



ELSEVIER

Thermochimica Acta 258 (1995) 117–124

thermochimica  
acta

## Étude du système $\text{TeO}_2\text{--TeF}_4$ . Caractérisation structure et thermique

A. Ider<sup>a</sup>, B. Frit<sup>a</sup>, J.P. Laval<sup>a</sup>, J. Carré<sup>b</sup>, P. Claudy<sup>b</sup>, J.M. Létoffé<sup>b,\*</sup>

<sup>a</sup> URA 320, Laboratoire des Matériaux Céramiques et Traitements de Surface, Faculté des Sciences de Limoges, 123 avenue Albert Thomas, F-87060 Limoges Cédex, France

<sup>b</sup> URA 116, Laboratoire de Thermochimie Minérale, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 20 avenue Albert Einstein, F-69621 Villeurbanne Cédex, France

Reçu le 26 octobre 1994; accepté le 28 novembre 1994

### Résumé

Le diagramme d'équilibre pseudo-binaire  $\text{TeO}_2\text{--TeF}_4$  a été obtenu dans tout le domaine de concentration. Ceci a permis de définir deux nouveaux composés stoechiométriques  $\text{Te}_2\text{O}_3\text{F}_2$  et  $\text{TeOF}_2$  qui ont été caractérisés par analyse radiocristallographique.

Une étude après trempe des échantillons fondus a également permis de tracer le diagramme hors d'équilibre et de mettre en évidence un large domaine vitreux pour des taux molaires de  $\text{TeF}_4$  compris entre 25% et 83%. Les températures de transition vitreuse sont inférieures à 180°C et s'abaissent même jusqu'à  $-5^\circ\text{C}$  pour les compositions les plus riches en  $\text{TeF}_4$ .

## A study of the $\text{TeO}_2\text{--TeF}_4$ system. Structural and thermal characterisation

### Abstract

The phase equilibrium diagram for the  $\text{TeO}_2\text{--TeF}_4$  system has been established. Two new compounds,  $\text{Te}_2\text{O}_3\text{F}_2$  and  $\text{TeOF}_2$ , have been identified and characterised by X-ray analysis. Quenching of the liquid allows glasses to be formed in the fluorine-rich part of the system (25% to

\* Correspondant.

83%). The glasses exhibit very low glass transition temperatures ranging from 185°C to – 5°C for the TeF<sub>4</sub>-rich compositions.

*Keywords:* Binary system; Glass transition; XRD

---

## 1. Introduction

La cristallographie du Tellure(IV) en milieu fluoré et même oxyfluoré, bien que particulièrement riche et originale, n'a pourtant jusqu'ici suscité qu'un nombre relativement limité d'études.

C'est ainsi que si un certain nombre d'hydroxyfluorures ou oxyfluoro-hydrates tels que: 2TeF<sub>4</sub>·3TeO<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O, TeF<sub>4</sub>·TeO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>O<sub>3</sub>F<sub>4</sub> ont été signalés [1–3], aucune étude rigoureuse d'un système aussi fondamental que le pseudo-binaire TeO<sub>2</sub>–TeF<sub>4</sub> n'avait été effectuée. Cela résulte très vraisemblablement des énormes difficultés expérimentales qu'entraînent l'hygroscopicité, l'instabilité thermique et l'agressivité chimique du tétrafluorure TeF<sub>4</sub>.

Ayant acquis une parfaite maîtrise de la synthèse et de la manipulation de ce composé [4] nous avons entrepris l'étude physico-chimique complète de ce système. Le présent mémoire en reporte les premiers résultats, concernant l'identification des phases solides présentes et leurs domaines de stabilité thermique.

## 2. Conditions expérimentales

### 2.1. Produits de départ

TeO<sub>2</sub> est un produit Aldrich pour analyse, de pureté annoncée supérieure à 99%.

TeF<sub>4</sub> est préparé par décomposition thermique à 300°C, sous vide primaire, de NaTeF<sub>5</sub> selon la réaction



Le tétrafluorure de tellure se sublimant dans ces conditions est recueilli sur un doigt de gant refroidi à – 10°C.

L'intermédiaire de synthèse NaTeF<sub>5</sub> est préparé par action de fluorure d'hydrogène liquide sur un mélange stoechiométrique NaF, TeO<sub>2</sub> [4].

Tous les réactifs et produits solides sont manipulés et stockés en boîte à gants sous atmosphère d'argon rigoureusement sèche et désoxygénée.

### 2.2. Conditions de synthèse

Des mélanges en proportions convenables de TeO<sub>2</sub> et TeF<sub>4</sub> sont homogénéisés par broyage en mortier d'agate, puis introduits en tubes de platine. Les tubes, sertis en boîte à gants, sont scellés à l'extérieur au chalumeau. Les mélanges sont alors chauffés progressivement par paliers successifs de quelques heures à température croissante de

manière à éviter toute vaporisation ou décomposition thermique de  $\text{TeF}_4$  avant réaction.

Pour s'assurer que l'intégrité des mélanges réactionnels est bien maintenue, les tubes de platine sont pesés avant et après réaction ainsi qu'après ouverture en boîte à gants.

### 2.3. Analyses radiocristallographique et thermique

Toutes les analyses ont été réalisées à l'abri de l'air dans des cellules étanches.

L'identification préliminaire des composés pulvérulents a été réalisée à l'aide d'une chambre Guinier-De Wolff utilisant la radiation  $K\alpha_1$  du cuivre.

L'enregistrement du diagramme de diffraction X de la phase  $\text{Te}_2\text{O}_3\text{F}_2$  a été réalisé à l'aide d'un diffractomètre Siemens D5000 utilisant la radiation  $K\alpha$  du cuivre et équipé d'un monochromateur arrière en graphite.

Pour la phase  $\text{TeOF}_2$ , très hygroscopique, l'acquisition a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre Siemens D5000, sans monochromateur, mais équipé d'un détecteur linéaire Elphyse  $14^\circ$  permettant une acquisition rapide des données.

Les diagrammes obtenus ont été analysés à l'aide de la chaîne de programmes DIFFRAC-AT [5]. Leur indexation a été effectuée automatiquement en utilisant les programmes TREOR [6] et DICVOL [7]. Les paramètres de maille ont été affinés par une méthode de moindres carrés à l'aide des programmes ERACEL [8] et U-FIT [9].

L'analyse calorimétrique a été effectuée au moyen d'un microcalorimètre différentiel à flux thermique et cellules couplées Mettler TA 2000 B, fonctionnant de 100 à 800 K.

Les manipulations ont été effectuées avec une vitesse de chauffe de  $5^\circ\text{C min}^{-1}$  dans des nacelles étanches, en aluminium ou en or, serties en boîte à gants sous balayage d'argon.

L'exploitation des résultats a été réalisée à l'aide de programmes de traitement du signal mis au point au laboratoire.

## 3. Resultats

### 3.1. Analyse radiocristallographique

#### 3.1.1. L'oxyfluorure $\text{TeOF}_2$

Préparé par chauffage à  $140^\circ\text{C}$  durant 24 h du mélange correspondant, il se présente sous forme d'une poudre blanchâtre extrêmement hygroscopique, ce qui impose une analyse X sur poudre d'un temps très rapide (environ 1 h) sur du produit fraîchement préparé. Le dépouillement du diagramme obtenu est porté au Tableau 1. Il s'indexe parfaitement dans le système monoclinique (groupes d'espace possibles  $P_2/m$ ,  $Pm$  ou  $P_2$ ).

Les paramètres de maille affinés sont les suivants:  $a = 551,51(1)$  pm,  $b = 829,04(2)$  pm,  $c = 531,56(1)$  pm,  $\beta = 96,23(1)^\circ$ .

#### 3.1.2. L'oxyfluorure $\text{Te}_2\text{O}_3\text{F}_2$

Cette phase, de couleur blanche, stable à l'air, est préparée pure par chauffage de 24 h à  $250^\circ\text{C}$ . Des monocristaux de bonne qualité peuvent être obtenus par la

Tableau 1  
Spectre X de poudre de la phase TeOF<sub>2</sub> de symétrie monoclinique

<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>d</i> <sub>calc</sub> /pm	<i>d</i> <sub>exp</sub> /pm	<i>I</i> / <i>I</i> <sub>0</sub>
1	0	0	548.2	548.4	19
0	0	1	527.7	527.7	13
1	1	0	457.3	457.4	71
0	1	1	445.1	445.3	43
1	0	-1	402.6	402.7	33
1	1	-1	362.2	362.1	100
1	0	1	361.1	361.0	33
1	1	1	331.1	330.8	76
1	2	0	330.6		
0	2	1	326.0	326.0	54
2	0	0	274.1	274.1	3
1	2	1	272.3	273.0	2
0	0	2	263.8	263.8	10
2	1	0	260.3	260.2	28
2	0	-1	254.8	254.9	4
0	1	2	251.4	251.4	9
1	0	-2	248.5	248.5	7
1	3	0	246.8	246.7	19
0	3	1	244.8	244.8	8
2	1	-1	243.6	243.6	14
1	1	-2	238.0	238.1	23
2	0	1	233.1	233.2	19
2	2	0	228.6	228.7	16
1	3	-1	227.8	227.9	8
2	1	1	224.4	224.4	23
0	2	2	222.6	222.6	14
1	1	2	220.1	220.1	10
1	3	1	219.5	219.5	6
1	2	-2	213.1	213.1	3
0	4	0	207.3	207.3	10
2	2	1	203.2	203.2	14
2	0	-2	201.3	201.3	4
1	2	2	199.94	200.01	13

méthode suivante: dissolution de TeO<sub>2</sub> dans une solution d'acide fluorydrique à 40%, évaporation au bain de sable à 150°C, et calcination du résidu à 250°C en tube scellé de nickel.

L'analyse radiocristallographique d'un de ces monocristaux sur un diffractomètre automatique 4 cercles Siemens P4 a révélé une symétrie triclinique (groupe d'espace  $P_1$  ou  $P_{\bar{1}}$ ,  $Z = 2$ ). Les paramètres de maille affinés à partir du diagramme de diffraction X sur poudre (dont le dépouillement est donné au Tableau 2) sont les suivants:  $a = 515,3(1)$  pm,  $b = 625,7(1)$  pm,  $c = 668,8(2)$  pm,  $\alpha = 98,71(1)^\circ$ ,  $\beta = 110,31(3)^\circ$ ,  $\gamma = 92,72(1)^\circ$ .

Tableau 2  
Spectre X de poudre de la phase  $\text{Te}_2\text{O}_3\text{F}_2$  de symétrie triclinique

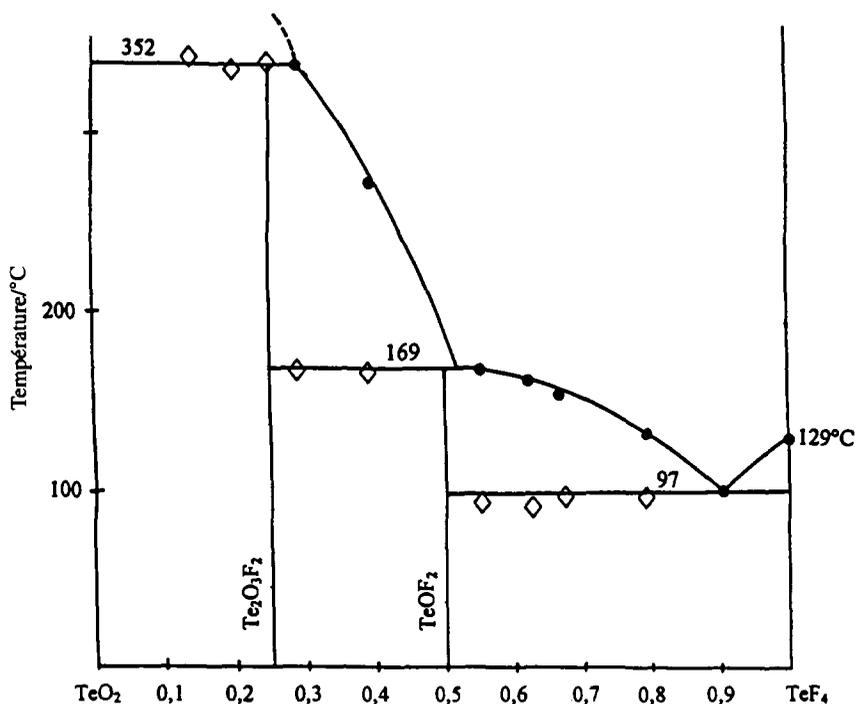
$h$	$k$	$l$	$d_{\text{calc}}/\text{pm}$	$d_{\text{exp}}/\text{pm}$	$I/I_0$
0	0	1	634.6	634.4	19
0	1	0	614.8	615.5	3
0	1	-1	487.4	487.8	6
1	0	0	480.4	480.4	3
1	0	-1	473.4	473.4	1
0	1	1	406.6	406.5	8
1	-1	0	400.1	400.3	49
1	1	-1	380.2	380.1	17
1	-1	-1	370.2	370.4	64
1	1	0	360.2	360.0	46
1	0	1	330.2	330.1	5
1	0	-2	323.5	324.0	1
0	0	2	317.3	317.3	100
1	-1	1	313.6	313.6	42
0	2	0	307.4	307.3	16
0	1	-2	305.1	303.6	1
1	1	-2	300.2	300.1	27
0	2	-1	298.5	298.3	6
1	-1	-2	274.1	273.9	1
1	-2	0	272.8	272.6	4
1	1	1	272.5		
0	1	2	263.4	263.2	2
1	2	-1	261.1	260.9	11
0	2	1	259.1	258.9	8
2	0	-1	257.3	257.2	24
-1	2	1	254.7	254.9	2
1	2	0	247.1	247.1	1
1	-2	1	246.5	246.3	2
0	2	-2	243.7	243.7	39
2	-1	-1	241.1	241.2	2
2	0	0	240.2	239.9	1
2	0	-2	236.7	236.6	1
1	2	-2	236.2	236.1	1
2	1	-1	233.8	233.6	2
2	-1	0	232.4	232.1	1
-1	0	-2	229.6	229.3	24
1	-1	2	229.1		
1	0	-3	225.8	225.8	1
-1	-1	3	222.3	222.3	6

### 3.2. Caractérisation thermique

Tous les résultats sont rapportés au pseudo binaire  $x\text{TeF}_4-(1-x)\text{TeO}_2$ .

#### 3.2.1. Diagramme d'équilibre

Les courbes d'analyse calorimétrique différentielle conduisent au diagramme d'équilibre de la Fig. 1. On y distingue trois équilibres invariants: un palier eutectique,

Fig. 1. Diagramme d'équilibre TeO<sub>2</sub>-TeF<sub>4</sub>.

à  $T = 97^{\circ}\text{C}$ , s'étendant de  $0,5 \leq x \leq 1$  (La composition eutectique correspond à  $x = 0,9$  et cet eutectique a une enthalpie de fusion de  $42,2 \text{ J g}^{-1}$ .) et deux paliers péritectiques.

Le premier à  $169^{\circ}\text{C}$  s'étend de  $0,25 \leq x \leq 0,5$  et correspond à la fusion non congruente (mais à la limite de la congruence) du composé TeOF<sub>2</sub> ( $\Delta H$  fusion =  $52,1 \text{ J g}^{-1}$  soit  $9,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Le calcul de la pureté à partir de la forme du pic de fusion par la méthode de SKAU [10] indique une pureté de 98,3 %.

Le second à  $352^{\circ}\text{C}$ , s'étend de  $0 \leq x \leq 0,25$  et correspond à la fusion non congruente du composé Te<sub>2</sub>O<sub>3</sub>F<sub>2</sub> ( $\Delta H$  fusion =  $112 \text{ J g}^{-1}$  soit  $38,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).

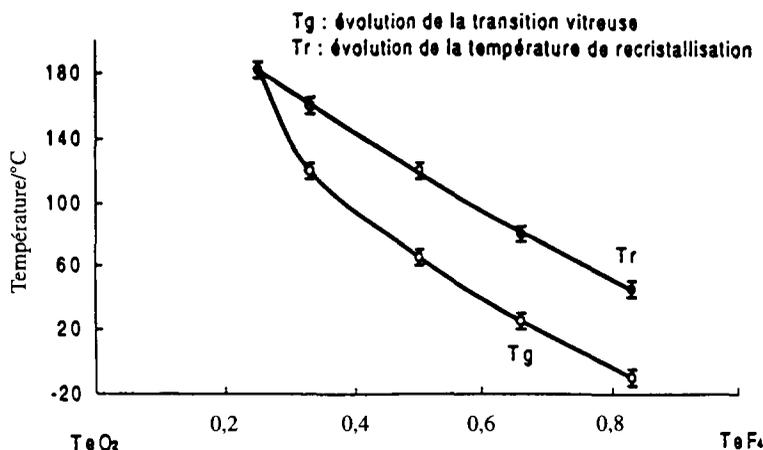
### 3.2.2. Diagramme hors équilibre

Une trempe effectuée après fusion dans le calorimètre TA 2000 B (vitesse de refroidissement  $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ) nous a montré l'existence d'un domaine vitreux existant à partir du composé défini Te<sub>2</sub>O<sub>3</sub>F<sub>2</sub> ( $x = 0,25$ ) jusqu'à la composition  $x \approx 0,83$ .

L'évolution de la transition vitreuse  $T_g$  est reportée sur la Fig. 2. Son évolution est quasi linéaire de  $x = 0,83$  ( $T_g = -5^{\circ}\text{C}$ ) à  $x = 0,33$  ( $T_g = 109^{\circ}\text{C}$ ). La courbe peut être modélisée par l'équation

$$T_g = 276x^2 - 567x + 276$$

$$0,33 \leq x \leq 0,83$$

Fig. 2. Diagramme hors équilibre de TeO<sub>2</sub>-TeF<sub>4</sub>.

La transition vitreuse est suivie dans tous les cas d'une recristallisation. L'évolution de la température de recristallisation avec  $x$  est linéaire; son équation est

$$T_r = -237x + 240$$

$$0,25 \leq x \leq 0,83$$

L'intersection à  $x = 0,25$  (Te<sub>2</sub>O<sub>3</sub>F<sub>2</sub>) des deux courbes de températures de transition vitreuse et de recristallisation en fonction de la composition montre qu'il ne peut y avoir de verre pour des teneurs inférieures en TeF<sub>4</sub>.

L'analyse par infrarouge nous a confirmé l'absence de bandes OH et de traces de vapeur d'eau. Ces verres présentent une diffusion importante et n'ont donc pas de fenêtre transparente en infrarouge.

#### 4. Conclusion

Le diagramme d'équilibre pseudo-binaire TeO<sub>2</sub>-TeF<sub>4</sub> a été parfaitement défini. La complémentarité des analyses radiocristallographique et thermique a beaucoup aidé à l'établissement de ce binaire. Les composés stoechiométriques mis en évidence par calorimétrie ont été identifiés à partir de leurs spectres de diffraction X.

Les phases présentes dans les domaines solides biphasés ont été obtenues à partir du diagramme d'équilibre et leur présence vérifiée par analyse radiocristallographique à température contrôlée.

Le diagramme hors équilibre met en évidence un large domaine vitreux, ce qui imposera des précautions particulières lors de l'étude des propriétés des phases cristallisées, un refroidissement trop rapide pouvant amener une vitrification partielle ou totale.

Par contre, l'existence de ce domaine vitreux à basse température et l'écart de température important entre les courbes de transition vitreuse et de recristallisation

permettra une fabrication et une étude plus pratique de ces verres: ils pourront être fabriqués à basse température et seront exempts de cristaux.

## Références

- [1] E.B.R. Prideaux, J.O. Neil Millot, *J. Chem. Soc.*, 132 (1929) 520.
- [2] E.B.R. Prideaux, J.O. Neil Millot, *J. Chem. Soc.*, 132 (1929) 2703.
- [3] J.C. Jumas, M. Maurin, E. Philippet, *J. Fluor. Chem.*, 8 (1976) 329.
- [4] J. Carré, P. Germain, J. Thourey, G. Perachon, *J. Fluor. Chem.*, 31 (1986) 241.
- [5] P. Caussin, J. Nusinovici, D.W. Beard, *Adv. X-Ray Anal.*, 32 (1989) 531.
- [6] J.W. Visser, *J. Appl. Crystallogr.*, 2 (1969) 89.
- [7] A. Boultif, D. Louer, *J. Appl. Crystallogr.*, 24 (1991) 987.
- [8] A. Le Bail, Laboratoire des fluorures du Mans, programme non publié.
- [9] M. Evain, Institut des Matériaux de Nantes, programme non publié.
- [10] D.L. Sondack, *Anal. Chem.*, 44 (1972) 888.