

## Analyse des Profils de Raies de Diffraction des Rayons X d'un Hydroxynitrate de Nickel Non Stoechiométrique

D. LOUËR

*Faculté des Sciences, Laboratoire de Cristallographie, Avenue du Général Leclerc, 35031 Rennes Cédex, France*

Received March 19, 1974

A microcrystalline nonstoichiometric nickel hydroxynitrate  $\text{Ni}(\text{OH})_{1+s}(\text{NO}_3)_{1-s}$  ( $0.288 \leq s \leq 0.452$ ) is studied by Fourier X-ray line profile analysis. Corrections for instrumental broadening are performed by LWL deconvolution method. The application of the Houska and Warren's method (*J. Appl. Phys.* **25**, 1503 (1954)), modified by Maire and Méring (*Proc. 4th Conference on Carbon*, p. 345, Pergamon Press, New York, 1960) indicates that the line broadening of 00l reflections is not only due to a small particle size effect, but also to crystal defects involving variable interlayer spacings. Seven samples with different  $s$  values are investigated. The results indicate that the crystallites of all specimens are composed of a similar number of layers. The mean squares of the variation of the interlayer spacings range from 0.0148 to 0.0003. The square roots are decreasing linearly with the  $s$  parameter. It is believed that the observed distortions arise from an irregular distribution of nitrate ions from one layer to another. As  $s$  increases, a progressive regularization of the number of nitrate ions involved in each layer is assumed. Existence proof of a well-crystallized nickel hydroxynitrate  $\text{Ni}_2(\text{OH})_3(\text{NO}_3)$  results from this study.

### Introduction

Un hydroxynitrate de nickel non stoechiométrique apparaît lors de la thermolyse du nitrate de nickel hexahydraté; il s'appauvrit en ions nitrate lorsque la température s'élève (1). Cet hydroxysel anhydre cristallise dans le type I de la classification structurale de Louër, Louër et Grandjean (1, 2). Sa formulation possible  $\text{Ni}(\text{OH})_{1+s}(\text{NO}_3)_{1-s}$  fait ressortir l'expression des feuillettes de type brucitique  $\text{NiX}_2$  [ $\text{X} = \text{OH}^-$  ou  $\text{O}(\text{NO}_3^-)$ ]. Il dérive de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  par substitution de certains ions hydroxyle par des ions nitrate. Cet hydroxysel cristallise toutefois de manière imparfaite. Gallezot et Prettre (1) ont observé, à partir de la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction X, une évolution des défauts lorsque la température s'élève.

L'objet de ce travail sur l'hydroxynitrate de nickel  $\text{Ni}(\text{OH})_{1+s}(\text{NO}_3)_{1-s}$  est d'obtenir des informations précises concernant l'empilement des feuillettes et l'évolution de son organisa-

tion cristalline en fonction de la nonstoechiométrie. Cette étude physicochimique est fondée sur l'analyse de Fourier des profils de raies de diffraction des rayons X 00l. Elle doit permettre d'établir quantitativement, la corrélation entre les défauts et la composition chimique de l'hydroxysel.

### Méthodes et Conditions Expérimentales

#### 1. Caractéristiques Chimiques des Échantillons

L'hydroxynitrate  $\text{Ni}(\text{OH})_{1+s}(\text{NO}_3)_{1-s}$  apparaît entre 115 et 210°C lors de la pyrolyse du nitrate de nickel dihydraté, sous la pression atmosphérique (1). La présence de traces de sel basique  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$  a été éliminée par vieillissement durant plusieurs semaines à 120°C. Ensuite, au cours d'une montée par paliers de 5°C tous les deux jours, un échantillon est prélevé tous les 15°C. La composition chimique est déterminée par thermogravimétrie et vérifiée par dosage des

TABLEAU I  
COMPOSITION CHIMIQUE DES  
ECHANTILLONS  
D'HYDROXYNITRATE DE NICKEL  
 $\text{Ni}(\text{OH})_{1+s}(\text{NO}_3)_{1-s}$

$T$ (°C)	$s$
120	0,288
135	0,318
150	0,344
165	0,373
180	0,397
195	0,425
210	0,452 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> La présence d'oxyde de nickel NiO dans l'échantillon prélevé à 210°C n'a pas permis la détermination expérimentale de  $s$ . Toutefois, la variation de  $s$  avec la température étant sensiblement linéaire, la composition chimique de cet échantillon a été déterminée par extrapolation.

ions nitrate par la méthode de Dewarda. Le Tableau I donne la valeur du paramètre  $s$  caractéristique des échantillons de  $\text{Ni}(\text{OH})_{1+s}(\text{NO}_3)_{1-s}$  prélevés au cours de la montée de température.

## 2. Caractéristiques Expérimentales

L'analyse des réflexions 00 $l$  est effectuée selon la méthode de Houska et Warren (3), modifiée par Maire et Méring (4). Le traitement théorique spécifique à l'analyse des raies 00 $l$  est résumé dans un article récent de Kodama, Gatineau et Méring (5). Ce procédé montre que l'inversion de Fourier de deux réflexions 00 $l$  successives permet de calculer le carré moyen des fluctuations des espacements interfeuillet  $\bar{\delta}^2$  ainsi que le nombre moyen  $\bar{N}$  de feuillet empilés dans chaque cristallite. Les coefficients de Fourier en cosinus  $A_n$  sont le produit de deux facteurs, l'un  $H_n$  caractérise l'effet de taille et l'autre  $(1 - 2\pi^2 l^2 \delta^2 / d_{001}^2)^n$  dépend de la variation de la distance inter-

feuillet. Le paramètre  $\bar{\delta}^2$  s'obtient en considérant les différences (4):

$$\text{Ln } A_n(00l) - \text{Ln } A_n(00, l+1) = 2\pi^2 n(\bar{\delta}^2 / d_{001}^2)(2l+1), \quad (1)$$

et  $\bar{N}$  se déduit de l'intersection avec l'axe des abscisses de la pente à l'origine de la courbe  $H_n = f(n)$  (6).

Les réflexions 001 et 002 ont été enregistrées pour les sept échantillons du Tableau I, avec les caractéristiques expérimentales suivantes.

(a) Générateur stabilisé C.G.R. thêta 60, équipé d'un tube à anticathode de cuivre (40 kV, 12 mA); angle d'émergence: 6°; sélection de la radiation  $K\alpha$  par un monochromateur C.G.R. à focalisation dissymétrique (petite distance: 90 mm; grande distance: 140 mm).

(b) Goniomètre C.G.R. ( $R = 250$  mm); fente d'analyse: 0,15 mm.

(c) Enregistrement des données: compteur à scintillations et baie de mesure munie d'une discrimination d'impulsions. La température ambiante pendant les expériences a été maintenue à  $21 \pm 1^\circ\text{C}$ .

Les profils de raies de diffraction X ont été mesurés à l'aide d'un système automatique de comptage point par point avec un pas de  $0,01^\circ(\theta)$ . Les queues des profils de raies sont enregistrées suffisamment loin de chaque côté du pic, afin d'estimer au mieux le fond continu. Ce dernier a été soustrait des données en supposant sa variation linéaire. Le temps de comptage a été sélectionné de telle sorte que l'erreur statistique de comptage ne dépasse pas 1%. Les données expérimentales ont été corrigées des facteurs de Lorentz-polarisation.

Le profil de raie de diffraction X vrai, représentatif des seules imperfections cristallines, est obtenu par déconvolution de la raie expérimentale par le profil "standard" correspondant aux aberrations physiques et géométriques du diffractomètre. L'inversion du produit de convolution a été réalisée à l'aide de la méthode L.W.L. (7-8). Les calculs ont été effectués par un ordinateur CII 10070 à l'aide de programmes écrits en langage FORTRAN IV. Les autres caractéristiques d'utilisation de la méthode sont précisées dans

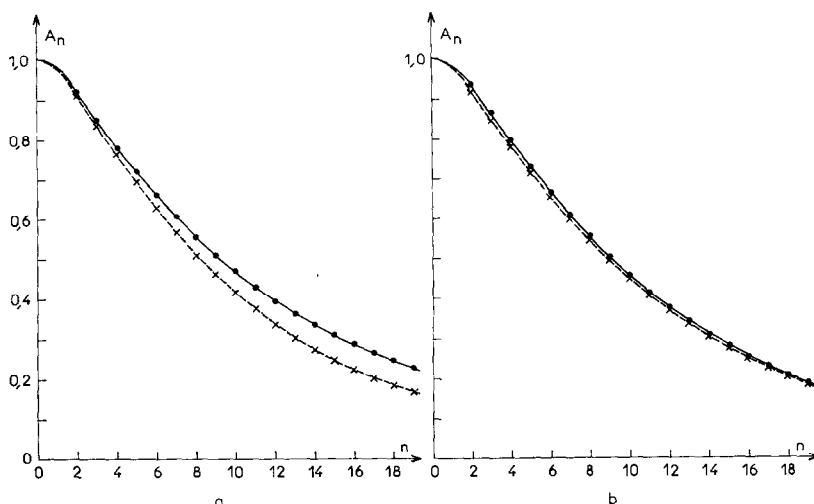


FIG. 1. Coefficients de Fourier  $A_n$  pour les deux réflexions 001. (a)  $s = 0,288$ . (b)  $s = 0,452$ . ● 001 —, × 002 ----.

des travaux antérieurs (9-10). En raison des difficultés pour obtenir le sel basique  $\text{Ni}(\text{OH})_{1+s}(\text{NO}_3)_{1-s}$  parfaitement cristallisé, nous avons considéré comme profils "standards" les réflexions 001 et 002 de l'hydroxynitrate 2  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  (11) qui cristallise aussi avec le type structural I de la classification de Louër, Louër et Grandjean, et dont l'espacement interfeuillelet ( $d_{001} = 6,92 \text{ \AA}$ ) est comparable à celui de  $\text{Ni}(\text{OH})_{1+s}(\text{NO}_3)_{1-s}$  ( $d_{001} = 6,90 \text{ \AA}$ ). Certaines contributions du diffractomètre à l'élargissement des raies des échantillons étudiés et standards étaient différentes, notamment, l'absorption, la réfraction et l'inclinaison; ces différences ont été supposées négligeables.

Les coefficients de Fourier caractéristiques de chacun des profils de raies vrais de l'hydroxynitrate de nickel ont été calculés à l'aide de l'ordinateur. La théorie montre que les coefficients  $B_n$  sont nuls. Il a été observé pour chaque raie étudiée que  $A_n \gg B_n$  pour les faibles valeurs de  $n$ .

### Resultats et Discussion

L'analyse de Fourier des réflexions 001 et 002 a été effectuée pour les sept échantillons d'hydroxynitrate de nickel mentionnés dans le Tableau I. La Fig. 1 représente, pour les valeurs extrêmes de  $s$  (0,288 et 0,452), la

variation des coefficients de Fourier  $A_n$  (001) normalisés ( $A_0 = 1$ ) en fonction de  $n$ . La Fig. 2 représente les fonctions  $[\text{Ln } A_n(001) - \text{Ln } A_n(002)] = f(n)$  relatives à chaque échantillon. Elles varient de façon sensiblement linéaire avec  $n$ , traduisant ainsi l'absence de corrélation dans la succession des espacements élémentaires. L'estimation des droites a été effectuée selon une méthode de moindres carrés. Le fait que les droites ne passent pas par l'origine est lié aux différences des erreurs sur les valeurs normalisées des  $A_n(00l)$  de chacune des deux réflexions. Ce phénomène n'affecte pas la pente des droites. Les valeurs de  $\overline{\delta^2}$  ont été déterminées pour les sept échantillons, conformément à l'Eq. (1). Elles sont consignées dans le Tableau II. La Fig. 3 représente la variation de  $(\overline{\delta^2})^{1/2}$  avec  $s$ .

Les approximations introduites dans le traitement théorique, pour dériver l'expression des coefficients de Fourier, étant d'autant plus justifiées que l'indice  $l$  est petit, les coefficients  $H_n$  ont été déterminés en utilisant la valeur  $\overline{\delta^2}$  et les coefficients  $A_n(001)$ . La Fig. 4 représente la variation de  $H_n$  en fonction de  $n$  pour les deux valeurs extrêmes de  $s$ . Ainsi que l'a montré Bertaut (12) les courbes devraient être des droites de pente négative pour les petites valeurs de  $n$ . L'existence d'un "hook effect," inhérent aux difficultés d'estimation du fond continu et à l'effet de troncature n'a

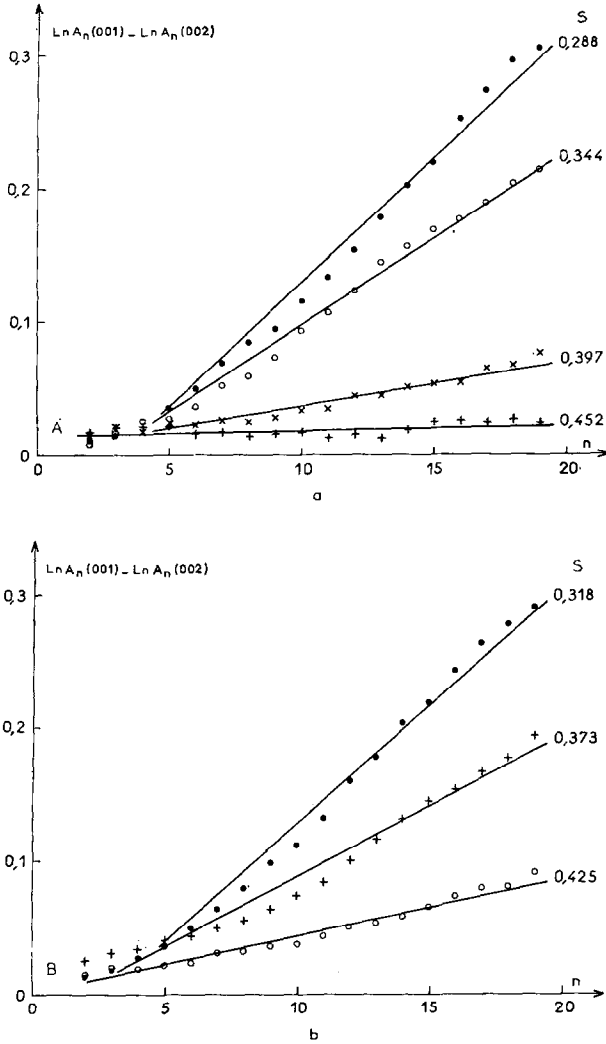


FIG. 2. Différence entre les logarithmes népériens des coefficients  $A_n(001)$  et  $A_n(002)$ . (a)  $s = 0,288$ ;  $s = 0,344$ ;  $s = 0,397$ ;  $s = 0,452$ . (b)  $s = 0,318$ ;  $s = 0,373$ ;  $s = 0,425$ .

aucun sens physique. Pour le corriger, Warren (13) indique que l'on doit tracer la tangente dans la partie rectiligne de la courbe et, après translation, la faire passer par l'ordonnée  $H_0 = 1$ . L'intersection de la droite obtenue avec l'axe des abscisses conduit au nombre moyen de feuillets  $\bar{N}$  dans un cristallite. Ainsi que le montre la Fig. 4,  $\bar{N} = 15$  pour  $\text{Ni}(\text{OH})_{1,288}(\text{NO}_3)_{0,712}$  et  $\text{Ni}(\text{OH})_{1,452}(\text{NO}_3)_{0,548}$ . Le même nombre moyen de feuillets par cristallite a été obtenu pour les valeurs intermédiaires de  $s$ . Ceci traduit une

constance de la dimension des cristallites' perpendiculairement aux feuillets, au cours de l'évolution thermique de l'hydroxysel de 120 à 210°C.

Les résultats du Tableau II montrent l'existence de distorsions dans la structure de l'hydroxynitrate. Le paramètre  $\overline{\delta^2}$  représente, par définition, le carré moyen des fluctuations des espacements interfeuillets. On peut, en réalité, lui attribuer deux significations physiques: il peut mesurer un défaut d'équidistance entre couches planes (comme dans

TABLEAU II  
CARRÉ MOYEN DES FLUCTUATIONS DES ESPACEMENTS INTERFEUILLETS  $\bar{\delta}^2$  POUR  $\text{Ni}(\text{OH})_{1+s}(\text{NO}_3)_{1-s}$

$s$	$\bar{\delta}^2 \times 10^2$
0,288	1,48
0,318	1,40
0,344	1,04
0,373	0,83
0,397	0,27
0,425	0,35
0,452	0,03

la méthode de Houska et Warren et celle de Maire et Méring) ou bien un défaut de perfection des couches, les atomes fluctuent alors de part et d'autre du plan moyen. Dans ce dernier cas Warren et Averbach (14) ont montré que l'analyse de la ligne réciproque perpendiculaire aux couches conduit aussi au paramètre  $\bar{\delta}^2$ . En d'autres termes, l'analyse des réflexions  $00l$  ne permet pas de distinguer entre les deux alternatives. Toutefois la corrélation existant entre  $(\bar{\delta}^2)^{1/2}$  et la composition chimique (Fig. 3) permet de supposer que les imperfections observées sont principalement dues à des espacements interfeuillets variables.

En effet, la Fig. 3 montre que  $(\bar{\delta}^2)^{1/2}$  décroît linéairement avec  $s$ , et est par conséquent

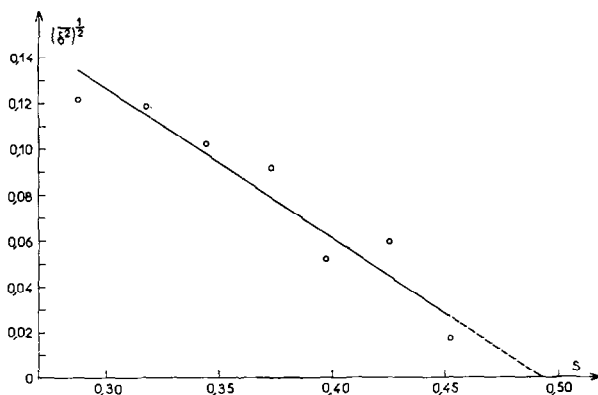


FIG. 3. Variation de la racine carrée de  $\bar{\delta}^2$  avec le paramètre  $s$ .

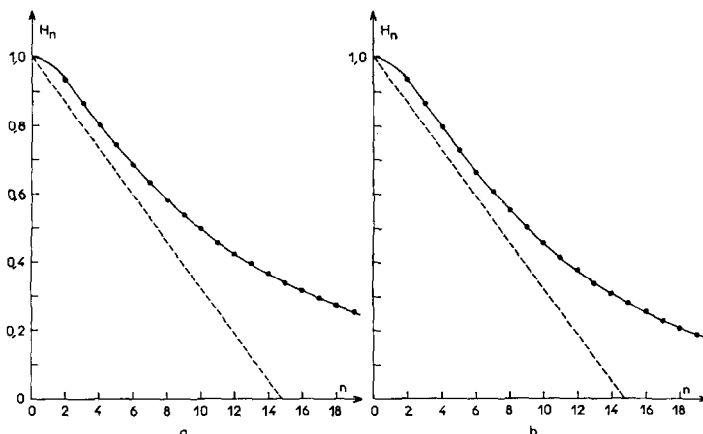


FIG. 4. Coefficients  $H_n$  pour les deux réflexions  $00l$ . (a)  $s = 0,288$ ; (b)  $s = 0,452$ .

proportionnel au nombre d'ions nitrate participant à la formation des couches  $NiX_2$  [ $X = OH^-$  ou  $O(NO_3^-)$ ]. Il est vraisemblable que lors de la formation de l'hydroxynitrate vers  $115^\circ C$ , ces ions, distribués statistiquement sur chaque feuillet, varient en nombre de façon arbitraire d'un feuillet à un autre. On remarque expérimentalement une diminution des fluctuations lors de la pyrolyse de l'hydroxysel, parallèlement à un appauvrissement en ions nitrate. Ceci s'explique par une régularisation progressive du nombre de nitrate intervenant dans chaque feuillet, par suite du départ de certains d'entre eux des couches  $NiX_2$  les plus riches.

La thermolyse du nitrate de nickel dihydraté, sous la pression atmosphérique, ne permet pas d'obtenir un hydroxynitrate bien cristallisé. Toutefois, l'extrapolation de la droite de la Fig. 3 montre qu'un tel hydroxysel, caractérisé par  $(\delta^2)^{1/2} = 0$ , peut exister pour  $s \approx 0,5$ , c'est-à-dire répondant à la formule  $Ni(OH)_{1,5}(NO_3)_{0,5}$ . L'existence de ce sel stoechiométrique bien cristallisé a été prouvée par Gallezot et Prettre (1). Ils ont obtenu  $Ni_2(OH)_3(NO_3)$  par traitement hydrothermique. La finesse de toutes les raies du diagramme de diffraction des rayons X par la poudre indique l'absence de distorsions importantes dans la structure.

En conclusion, l'application à l'hydroxynitrate de nickel  $Ni(OH)_{1+s}(NO_3)_{1-s}$  de la méthode de Houska et Warren modifiée par Maire et Méring, ainsi que les propriétés thermiques et les données cristallographiques ont permis de mettre en évidence l'existence d'espacements interfeuillets non uniformes provoqués par une participation trop importante des ions  $NO_3^-$  à la formation des feuillets. Une réorganisation cristalline

s'opère lors de la pyrolyse, sous pression atmosphérique, sans atteindre toutefois une parfaite cristallisation. Celle-ci prévue pour  $s = 0,5$  confirme l'existence du sel stoechiométrique  $Ni_2(OH)_3(NO_3)$ .

Enfin, cette étude montre que des renseignements fins sur des défauts de structure, apparaissant dans de nombreux hydroxysels, peuvent être obtenus à partir de l'analyse des profils de raies de diffraction des rayons X.

### Remerciements

L'auteur remercie Madame D. Tchoubar et Monsieur L. Gatineau pour une intéressante discussion sur le sujet.

### Références

1. P. GALLEZOT ET M. PRETTRE, *Bull. Soc. Chim. France* **2**, 407 (1969).
2. M. LOUËR, D. LOUËR, ET D. GRANDJEAN, *Acta Cryst.* **B29**, 1696 (1973).
3. C. R. HOUSKA ET B. E. WARREN, *J. Appl. Phys.* **25**, 1503 (1954).
4. J. MAIRE ET J. MÉRING, *Proc. 4th Conference on Carbon*, p. 345, Pergamon Press, New York, 1960.
5. H. KODAMA, L. GATINEAU, ET J. MÉRING, *Clays and Clays Minerals* **19**, 405 (1971).
6. F. BERTAUT, *C.R. Acad. Sci. Paris* **228**, 492 (1949).
7. D. LOUËR, D. WEIGEL, ET R. LOUBOUTIN, *Acta Cryst.* **A25**, 335 (1969).
8. R. LOUBOUTIN ET D. LOUËR, *Acta Cryst.* **A28**, 396 (1972).
9. D. LOUËR, D. WEIGEL, ET J. I. LANGFORD, *J. Appl. Cryst.* **5**, 353 (1972).
10. D. LOUËR ET D. WEIGEL, *Acta Cryst.* **A25**, 338 (1969).
11. M. LOUËR, D. GRANDJEAN, ET D. WEIGEL, *Acta Cryst.* **B29** 1703 (1973).
12. E. F. BERTAUT, *Acta Cryst.* **5**, 117 (1952).
13. B. E. WARREN, *Prog. Met. Phys.* **8**, 147 (1959).
14. B. E. WARREN ET B. L. AVERBACH, *J. Appl. Phys.* **21**, 595 (1950).