurent au Tableau I.

Goldschmidt, dans une étude sur le système  $\text{NiO-Nb}_2\text{O}_5$  (7) rapporte que pour cette composition 1-1 existe une phase rutile R, stable à haute température seulement. Les paramètres de cette variété sont les suivants:  $a = 4,726 \text{ \AA}$ ,  $c = 3,044 \text{ \AA}$ .

Sans préciser la température de transition, il annonce que cette phase R est susceptible de se transformer par refroidissement en phase de type columbite C (Tableau I); celle-ci n'apparaîtrait en fait à basse température que pour un léger excès de NiO.

TABLEAU I  
DONNÉES CRISTALLOGRAPHIQUES RELATIVES A  $\text{NiNb}_2\text{O}_6\text{C}$

	Brandt (6)	Goldschmidt (7)	Ce travail
Paramètres	$a = 5,013 \text{ \AA}$ $b = 14,01 \text{ \AA}$ $c = 5,661 \text{ \AA}$	$a = 5,001 \text{ \AA}$ $b = 12,448 \text{ \AA}$ $c = 5,917 \text{ \AA}$	$a = 5,024 \pm 0,002 \text{ \AA}$ $b = 14,018 \pm 0,004 \text{ \AA}$ $c = 5,678 \pm 0,002 \text{ \AA}$
Groupe d'espace	<i>Pbcn</i>	—	<i>Pbcn</i>
$d_{\text{exp}}$	—	—	$5,64 \pm 0,03$
$d_x$	5,69	6,14	5,66
Z	4	4	4

### Étude Chimique et Cristallographique

#### Produits de Départ

L'oxyde de nickel utilisé titre 99,998 %. L'oxyde de niobium  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , de pureté supérieure à 99,5 %, est séché pendant 24 hr à 300°C sous oxygène. Le fluorure de nickel  $\text{NiF}_2$  de pureté comparable est préalablement desséché et conservé en dessiccateur.

#### Préparation de $\text{NiNb}_2\text{O}_6$

Deux traitements thermiques de 24 hr à 1250°C, sous courant d'oxygène, d'un mélange –quantité stoechiométrique des oxydes de nickel et de niobium permettent de préparer le métaniobate  $\text{NiNb}_2\text{O}_6$ . Après refroidissement l'analyse radiocristallographique montre qu'il s'agit de la variété C. Les paramètres affinés sont consignés au Tableau I.

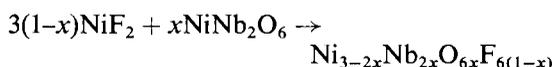
#### Synthèse de $\text{Ni}_2\text{NbO}_3\text{F}_3$

Nous avons opéré en tube scellé d'or à partir du mélange  $\text{NiNb}_2\text{O}_6 + 3\text{NiF}_2$ . La température était fixée à 800°C. Deux traitements thermiques de 24 hr suivis d'une trempe à l'eau, conduisent à une phase  $\text{Ni}_2\text{NbO}_3\text{F}_3$  radiocristallographiquement pure. Celle-ci cristallise dans le système quadratique avec une structure de type rutile. Le spectre X indique l'absence, à l'encontre de ce que nous étions tentés de prévoir, de tout ordre à grande distance des cations.

$\text{NiF}_2$  est également rutile. Nous avons alors entrepris l'étude du système  $\text{NiF}_2\text{--NiNb}_2\text{O}_6$  dans son ensemble pour situer les domaines d'existence de toutes les phases susceptibles de se former en fonction de la composition et de la température.

### Étude du Système $\text{NiF}_2\text{--NiNb}_2\text{O}_6$

Nous avons obtenu des solutions solides selon l'équation de réaction:



pour toutes les valeurs de  $x$  comprises entre 0 et 1.

Le méthode de préparation utilisée lors de la synthèse de  $\text{Ni}_2\text{NbO}_3\text{F}_3$  a été généralisée à tout le système.

La caractérisation des phases s'effectue par analyse radiocristallographique.

A 800°C les phases suivantes ont été mises en évidence:

$0 \leq x \leq 0,65$ : un domaine de solutions solides de type rutile.

$0,65 < x < 1$ : un domaine biphasé comprenant la phase limite  $\text{Ni}_{1,70}\text{Nb}_{1,30}\text{O}_{3,90}\text{F}_{2,10}$  et  $\text{NiNb}_2\text{O}_6\text{C}$ .

La variation avec  $x$  des paramètres  $a$  et  $c$  est donnée à la Fig. 1a.

### Étude du Système en Fonction de la Température

Selon le domaine de températures considéré diverses méthodes d'exploration ont été utilisées.

pour  $600^\circ\text{C} < t < 800^\circ\text{C}$  des recuits prolongés,  
pour  $800^\circ\text{C} < t < 1000^\circ\text{C}$  des trempes à l'eau.

Les échantillons obtenus pour  $0 \leq x \leq 0,8$  sont alors soumis à l'analyse radiocristallographique.

Les compositions suivantes  $x = 0,9$  et  $x = 1$ , préparées à 1000°C ont fait ensuite l'objet d'une étude par analyse thermique différentielle jusqu'à 1400°C.

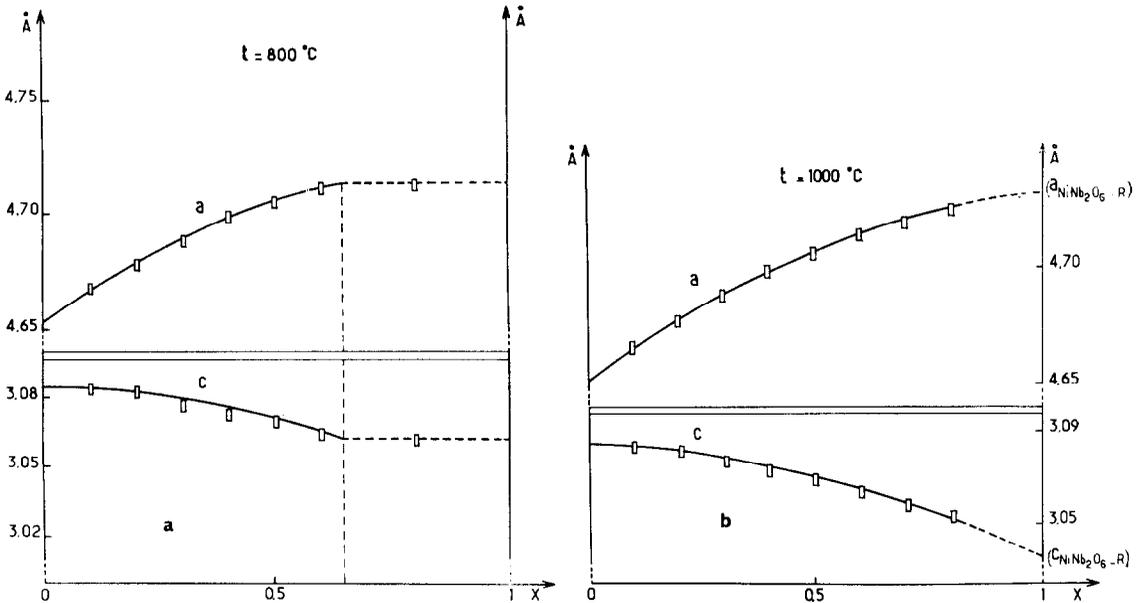
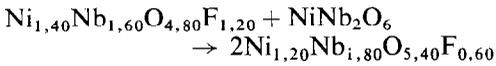


FIG. 1a. Variation des paramètres de la phase Ni<sub>3-2x</sub>Nb<sub>2x</sub>O<sub>6x</sub>F<sub>6(1-x)</sub> en fonction de la composition à 800°C. (b) Variation des paramètres de la phase Ni<sub>3-2x</sub>Nb<sub>2x</sub>O<sub>6x</sub>F<sub>6(1-x)</sub> en fonction de la composition à 1000°C.

On observe pour *x* = 0,9 un pic à 1220 ± 10°C correspondant au passage du domaine biphasé R + C au domaine monophasé R, soit à la réaction



pour *x* = 1, c'est à dire pour NiNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> le pic à 1340 ± 10°C correspond à la transformation columbite ⇌ rutile. Une étude à la chambre de diffraction haute température confirme la struc-

ture rutile de NiNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> au-dessus de cette température.

Nous avons ainsi précisé le domaine d'existence de la solution solide de type rutile en fonction de la température. Celui-ci s'élargit au fur et à mesure qu'elle augmente (Fig. 2). Ce résultat implique l'existence à température élevée de la seule variété rutile. Nous avons pu préciser la température de transition C ⇌ R pour NiNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, qui est de 1340 ± 10°C.

La Fig. 1b représente l'évolution des paramètres *a* et *c* de la phase R à 1000°C. L'échantillon correspondant à la composition limite *x* = 0,80 a été soumis à des recuits à des températures comprises entre 600 et 1000°C. Aucune modification significative des paramètres n'a été observée.

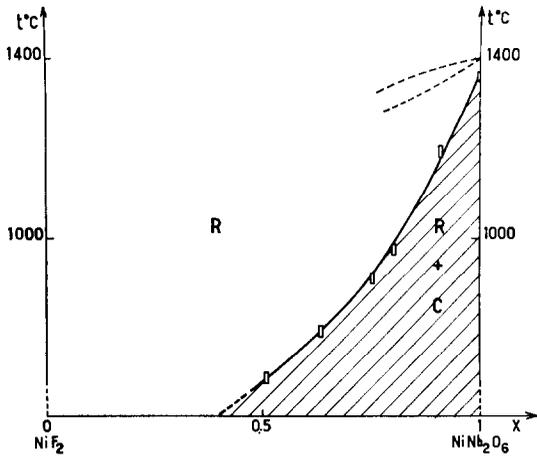


FIG. 2. Diagramme binaire NiF<sub>2</sub>-NiNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> en fonction de la température et de la composition.

### Discussion

Le domaine de la solution solide de type rutile est remarquablement étendu. Il s'accroît quand la température augmente, phénomène prévisible dès lors qu'une transition columbite-rutile a effectivement été mise en évidence à haute température pour le métaniobate.

La columbite, variété ordonnée, ne semble avoir aucun domaine d'existence.

Pour *x* = 0,50, c'est à dire pour la composition Ni<sub>2</sub>NbO<sub>3</sub>F<sub>3</sub>, il n'apparaît sur les spectres aucune

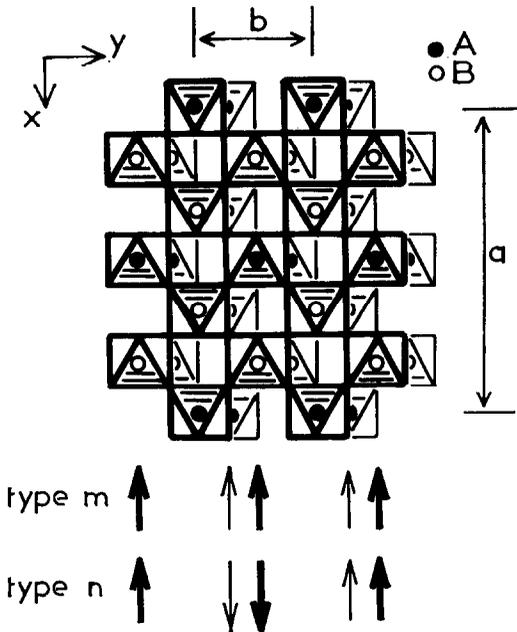


FIG. 3. Projection idéalisée de la structure columbite (hypothèses de type *m* et de type *n*).

raie de surstructure; il n'y a pas d'ordre à grande distance entre le nickel et le niobium.

**Mécanisme Proposé pour les Transformations Columbite-Rutile et Trirutile-Rutile**

Aux Figs. 3 et 4 sont représentées des projections idéalisées des structures columbite et trirutile.

La transformation trirutile → rutile peut être envisagée d'une manière relativement simple. Il suffit en effet que les files de cations ABBABBA... se désordonnent les unes par rapport aux autres en glissant parallèlement à la direction [001].

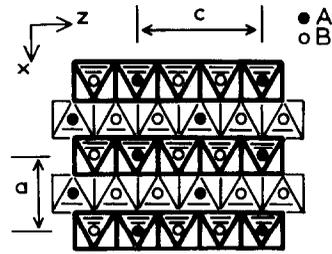


FIG. 4. Projection idéalisée de la structure trirutile,  $AB_2O_6$ .

Nous avons vu que, sous l'influence de la température, la variété columbite C de  $NiNb_2O_6$  se transformait en variété rutile R. Nous avons constaté que cette phase rutile R était très difficile à stabiliser malgré des trempes brutales.

Il est raisonnable de penser que, si les cations s'ordonnent aussi rapidement pour former la columbite C, c'est qu'ils occupent dans  $NiNb_2O_6$  R des sites octaédriques privilégiés. Les Fig. 5a et b tentent d'illustrer cette hypothèse.

La phase R peut se former par déplacement cationique à partir de la phase C selon deux processus:



Ces mécanismes ont déjà été proposés pour la transformation rutile  $\rightleftharpoons PbO_2\alpha$  (1).

Il semblerait donc que la phase R obtenue comporte encore un certain ordre cationique, ce phénomène expliquant la rapidité de la transformation inverse  $R \rightarrow C$ . Les déplacements des cations s'opèrent dans une telle hypothèse perpendiculairement aux plans oxygénés, c'est à dire selon la direction [100] de la columbite C.

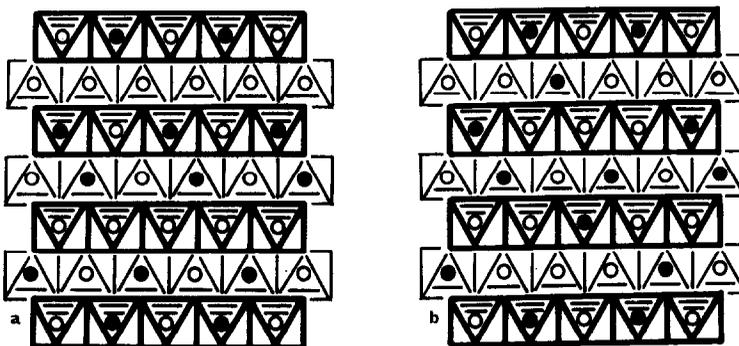


FIG. 5a. Transformation columbite → rutile: hypothèse de type *m*; (b) transformation columbite → rutile: hypothèse de type *n*.

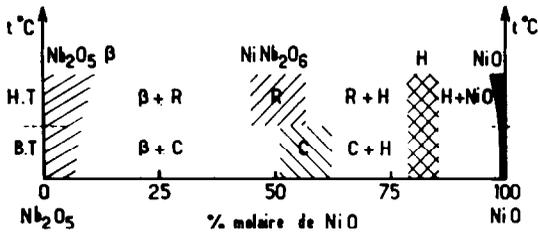


FIG. 6. Diagramme Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-NiO [d'après Goldschmidt (7)].

En examinant les schémas structuraux on constate qu'il est difficile de prévoir un réarrangement de la structure columbite en trirutile. En effet le passage d'une phase ordonnée à courte distance (Fig. 5a et b) à la structure trirutile (Fig. 4) suppose une réorganisation complète des cations dans des files différentes.

A cet argument de cristalochimie géométrique s'ajoute une remarque de caractère thermodynamique: Puisque la transformation columbite → trirutile exige l'apparition d'un certain désordre cationique, il faut que l'entropie du système commence par croître (jusqu'à l'apparition d'un désordre statistique) pour diminuer ensuite lors du réarrangement. Or l'entropie est une fonction monotone, elle ne peut présenter de maxima si la température augmente de manière continue. Il a d'ailleurs été montré que la structure

trirutile était la variété haute température de Li<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub> (4, 5, 8).

Goldschmidt (7) signale l'existence d'un domaine d'homogénéité pour la variété R de NiNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> dans le cas d'un excès de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ou de NiO, et pour la variété C dans le cas d'un excès de NiO (Fig. 6).

L'obtention de la variété R de NiNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> s'effectue de manière d'autant plus aisée que l'écart à la stoechiométrie est plus important. Nous pouvons essayer de tirer parti de cette remarque pour étayer notre précédente hypothèse, en faisant intervenir des défauts de Wadsley.

Envisageons d'abord le cas où NiNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> est dopé en Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, la composition obtenue étant MO<sub>2+ε</sub>. L'introduction du plan de cisaillement indiqué par la flèche à la Fig. 7 dans la structure rutile va bloquer la diffusion des cations le long de la direction [100], stabilisant de ce fait la structure désordonnée R.

En faisant intervenir un autre type de défaut de Wadsley (1), la mise en commun de faces entre octaèdres, un résultat analogue peut être obtenu par dopage à NiO, la composition obtenue étant alors MO<sub>2-ε</sub> (Fig. 8).

Le domaine d'existence de la columbite NiNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> dopée en NiO pourrait de son côté

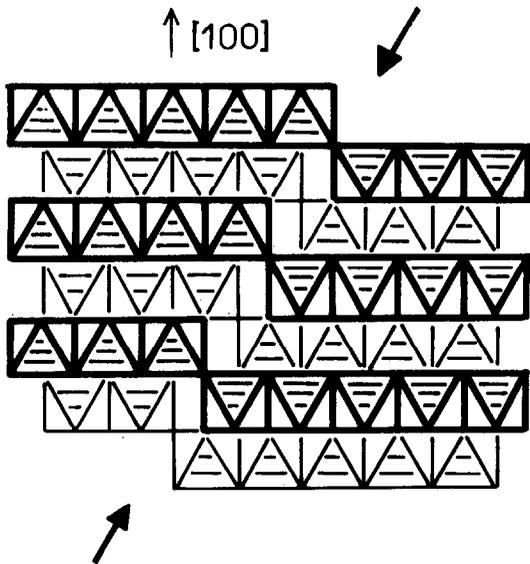


FIG. 7. Défauts de Wadsley donnant des compositions MO<sub>2+ε</sub> (NiNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> + excès de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) d'après Andersson et Galy (1). ↓[100] représente la direction de diffusion supposée des cations.

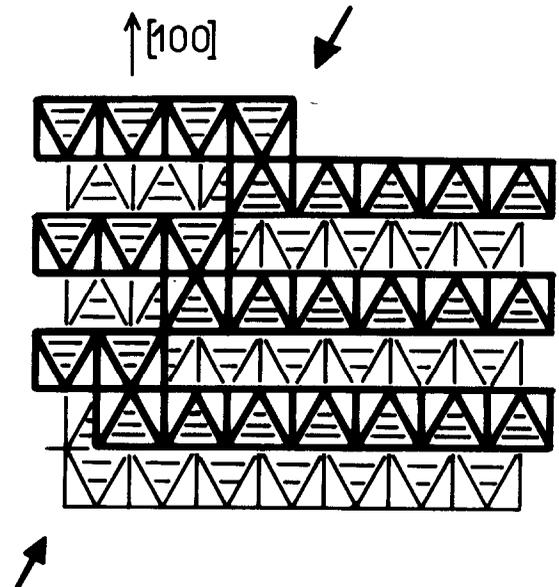


FIG. 8. Défauts de Wadsley donnant des compositions MO<sub>2-ε</sub> (NiNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> + excès de NiO) d'après Andersson et Galy (1). ↓[100] représente la direction de diffusion supposée des cations.

s'expliquer en faisant appel aux mécanismes proposés par Andersson et Galy (1).

Nous avons constaté au cours de ce travail l'absence de toute solution solide oxyfluorée de type columbite, même pour la composition  $\text{Ni}_2\text{NbO}_3\text{F}_3$ . Le fait que ne soient pas connues de columbites fluorées ou oxyfluorées est un fait assez remarquable qui s'explique difficilement.

### References

1. S. ANDERSSON ET J. GALY, *J. Solid State Chem.* **1**, 576 (1970).
2. S. ANDERSSON ET J. GALY, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **4**, 1065 (1969).
3. P. Y. SIMONS ET F. DACHILLE, *Amer. Mineral.* **55**, 403 (1970).
4. J. GALY ET S. ANDERSSON, *J. Solid State Chem.* **3**, 525 (1971).
5. G. DEMAZEAU, F. MENIL, J. PORTIER ET P. HAGENMULLER, *C. R. Acad. Sci.* **273**, 1641 (1971).
6. K. BRANDT, *Arkiv. Kemi. Mineral. Geol.* **17**, A (15) (1943).
7. M. J. GOLDSCHMIDT, *Metallurgia* **62** (n373), 211-218; (n374), 241-250 (1960).
8. C. HEBECKER ET R. HOPPE, *Naturwissenschaften* **53**, 106 (1966).