

[文章编号] 1004- 0609(2002) 03- 0496- 05

氢氧化镍电极材料的层错结构表征^①

王超群¹, 王 宁², 李娜娜³, 张久兴²

(1. 北京有色金属研究总院, 北京 100088; 2. 北京工业大学 材料科学与工程学院, 北京 100022;

3. 中南大学 材料科学与工程系, 长沙 410083)

[摘 要] 根据氢氧化镍电极材料的 X 射线衍射谱线的各向异性宽化特性, 提出层错结构表征方法。采用层错宽化效应的 Warren 法和 Langford 谱分解法, 测算了一些镍电极材料的层错率。结果发现层错率与材料的放电容量存在对应关系, 放电容量较高(270 mA·h/g)的材料层错率达 14.9%, 而放电容量较低(207 mA·h/g)的材料层错率为 7.6%。因此可以用层错率表征氢氧化镍电极材料的电化学性能。

[关键词] 氢氧化镍; 电极材料; 层错率; 放电容量

[中图分类号] TF 803.24; TB 383

[文献标识码] A

氢氧化镍是制作 Ni/MH 和 Ni/Cd 等二次碱性电池的重要正极材料。生产中大多采用镍盐中和法制备球形氢氧化镍, 其电化学性能的优劣主要取决于晶粒度和微晶结构参数。从微晶结构的观点来看, 氢氧化镍粒子是由许多带微孔的微晶组成^[1, 2], 依制备条件如 pH 值, 氨碱摩尔比和掺杂的不同, 微晶尺寸在一个较宽的范围内变化, 典型的片晶(实际上是圆片晶)直径约 10 nm, 厚达 10~30 nm。长期以来许多研究者试图通过改变材料的组织和结构以改善氢氧化镍粒子的活性和利用率, 但大多属实验室研究, 对于活性材料的结构并没有完全的了解。例如结晶差的氢氧化镍, 其 X 射线衍射谱线如(101)和(201)($l \neq 0$)呈异常宽化特征, 而($hk0$)谱线几乎不宽化。虽然利用某些衍射谱线宽化如(001)和($hk0$)和 Scherrer 公式可以计算晶粒度, 但是对于(101)和(201)衍射线的宽化, 只用粒度效应很难给予解释。进一步的研究表明: 氢氧化镍的各向异性宽化现象与红外光谱中 4 000~2 500 cm^{-1} 波段内窄的和很宽的波段相一致, 从而引起人们广泛的注意。其中 Bernard 等人^[3]系统研究了氢氧化镍的电化学性能与结构缺陷之间的关系, 指出(101)和(201)谱线的反常宽化与结构缺陷有关, 并据此解释了 Raman 谱上出现的新线条。然而只用质子空位模型, 仍未能满意解答少量的点缺陷为何强烈改变 X 射线衍射谱的分布特征。直至最近 Wronski 等人^[4]仔细比较了氢氧化镍 X 射线衍射谱线宽化特征与某些金属中观察到的类似现象, 提出

了层错结构缺陷的概念。Delmas^[5]等人据此重新评估了氢氧化镍电极材料中存在的结构缺陷, 他们不仅用传统的衍射方法, 而且通过数学模拟细致探讨了层错对 X 射线衍射谱形状的影响, 进一步从理论和实践两方面证实了氢氧化镍中的确存在层错结构缺陷, 并通过全谱拟合提取层错结构参数。

作者在上述研究的基础上, 进一步探讨镍电极材料层错率的 X 射线测定方法及其同电化学性能之间的关系。

1 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 的 X 射线衍射谱特征

$\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 粉末的 X 射线衍射谱的基本特征是衍射谱线的选择性宽化, 如图 1 所示。衍射谱宽化的规律如下:

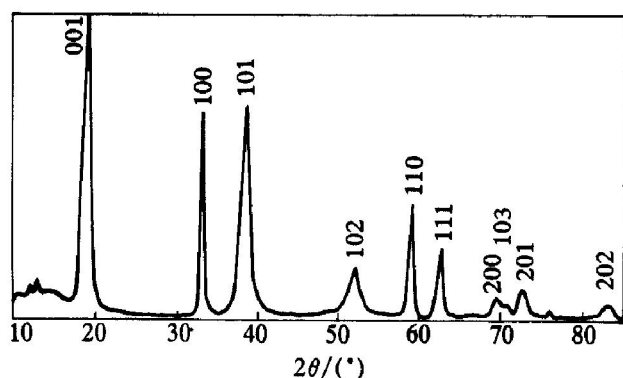
- 1) $h-k=3n \pm 1$, l 为偶数的谱线宽化最大, 如(102), (202);
- 2) $h-k=3n \pm 1$, l 为奇数的谱线宽化次之, 如(101), (103);
- 3) $hk0$, $h-k=3n$ 的谱线无宽化, 如(110)。

这种谱线宽化性质与一般六方金属合金的层错宽化特征相似。同时, 这与一定条件下制备的 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 粉末 c 值急剧增加和沿 c 轴方向产生含缺陷的平面堆积结构有关^[6]。由此可见, 需要对长期以来人们习用的所谓衍射谱线宽化来表征微结构性能重新进行评价。例如过去采用(001)的衍射谱线半高宽 $\geq 0.9^\circ$ 和(101)的衍射谱线半高宽 $\geq 1.10^\circ$

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目(59872006)

[收稿日期] 2001- 07- 02; [修订日期] 2001- 08- 17

[作者简介] 王超群(1939-), 男, 教授级高工。

图 1 β -Ni(OH)₂ 粉末的 X 射线衍射谱Fig. 1 X-ray diffraction pattern of β -Ni(OH)₂ powder

来衡量镍电极材料电化学性能的优劣是不准确的, 它既没有考虑仪器本身的宽化效应, 又没有意识到材料本身的物理结构本质。采用“层错结构”模型和全谱分析方法, 物理模型清晰, 更能真实反映材料的物理内涵。图 2 所示是 Tessier^[7] 等人给出的结构模型。

2 层错率的测算方法

目前关于氢氧化镍电极材料层错率的测定主要有 3 种方法: 全谱 X 射线拟合法^[5], Warren 法^[8] 和 Langford 谱分解法^[9]。其中 Warren 法较为简便; 而全谱拟合法较为复杂, 但准确度较高。全谱拟合法是 Rietveld 于 1967 年提出来的、用于粉末衍射图的结构精修的方法, 近年来已发展成为提取固体微

结构信息 and 无标定量相分析的重要工具。在此方面 Delemas 等人已有应用研究成果, 可参考文献[5, 7], 在此不在赘述。

2.1 Warren 法

对于密排六方金属合金的 X 射线衍射谱线层错宽化效应, Warren^[8] 对 Wilson 理论有新的发展。在无较大的点阵畸变和具有小晶粒尺寸的情况下, 衍射谱线的宽化^[10] 表示为

$$\beta_r = \left(\frac{360}{\pi^2} \right) \cdot \tan \theta / l_0 \cdot (d/c)^2 \cdot (3\alpha + 3\beta) \quad \left. \begin{array}{l} l_0 \text{ 为偶数} \\ l_0 \text{ 为奇数} \end{array} \right\} \quad (1)$$

式中 β_r 为扣除仪器宽化后的真实谱线宽度, 用半高宽表示; d 为 (hkl_0) 的晶面间距; $c = a_3 = 2d_{0002}$; α 为形变层错率; β 为生长层错率。

取两组衍射晶面的谱线半高宽, 并求解方程组 (1), 可求得 α 和 β 值。

2.2 Langford 谱分解法

该法最初是由 Langford 提出来的, 用于草酸盐晶粒度和微结构的分析, 称为谱图分解法 (Pattern decomposition)。作者利用该方法对镍电极材料的层错率进行了测定。首先通过线形拟合法求得 (100), (001), (101) 和 (102) 谱线的积分宽度和半高宽, 并扣除仪器宽化效应得到尺寸宽化的表观宽化 β_2 , 然后根据圆柱片晶的直径 D 和高度 H 按下式计算

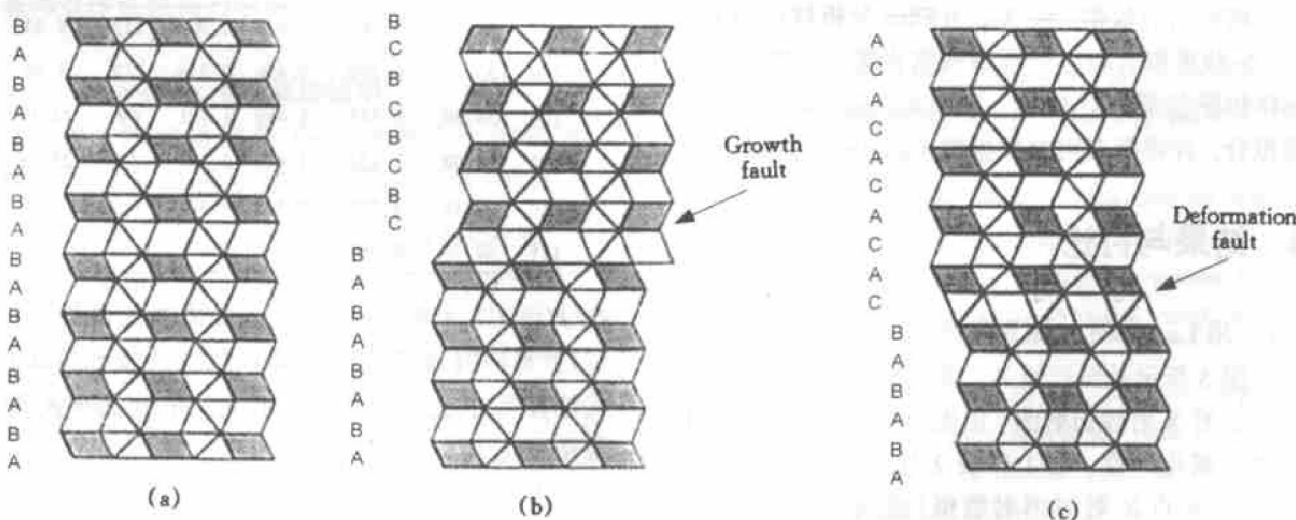


图 2 氢氧化镍的层错结构效应

Fig. 2 Effect of stacking faults on structure of β -Ni(OH)₂ along (110) plane

(a) —Ideal β -Ni(OH)₂; (b) —With one growth fault; (c) —With one deformation fault

$D_{(101)}$ 和 $D_{(102)}$:

$$\beta_2 = \frac{\pi}{D} \cdot \csc \phi_z / \frac{8}{3} + 2q \cos^{-1} q - \frac{1}{2q} \sin^{-1} q - \frac{5}{2} (1 - q^{3/2}) / \quad (2)$$

再按 Scherrer 公式计算尺寸宽化的宽度 $\beta_{(101)}$ 和 $\beta_{(102)}$, 将表观宽化扣除相应的尺寸宽化效应, 则可得由层错宽化产生的宽化 β_m , 然后按下式计算层错率:

$$\left. \begin{aligned} \beta_m &= \alpha \cdot \cos \phi_z / 2c \\ (h-k &= 3n \pm 1, l \text{ 为奇数}) \\ \beta_m &= 3\alpha \cdot \cos \phi_z / 2c \\ (h-k &= 3n \pm 1, l \text{ 为偶数}) \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

式中 ϕ_z 为衍射矢量与圆片微晶 c 轴方向的夹角。

在无机非金属材料中沿用了金属材料的层错概念, 但实际上它们属于另一类层错, 即乱层层错或涡漩层错^[11]。层错率 α 的倒数(或 $c/2\alpha$)表示乱层堆积层数^[9], 因而是由层错面限界的晶体存在一个层错。

3 实验

采用上述两种方法分别对 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 粉末层错率进行测算, 并与其电化学性能进行对比分析。Langford 测算用试样分别为国产料 A, 进口料 B 和国产料 C, $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 是由 NiSO_4 和 $\text{Na}(\text{OH})_2$ 溶液直接沉淀获得。Warren 法则引用文献[3]的数据进行计算。

在 X-pertMRD 衍射仪(Philips 公司制造)上用 $\text{CuK}\alpha$ 和石墨单色器, 正比计数管测量 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 各谱线的衍射数据, 经 X-pert Plus 分析软件和 Line profile 线形拟合程序处理谱线宽化数据, 并用 BaF_2 标样扣除仪器宽化效应。Pseudo-voigt 函数用于线形拟合, 并将新获得的数据按 Langford 方法处理。

4 结果与讨论

4.1 用 Langford 法测算层错率

图 3 所示是国产料 A, 进口料 B 和国产料 C 3 个样品的 X 射线衍射图。由图可见进口料较国产料的谱线宽化严重。表 1 和表 2 分别为 BaF_2 及国产料 A 粉末的 X 射线衍射数据(经线形拟合后的数据), 由表列数据可以判定 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 的谱线宽化性质属洛仑兹型。如按 Langford 法处理, 仪器宽化效应可直接扣除, 然后按 Scherrer 公式计算 D_{hkl} , 并由(100)及(001)晶面法向的厚度尺寸, 确定

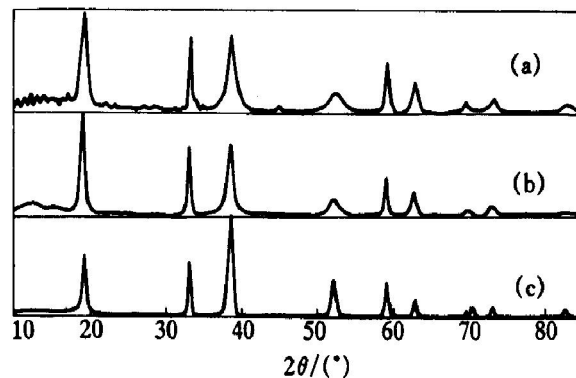


图 3 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 粉末的 X 射线衍射图

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ powders

(a) —Sample A; (b) —Sample B; (c) —Sample C

表 1 BaF_2 标准样品的 XRD 数据

Table 1 XRD data of BaF_2 standard sample

$2\theta/(\circ)$	FWHM/ $(\circ)$	$\beta_g/(\circ)$
24.89	0.085	0.119
28.82	0.085	0.117
41.20	0.088	0.119
48.72	0.090	0.124
51.04	0.090	0.127
59.65	0.099	0.137
65.64	0.103	0.143
67.56	0.103	0.144

表 2 国产 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 样品 A 的 XRD 数据

Table 2 XRD data of sample A

hkl	$2\theta/(\circ)$	FWHM/ $(\circ)$	$\beta_h/(\circ)$	$\beta_l/(\circ)$	$d/\text{\AA}$	$\beta_l^*/(10^3 \cdot \text{\AA}^{-1})$
001	19.22	0.687	0.928	0.800	112	8.93
100	33.14	0.269	0.456	0.338	273	3.66
101	38.56	0.785	1.469	1.351	69	14.49
102	52.02	1.322	2.429	2.302	43	23.26
110	59.10	0.355	0.545	0.408	250	4.00
111	62.70	0.589	0.818	0.678	152	6.58

D/H 值为 2.438, 可判定微晶属薄圆柱微晶。由式(2)计算(101)晶面法向的微晶尺寸及按 Scherrer 公式计算尺寸效应引起的宽化 β_s , 并由 $\beta_a - \beta_s$ 即得层错宽化 β_m 。

由表 2 和式(3)得 $\alpha_{(101)} = 11.66\%$, $\alpha_{(102)} = 7.13\%$ 和 $\alpha = 9.4\%$ 。同理可计算进口料 B 和国产料 C 的 α 值分别为 11.8% 和 3%。该数据与图 2 所示的衍射谱一致。

图 4 所示是 3 个样品在 1C 和 0.2C 的放电曲

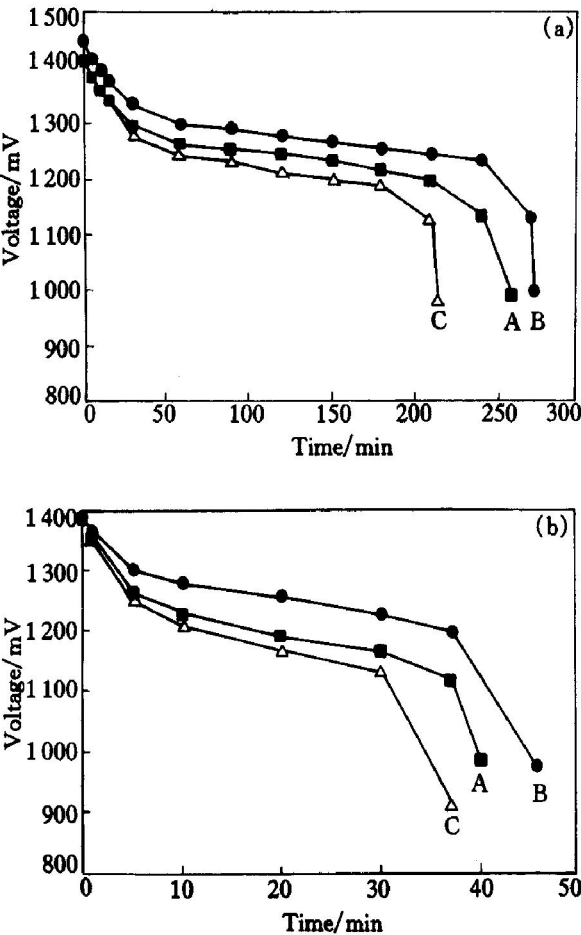


图 4 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 粉末的放电曲线
Fig. 4 Discharge curves of $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ powders
(a) -1C ; (b) -0.2C

线。可见,层错率大的进口料,其放电曲线上电压平台最高,放电容量也最大;而层错率低的样品C,无论是放电容量,还是放电电压平台都是最低的,尤其是在 1C 放电分解温度最高,为 318℃,这是晶体有序性较高的结构最为稳定的缘故。

4.2 用 Warren 法测算层错率

表 3 所列是引用 Bernard 等人^[5]的数据;按 Warren 法计算的层错率如表 4 所示。可见,0.2C

表 3 采用 XRD 半高宽法计算的晶粒度

Sample	Crystalline size calculated from width of XRD peak (Å)								
	hkl								
	001	100	101	102	110	111	103	201	202
1	85	195	68	52	157	123	51	86	52
2	84	219	77	47	180	134	63	97	49
3	76	250	104	72	192	132	87	110	78
4	106	244	128	89	176	146	108	112	76
5	126	242	137	114	130	131	125	105	96

表 4 对应试样的晶体学数据、层错率和电池容量
Table 4 Crystallographic parameters, stacking fault ratio and discharge capacity of samples

Sample	<i>a</i> /nm	<i>c</i> /nm	<i>a</i> /°	Discharge capacity / (mA·h·g ⁻¹)
$\beta\text{-NiOOH}$	0.2810	0.4840		
1	0.3142	0.4683	14.90	270
2	0.3146	0.4646	11.80	251
3	0.3144	0.4641	9.30	221
4	0.3146	0.4629	7.60	207
5	0.3150	0.4649	7.70	180
$\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$	0.3120	0.4600		

的放电容量与层错率存在着对应的关系。层错率大的材料,放电容量也大。因此,层错率可以用作表征镍电极材料电化学性能的一个重要结构参数,它不仅考虑了半高宽或晶粒度的影响,而且考虑了各特征谱线宽化效应的综合影响。

由于 Ni/MH 电池中镍电极反映的是电极/电解质界面的质子迁移过程,因此氢氧化镍晶体层间质子的迁移对电极的活性和利用率有重要的影响。从 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2 \rightarrow \beta\text{-NiOOH}$ 的相转变常伴有点阵参数的变化,即 *a* 值减小,*c* 值增加。*a* 值的减小是由于 Ni 离子半径的减小引起,而 *c* 值的增加是由于 Ni(OH)₂ 中片层间的静电排斥(或沿 *c* 轴方向形成含有层错的堆积缺陷)。

因此,在制备过程中,Ni 电极的电化学性能如比容量,循环使用寿命和电极活性的变化与 *a*,*c* 值的变化有关,实质上与层错缺陷结构有关。

[REFERENCES]

[1] 王超群,任小华,蒋文全,等. 制备条件对 Ni(OH)₂ 微晶结构参数的影响 [J]. 中国有色金属学报,1999, 9(3): 504- 509.
WANG Cha-qun, REN Xiao-hua, JIANG Wen-quan, et al. The influence of prepared conditions on the microstructural parameters of Ni(OH)₂ powder [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 1999, 9(3): 504 - 509.

[2] 王超群,王 宁,任小华,等. Ni(OH)₂ 电极材料微结构特征的分析 [J]. 有色金属,1999, 51(3): 79- 82.
WANG Cha-qun, WANG Ning, REN Xiao-hua, et al. Analytical techniques on the microstructures of nickel hydroxide electrode materials [J]. Nonferrous Metal, 1999, 51(3): 79- 82.

[3] Bernard M C, Cortes R, Keddani M, et al. Structural

- defects and electrochemical reactivity of β -Ni(OH)₂ [J]. J Power Sources, 1996, 63: 247–254.
- [4] Wronski Z S, Carpenter G J C, Kalal P J. Exploratory, research and development of batteries for electric and hydride vehicles [A]. 190th electrochem Soc Meet Abstract [C]. Pennington, 1996. 177–180.
- [5] Delemas C, Jessier C. Stacking faults in the structure of nickel hydroxide: a rationale of high electrochemical activity [J]. J Mater Chem, 1997, 7(8): 1439.
- [6] 王煜明. 非晶体及晶体缺陷的 X 射线衍射 [M]. 北京: 科学出版社, 1988. 129–142.
- WANG Yur-ming. X-ray Diffraction of Amorphous and Crystal Defects [M]. Beijing: Science Press, 1988. 129–142.
- [7] Tessier C, Haumesser P H, Bernard P, et al. The structure of Ni(OH)₂: from the ideal material to the electrochemical active one [J]. J Electrochemical Soc, 1999, 146(6): 2059–2067.
- [8] Warren B E. Progress in Metal Physics [M]. London: Pergamon Press, 1962. 147–202.
- [9] Langford J I, Boulton A, Auffredic J P, et al. The use of pattern decomposition to study the combined X-ray diffraction effects of crystalline size and stacking faults in Ex-oxalate zinc oxide [J]. J Appl Cryst, 1993, 26: 22–33.
- [10] Kaiya H, Imasato A, Yamashita K. Preparation of nickel hydroxide powder by reactive crystallization process for positive electrode of alkaline storage battery [J]. Denki Kagaku, 1995, 8: 752–758.
- [11] 丘利, 胡玉和. X 射线技术及设备 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1998. 155–187.
- QU Li, HU Yur-he. X-ray Diffraction Techniques and Equipments [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1998. 155–187.

Structural characterization of stacking faults for nickel hydroxide

WANG Chao-qun¹, WANG Ning², LI Na-na³, ZHANG Jiu-xing²

(1. General Research Institute for Nonferrous Metals, Beijing 100088, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Beijing Polytechnic University, Beijing 100022, China;

3. Department of Materials Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China)

[Abstract] According to the anisotropic broadening feature in X-ray diffraction pattern of Ni(OH)₂ electrode materials, the stacking fault structural model is proposed. By using the methods suggested from both of Warren and Langford, the stacking fault probability of some nickel hydroxides were determined. Compared with the data of discharge capacity of the material, it is found that there exists a certainly corresponding relationship, e. g. the greater the discharge capacity (270 mA·h/g), the higher the stacking fault probability (14.9%) is and the smaller the discharge capacity (207 mA·h/g), the lower the stacking fault probability (7.6%) is. The structural characterization of electrochemical property was suggested by using stacking fault ratio.

[Key words] nickel hydroxide; electrode material; stacking fault; discharge capacity

(编辑 杨兵)