

ÉVOLUTION THERMIQUE D'UN HYDROXYDE DE NICKEL LAMELLAIRE MAL ORGANISÉ AVEC DES MOLÉCULES D'EAU EN INSERTION ENTRE LES FEUILLETS; COMPARAISON AVEC L'HYDROXYDE DE NICKEL CRISTALLISÉ Ni(OH)₂

S. LE BIHAN

*Laboratoire de Chimie des Solides, Université de Paris VI, 4 Place Jussieu,
75230 Paris Cedex 05 (France)*

M. FIGLARZ

*Laboratoire de Chimie des Solides Pulvérulents, Université de Picardie,
33 rue Saint Leu, 80039 Amiens (France)*

(Reçu le 9 Novembre 1972)

ABSTRACT

The authors have studied the thermal decomposition of a turbostratic nickel hydroxide by means of DTA, TGA and isothermal analysis. The turbostratic compound has been described as a random stacking of parallel and equidistant nickel hydroxide layers with intercalary water layers.

Well crystallized Ni(OH)₂ has been used as reference. The preparation and the main properties of both hydroxides have been indicated. It was found that the removal of intercalary water takes place simultaneously with the removal of hydroxyl groups at a temperature, not very different from the dehydration temperature of Ni(OH)₂. NO₃⁻ ions from the starting material and trapped water have been found on the dehydration product. The very fine nickel oxide shows a quite important increase of the lattice parameter (4.215 instead of 4.177 Å). A reversible variation of the inter-layer spacing from 8.5 to 7 Å has been pointed out when the turbostratic hydroxide is heated up to 150 °C.

RÉSUMÉ

L'évolution thermique d'un hydroxyde de nickel turbostratique a été étudiée par comparaison avec un hydroxyde de nickel Ni(OH)₂ bien cristallisé.

Les préparations et les principales propriétés de ces deux hydroxydes sont rappelées.

Le composé turbostratique peut être décrit sous la forme d'un empilement désorienté de feuillets d'hydroxyde de nickel parallèles, équidistants et séparés par de l'eau.

On montre que l'hydroxyde turbostratique est caractérisé par une variation de la distance interlamellaire qui passe de 8.5 à 7 Å quand il est chauffé jusqu'à 150 °C; cette variation est réversible lorsque le composé est mis en présence d'eau.

Le départ de l'eau interlamellaire se fait en même temps que la déshydroxylation des feuillets à une température très voisine de la température de déshydratation de $\text{Ni}(\text{OH})_2$. L'oxyde NiO ainsi obtenu retient sous forme adsorbée des ions nitrate, déjà présents dans l'hydroxyde turbostratique, ainsi qu'une certaine quantité d'eau. Cet oxyde est d'une grande finesse, il présente une augmentation importante du paramètre cristallin : 4.215 contre 4.177 Å pour NiO bien cristallisé.

INTRODUCTION

Nous avons décrit dans des articles précédents les principales propriétés d'un hydroxyde de nickel à structure lamellaire désordonnée avec des molécules d'eau en insertion entre les feuillets et que nous avons qualifiée d'hydroxyde de nickel turbostratique. Les résultats que nous exposons ici sont relatifs au comportement thermique de cet hydroxyde, comparé à celui d'un hydroxyde de nickel $\text{Ni}(\text{OH})_2$ bien cristallisé. Nous rappelons d'abord la préparation et les propriétés de l'hydroxyde de nickel turbostratique, puis celles de l'hydroxyde cristallisé $\text{Ni}(\text{OH})_2$ qui nous a servi de référence.

PRÉPARATION ET PRINCIPALES PROPRIÉTÉS DE L'HYDROXYDE DE NICKEL TURBOSTRATIQUE

Nous avons obtenu en précipitant une solution de nitrate de nickel par l'ammoniaque un hydroxyde de nickel qui, lavé et centrifugé plusieurs fois, présente une structure particulière à caractère turbostratique¹. Le diagramme de diffraction des rayons X (Fig. 4, 0) auquel il conduit² se compose de raies $00l$ et de bandes hk dissymétriques dont la position est voisine de celle des raies $hk0$ de l'hydroxyde de nickel $\text{Ni}(\text{OH})_2$. L'ensemble des résultats expérimentaux nous permet de conclure que la structure de ce composé peut être décrite en terme d'empilements de couches bidimensionnelles d'hydroxyde de nickel, en nombre limité, régulièrement espacées et désorientées les unes par rapport aux autres. La distance interlamellaire déduite de la position de la raie 001 est de 8.5 Å pour le composé turbostratique contre 4.6 Å pour le composé bien cristallisé $\text{Ni}(\text{OH})_2$. L'étude par absorption infrarouge³ nous a permis de conclure que cet écartement anormal est provoqué par l'insertion de molécules d'eau entre les feuillets. La cohésion de l'édifice est assurée par des liaisons hydrogène qui s'établissent entre l'eau interlamellaire et les hydroxydes des feuillets.

Cet hydroxyde, étudié au microscope électronique⁴, se présente sous la forme de films très minces et très enchevêtrés. L'étude magnétique⁵ confirme que l'arrangement du nickel dans les feuillets est sensiblement le même dans l'hydroxyde turbostratique que dans $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Les échantillons étudiés se caractérisent également par une forte viscosité magnétique, un champ seuil faible (2.7 kOe) et une aimantation thermorémanente élevée (19 uem/g).

L'hydroxyde turbostratique retient par adsorption des ions nitrate entraînés lors de la précipitation. Les spectres d'absorption infrarouge présentent en effet dans

la zone 1000–1600 cm^{-1} plusieurs bandes intenses que nous avons attribuées à des ions nitrate adsorbés à la surface des précipités³; leur quantité a été évaluée à 3% par analyse quantitative. Le précipité retient encore par adsorption de l'eau dans une proportion variant entre 20 et 30% en poids selon les préparations. L'importance des phases adsorbées découle du grand état de division du composé⁶.

Nous avons étudié le comportement thermique de cet hydroxyde turbostratique en le comparant à celui de l'hydroxyde $\text{Ni}(\text{OH})_2$ bien cristallisé dont nous donnons maintenant les principales caractéristiques.

PRÉPARATION ET PRINCIPALES PROPRIÉTÉS DE L'HYDROXYDE DE NICKEL CRISTALLISÉ $\text{Ni}(\text{OH})_2$

Afin de tirer des expériences réalisées sur l'hydroxyde de nickel turbostratique le plus de renseignements possible nous avons été amenés à préparer un hydroxyde de nickel $\text{Ni}(\text{OH})_2$ bien cristallisé qui nous servira de référence.

Nous avons préparé l'hydroxyde $\text{Ni}(\text{OH})_2$ en nous inspirant de la méthode décrite par Miyamoto⁷. L'hydroxyde de nickel turbostratique, préparé comme nous l'avons rappelé plus haut, est mis en suspension dans l'eau pure et chauffé dans un autoclave à 250°C pendant 4 h. Le diagramme de diffraction des rayons X montre que l'on a ainsi préparé un hydroxyde de nickel très bien cristallisé; la taille des cristallites, déduite de l'élargissement des raies, est de 400 Å environ dans la direction [001] et de plus de 1000 Å dans la direction [100].

Le spectre d'absorption infrarouge présente les bandes caractéristiques des hydroxydes libres; il n'y a pratiquement pas d'eau adsorbée et on n'observe plus la présence des bandes caractéristiques des ions nitrate. L'hydroxyde présente toutes les propriétés magnétiques d'un métamagnétique en grains fins avec une température de Néel de 26 K et un champ seuil de 55 kOe. L'étude en microscopie électronique révèle la présence de plaquettes hexagonales monocristallines.

C'est cet hydroxyde de nickel $\text{Ni}(\text{OH})_2$ bien cristallisé que nous avons choisi comme référence dans l'étude thermique dont nous allons exposer les résultats.

ÉTUDE THERMIQUE DE L'HYDROXYDE DE NICKEL TURBOSTRATIQUE

Les caractères généraux du comportement thermique de l'hydroxyde de nickel turbostratique ont été établis par une étude en thermogravimétrie et analyse thermique différentielle. Ces premiers résultats ont été complétés par une étude plus fine des modifications structurales produites par le traitement thermique. L'évolution thermique a été suivie par absorption infrarouge, diffraction des rayons X, microscopie et microdiffraction électroniques.

Caractères généraux

L'analyse thermogravimétrique a été réalisée avec une microbalance Sartorius (prise d'essais: 4 mg, atmosphère : hélium, vitesse de chauffage : 150°C/h) et l'analyse

thermique différentielle sur un appareil BDL-Mazières (prise d'essais : 12 mg, atmosphère : air ambiant, vitesse de chauffage : 300–400 °C/h).

Les résultats généraux obtenus sont en accord avec ceux de Dennstedt et Löser⁸ mais nous avons pu apporter quelques précisions supplémentaires.

Dans le cas de l'hydroxyde $\text{Ni}(\text{OH})_2$ la courbe d'analyse thermique différentielle ne présente qu'un seul pic endothermique vers 300 °C correspondant à la déshydroxylation de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, c'est-à-dire à la transformation en NiO (Fig. 1, 1). L'hydroxyde de nickel turbostratique par contre est caractérisé par deux pics endothermiques : le premier vers 100 °C et le second à 280 °C (Fig. 1, 2). Les résultats de la diffraction des rayons X et de la spectroscopie d'absorption infrarouge effectuées sur des échantillons prélevés avant et après le second pic endothermique montrent que la déshydratation se fait en une seule étape, à 280 °C, sans passage par $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Le premier pic correspond alors au départ de l'eau adsorbée (nous verrons ultérieurement qu'il faut nuancer cette interprétation) et le second traduit la transformation en NiO par départ d'eau interlamellaire et déshydroxylation des feuillettes. La température de déshydratation de l'hydroxyde turbostratique, quel que soit l'échantillon étudié, reste légèrement inférieure à celle de $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

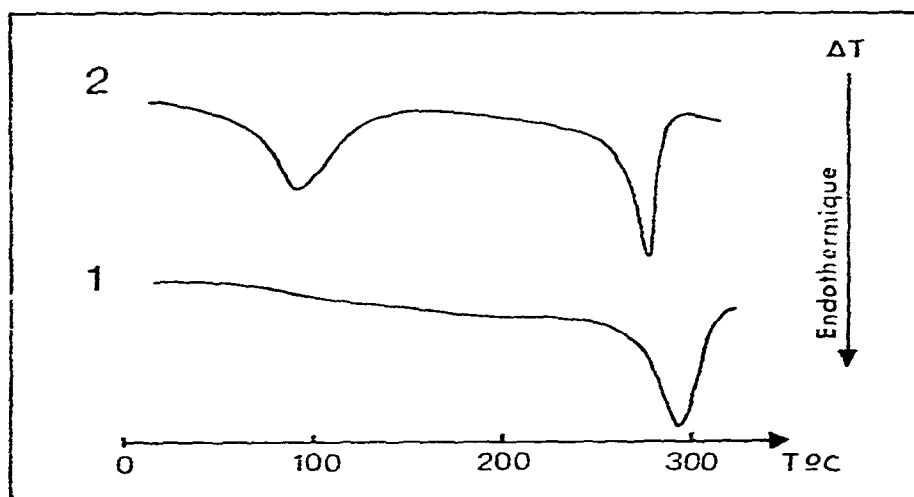


Fig. 1. Courbes d'analyse thermique différentielle de l'hydroxyde de nickel bien cristallisé $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (1) et de l'hydroxyde de nickel turbostratique (2).

L'analyse thermogravimétrique complète ces premiers résultats; les courbes de perte de poids de la Fig. 2 sont exprimées en moles d'eau par mole de NiO en fonction de la température. Dans le cas de l'hydroxyde $\text{Ni}(\text{OH})_2$ bien cristallisé on constate qu'il n'y a qu'une seule perte de poids vers 270 °C due à la transformation en oxyde NiO (Fig. 2, 1). L'hydroxyde de nickel turbostratique perd, dès la mise sous hélium, une quantité importante d'eau. Après un point d'inflexion situé à 150 °C on observe la déshydratation proprement dite : comme lors de l'analyse thermique différentielle elle se fait en une seule étape vers 260 °C (Fig. 2, 2). L'eau intercalaire part donc en

même temps que l'eau issue de la condensation des groupements hydroxyles des feuillets, ce qui confirme l'existence de liaisons hydrogène entre l'eau interlamellaire et les hydroxyles des feuillets. Ces liaisons sont assez fortes pour donner à l'édifice ainsi constitué une stabilité comparable à celle de $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

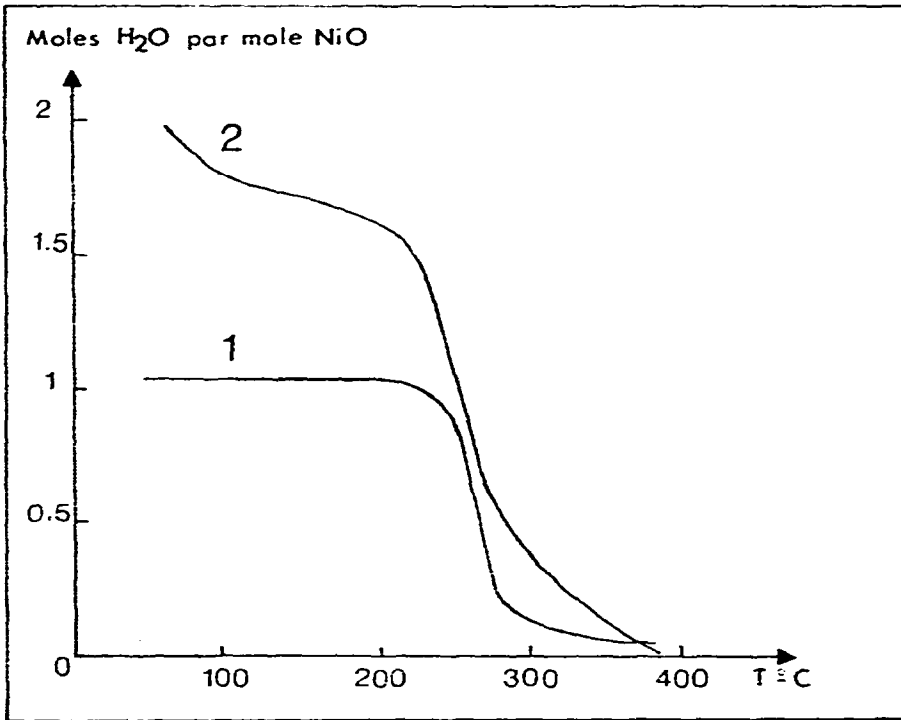


Fig. 2. Courbes de microanalyse thermogravimétrique de l'hydroxyde de nickel bien cristallisé $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (1) et de l'hydroxyde de nickel turbostratique (2).

La quantité d'eau libérée par la réaction de déshydratation peut être évaluée grossièrement à partir de la position du point d'inflexion de la courbe de perte de poids. Le résultat, qui peut varier légèrement selon les préparations, est de l'ordre d'une mole d'eau interlamellaire par mole d'hydroxyde de nickel. Les feuillets d'hydroxyde seraient donc séparés par une couche monomoléculaire d'eau.

Nous avons pu mesurer à partir des courbes d'analyse thermique différentielle et d'analyse thermogravimétrique une énergie d'activation apparente. Nous avons constaté qu'elle était pratiquement identique pour les deux hydroxydes de nickel turbostratique et cristallisé, ce qui montre que l'étape limitante de la réaction de déshydratation est la même dans les deux cas. La valeur de l'énergie d'activation apparente est de 27 kcal/mole par l'analyse thermique différentielle (déduite du déplacement du pic endothermique de déshydratation en fonction de la variation de la vitesse de chauffage) et de 22 kcal/mole pour l'analyse thermogravimétrique (déduite de la variation de perte de poids en fonction de la température). Ce dernier résultat est en accord avec les valeurs de Hazell et Irving⁹ qui, selon les préparations

ont mesuré une énergie d'activation apparente de 20.5 à 24.2 kcal/mole (vitesse de chauffage : 120°C/h). Ces valeurs restent cependant notablement inférieures à celles données par Shamina *et al.*¹⁰ pour deux hydroxydes Ni(OH)₂ différents : 34 et 46 kcal/mole.

Modifications structurales mises en évidence au cours du traitement thermique

Afin de compléter les résultats précédents et d'étudier les modifications structurales survenant au cours du traitement thermique nous avons soumis l'hydroxyde turbostratique à un chauffage ménagé en four vertical à température constante sous courant d'azote.

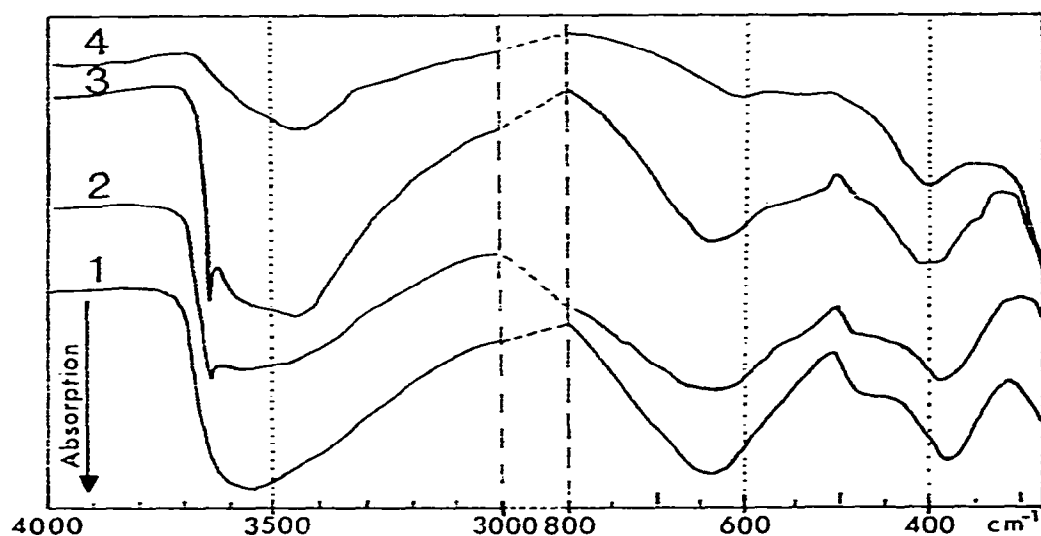


Fig. 3. Évolution des spectres d'absorption infrarouge (pastilles KBr) pendant la décomposition thermique de l'hydroxyde de nickel turbostratique.

On observe ainsi, pour un échantillon traité jusqu'à 150°C, que le spectre d'absorption infrarouge reste inchangé (Fig. 3, 1), alors que le diffractogramme X présente une modification importante (Fig. 4, 1). En effet, si la forme et la position des bandes $hk0$ n'ont sensiblement pas varié, nous constatons par contre un très net déplacement de la raie 001: la distance interréticulaire correspondante passe de 8.5 à 7 Å environ. Ce déplacement est d'ailleurs tout à fait réversible : un hydroxyde turbostratique préalablement chauffé à 150°C puis remis en suspension dans l'eau présente à nouveau une distance interlamellaire égale à 8.5 Å.

Il faut donc admettre que lors du chauffage jusqu'à 150°C il se produit simultanément un départ d'eau primitivement adsorbée à la surface des empilements de feuillets et un départ d'eau interlamellaire qui ne provoque aucune modification structurale majeure, si ce n'est la diminution importante de la distance interlamellaire. Nous avons vu précédemment que les feuillets d'hydroxyde de nickel sont alors séparés par une couche monomoléculaire d'eau. La quantité d'eau interlamellaire

éliminée à 150°C correspond alors à l'eau intercalaire en excès par rapport à cette valeur limite. L'arrangement de la couche d'eau interlamellaire ne peut pas être déduit des résultats que nous avons déjà exposés. Cependant il est intéressant de noter que la distance interlamellaire de 7 Å correspond à peu près à l'encombrement qu'aurait un empilement compact de deux couches d'hydroxyles entourant une couche d'eau.

En continuant le traitement thermique jusqu'à 210°C, température à laquelle apparaît l'oxyde de nickel NiO, il ne se produit aucune modification importante de la structure. Nous notons à 200°C l'apparition d'une bande étroite à 3640 cm^{-1} caractéristique des groupements hydroxyles libres sur le spectre d'absorption infrarouge (Fig. 3, 2) et un faible déplacement du sommet des bandes hk et de la raie 001 du spectre de diffraction des rayons X (Fig. 4, 2). Il s'agit là d'une légère réorganisation du composé.

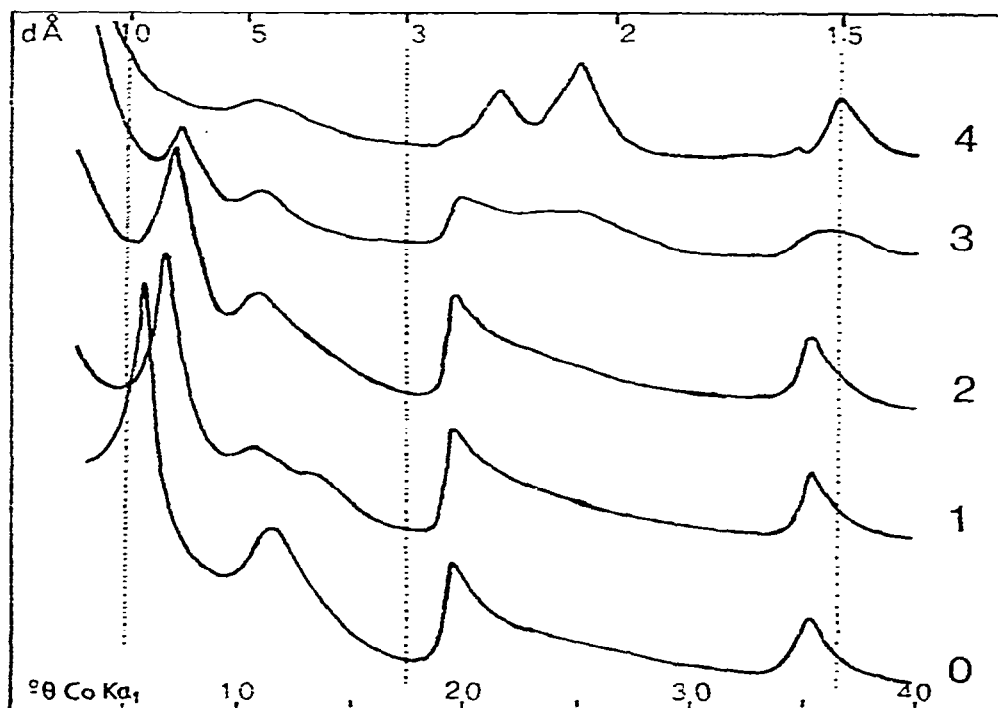


Fig. 4. Évolution des diagrammes de diffraction des rayons X pendant la décomposition thermique de l'hydroxyde de nickel turbostratique.

À 210°C il se forme une petite quantité d'oxyde de nickel NiO noir qui se manifeste par la coloration en gris de l'échantillon initialement de couleur verte. Sur le diagramme de diffraction des rayons X nous voyons se dessiner des raies larges aux emplacements des raies 111, 200 et 220 de l'oxyde NiO (Fig. 4, 3). Sur le spectre d'absorption infrarouge nous ne distinguons plus les bandes de déformation gauche des hydroxyles liés (380 cm^{-1}) et de vibration du réseau nickel-oxygène (480 cm^{-1}),

mais il apparaît par contre une large bande centrée à 400 cm^{-1} caractéristique de l'oxyde NiO qui s'est formé (Fig. 3, 3). Les bandes de vibrations des hydroxyles libres s'accroissent (3650 , 520 et 345 cm^{-1}) et la bande de vibration de l'eau (3440 cm^{-1}) se détache très nettement de la bande de vibration de valence des groupements hydroxyles liés de l'hydroxyde turbostratique (3500 cm^{-1}).

À 240°C la déshydratation de l'hydroxyde turbostratique est pratiquement complète comme le montrent le spectre d'absorption infrarouge (Fig. 3, 4) et le diagramme de diffraction des rayons X (Fig. 4, 4). Une quantité importante d'eau (bande large à 3440 cm^{-1} sur la Fig. 3, 4) est encore retenue par l'oxyde NiO formé. On retrouve également dans cet oxyde les ions nitrate adsorbés sur l'hydroxyde turbostratique. On note sur le diagramme de diffraction des rayons X un déplacement très net des réflexions 111, 200 et 220 de l'oxyde de nickel NiO correspondant à un paramètre de 4.215 au lieu de 4.177 \AA pour l'oxyde massif. La taille moyenne des cristallites déduite de la largeur de ces réflexions est de l'ordre d'une quarantaine d'angströms.

CONCLUSION

Les résultats que nous venons d'exposer sur l'évolution thermique de l'hydroxyde de nickel turbostratique ont permis de dégager les points suivants.

L'hydroxyde de nickel est capable d'absorber ou de perdre une certaine quantité d'eau avec pour seule modification de la structure une variation réversible de la distance interlamellaire de 7 à 8.5 \AA .

La transformation en oxyde de nickel NiO se fait en une seule étape sans intermédiaire et à une température légèrement inférieure à la température de déshydratation de $\text{Ni}(\text{OH})_2$.

L'oxyde NiO obtenu se caractérise par une grande finesse, une augmentation notable du paramètre cristallin et la présence d'une quantité importante d'eau ainsi que des ions nitrate adsorbés sur l'hydroxyde de départ.

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient Mesdames M. L. Barbier et M. Bonnet pour leur précieuse collaboration technique.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J. Biscoe et B. E. Warren, *J. Appl. Phys.*, 13 (1962) 364.
- 2 S. Le Bihan, J. Guenot et M. Figlarz, *C. R. Acad. Sci.*, 270C (1970) 2131.
- 3 M. Figlarz et S. Le Bihan, *C. R. Acad. Sci.*, 272C (1971) 580.
- 4 S. Le Bihan et M. Figlarz, *J. Cryst. Growth*, 13/14 (1972) 458.
- 5 J. Deportes, P. Moliard, J. Penelon, S. Le Bihan et M. Figlarz, *C. R. Acad. Sci.*, 272B (1971) 449.
- 6 S. Le Bihan et M. Figlarz, *Electrochim. Acta*, 18 (1973) 123.
- 7 H. Miyamoto, *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ.*, 44 (1966) 420.
- 8 W. Dennstedt et W. Löser, *Electrochim. Acta*, 16 (1971) 429.
- 9 I. F. Hazell et R. J. Irving, *J. Chem. Soc. (A)*, 6 (1966) 669.
- 10 I. S. Shamina, S. M. Rakhovskaya, I. K. Kouchkaeva et V. P. Sevost'Yanov, *Kinet. Katal.*, 12 (1971) 685.