

β -球形氢氧化镍的微观结构及其形成机理^①

彭美勋^{1, 2}, 王零森¹, 沈湘黔², 危亚辉², 贺万宁²

(1. 中南大学 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083; 2. 长沙矿冶研究院, 长沙 410012)

摘 要: 提出了 2 种 β -球形氢氧化镍颗粒内切面扫描电镜 (SEM) 样品的制备方法。X 射线衍射 (XRD) 和 SEM 分析表明: β -球形氢氧化镍微观结构由大致相同的放射状的片晶叠合组成, 而片晶大小、球粒外表面形貌是其结晶有序程度的反映; 结晶有序性差的微细粒状微晶氢氧化镍较结晶有序性好、粗粒片状氢氧化镍具有更好的电化性能。探讨了 β -球形氢氧化镍微观结构的形成机制, 认为球粒形貌及结晶有序度可能与氢氧化镍的晶相从 $\alpha \rightarrow \beta$ 的陈化程度有关: 随陈化程度的加深, 球粒表面微粒形貌从边界模糊的粒状向边界清晰的六方片状转化, 球粒内部晶片变大, XRD 特征值 (101) 面半高宽和晶胞参数 c 变小, I_n/I_1 增大。

关键词: MH-Ni 二次电池; β -球形氢氧化镍; 微结构; 电化活性; 陈化

中图分类号: TM 911

文献标识码: A

MH-Ni 电池以其高容量和能量密度、无环境污染、无记忆效应等优点成为 20 世纪 90 年代以来兴起的二次电池技术。尽管受到锂离子电池、燃料电池等更新型贮能器件的挑战, 但相对低廉的成本, 比较成熟的制造工艺和良好的安全性使 MH-Ni 电池在电动工具等移动电器上有良好的应用前景, 而在即将兴起的电动汽车、尤其是混合动力汽车用电源方面亦具有强大的竞争力^[1]。为适应动力电源的性能要求, 需要整体提高 MH-Ni 电池的制备水平, 其中正极活性物质氢氧化镍的性能是一个重要方面。与世界先进水平相比, 我国氢氧化镍正极材料在循环寿命、放电比容量、比功率和高低温特性等方面还存在一定的差距。湿法制备的球型氢氧化镍是当前最具代表性的镍正极活性物质, 经过多年的研究和生产实践, 简单地从制备工艺入手改善其电性能已无多大潜力可挖。为能有效地提高球型氢氧化镍的电性能, 需要对材料结构与工艺, 结构与性能之间的关系进行深入研究, 以取得对影响其性能的诸因素的深入认识。

湿法制备的 β -球形氢氧化镍颗粒呈球形或类球形, 粒径从亚微米到数十微米之间。扫描电镜下可以观察到球粒表面由形状多样的微粒所覆盖, 这些微粒在球面上的平面形貌特征为类圆形、长方形、纺锤形、牙签形、针形等。颗粒间的界面有清晰和不清晰之分。从平面特征判断其立体形态可分

别为粒状、叠层状、两端收敛的束层状和薄层状等。在对氢氧化镍微结构的研究中, 大多只注重球粒表面形貌, 很少有人关注球粒内部。实际上, 对于微米级的球形氢氧化镍, 其球粒表面层质量只占球粒整体质量的很少一部分, 大部分质量分布在球粒内部, 内部结构是决定球形氢氧化镍性质的主要因素。所以, 在考察氢氧化镍微结构对其电化性能的影响时, 对球粒内部微结构进行研究是有必要的。

1 实验

1.1 β -球形氢氧化镍的制备

采用湿法合成工艺, 在反应温度 50~60 °C、pH 值 10.0~11.5 条件下, 分别将硫酸镍、氢氧化钠、氨水等的水溶液按适当比例和速度连续导入搅拌的反应器中, 将制得的反应产物洗涤、过滤、烘干^[2]。所用氨水为化学纯, 其他反应溶液均为工业品用去离子水配制并过滤后使用。进料、pH 值、温度和搅拌速度均由微机自动控制。

1.2 β -球形氢氧化镍颗粒内切面扫描电镜样品制备

球形氢氧化镍的粒径多在 1~20 μm 范围内, 粒径越小, 打开颗粒内切面越困难。打开颗粒内切面最常用的方法是将粉末分散在粘结剂中待固化后

① 基金项目: 国家自然科学基金重点资助项目 (50134020)

收稿日期: 2002-11-04; 修订日期: 2003-03-03

作者简介: 彭美勋 (1966-), 男, 博士研究生。

通讯联系人: 沈湘黔, 湖南长沙市麓山南路 1 号 长沙矿冶研究院, 410012; 0731-8657280; E-mail: xshen11@yahoo.com

磨片。但这种方法很难成功, 因为粉末表面为光滑球面, 与胶粘剂的结合力有限, 在磨片过程中很容易被磨料带出而得不到内切面。为此, 设计了另外 2 种方法, 即压裂法和剪切法。

压裂法: 将少量样品粉末撒在一块载玻片上, 将另一块载玻片合于其上用力挤压。撒在载玻片上的粉末要尽可能少, 并且两块玻璃片合拢后在用力状态下要尽量避免剪切作用, 以免磨出过细的粉末粘附到压开的内截面上影响观察效果。该方法的效果受人为因素影响大, 制作较费时。优点是所需样品少, 方法简单易行, 无需专用设备, 并能避免物理化学作用对样品内外表面的改变, 本研究的颗粒内剖面皆用此法制得。

剪切法: 将样品粉末在水中用高速剪切的方法打开颗粒的内截面。取 20 g 球形氢氧化镍粉末样品于 500 mL 烧杯中, 加蒸馏水 250 mL, 用上海新瑞公司的 MBE-100L 高速剪切乳化机在 6 000~8 000 r/min 的条件下剪切 20~30 min, 过滤烘干即成。通常剪切时间长、剪切速度快球粒裂开的效果越好, 但剪切过快或过长也可能会有过多的被打碎的细粉粘附于裂开面上影响观察。此方法的样品需求量较大, 需专用设备, 且在保证样品裂开的前提下内外表面可能受物理化学作用影响而改变特征, 但此法受人为因素影响少, 对同一样品的重复性好。

1.3 XRD 和 SEM 分析

X 射线衍射分析所用仪器为西门子 D5000, 测量条件: Cu 靶 K_{α} , $\lambda = 0.154\ 056\ \text{nm}$, 加速电压 35 kV, 电流强度 45 mA, 扫描范围 $14^{\circ} \sim 44^{\circ}$ 。扫描电镜分析所用仪器为日本 JSM-5600LV。

1.4 电性能测试

对不同表面形貌的氢氧化镍样品进行了 0.2 C 充放电实验。溶液为: 6 mol/L KOH, 15 g/L LiOH; 对电极: 容量过量的贮氢合金电极 ($8\ \text{cm}^2$) 2 片。工作电极: 用 0.8 g 镍粉+ 0.2 g 氢氧化镍样品均匀混合, 装入直径 10 mm 的圆柱形模具中以 6 MPa 的压力压制成形后再装入电解池, 浸泡 24 h。测试温度: $25\ ^{\circ}\text{C}$ 。测试方法为: 0.2 C 充电 7.5 h, 0.2 C 放电至 0.1 V, 充放电之间各间歇 30 min, 取循环 6~8 次稳定后的结果。

2 结果和讨论

2.1 实验结果

2.1.1 不同外表面形貌球形氢氧化镍的内部形貌结构特征

不同表面形貌的球形氢氧化镍的内切面形貌特征见图 1~4。由图可知, 尽管不同样品球粒外表面上微粒的形态从粒状、长纺锤状、粗牙签状、弯曲束层状和完整片状等各不相同, 其内切面均由放射状叠合的片状微晶构成, 晶片均垂直于外表面排列, 晶片的大小与外表面微晶大小有关。外表面微粒粒径越小, 其边界就越不清晰, 内部晶片就越细小。由内切面 SEM 图可以看出, 有些球粒有多个放射中心, 系由多个球粒碰合粘连而成(见图 5), 大部分球粒只有单一的放射中心。

2.1.2 不同外表面形貌球形氢氧化镍的 XRD 特征

不同表面形貌球形氢氧化镍的 XRD 特征值列于表 1。显然, 随着球粒外表面微晶形貌从二向延长的粒状向一向延长形状的变化, 其 (101) 面衍射峰半高宽 FWHM_{101} 呈递减, 晶胞参数 c 值也呈递减趋势, 而衍射图谱中衍射线强度纯峰值部分的面积 I_n 与包括衍射背底部分在内的总面积 I_t 之比 I_n/I_t 呈递增趋势。

2.1.3 电化学性能

由图 6 和表 2 可知, 微晶细小、粒状, 结晶有

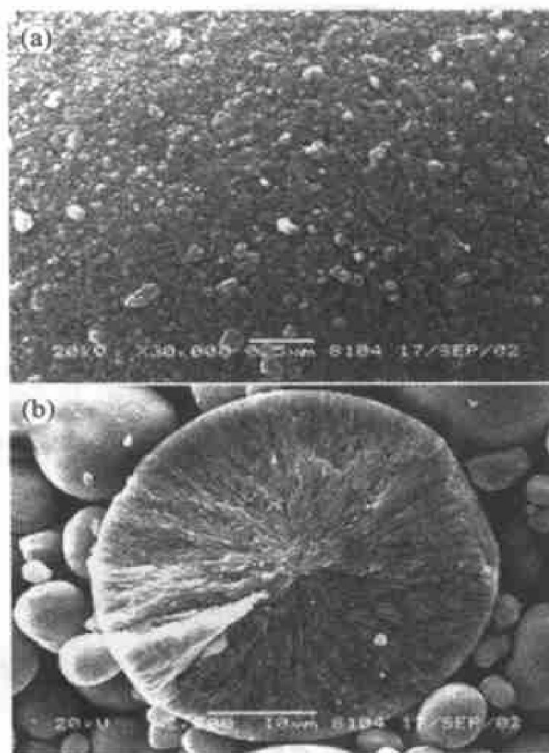


图 1 边界模糊的球形氢氧化镍的 SEM 形貌

Fig. 1 SEM morphologies of spherical $\text{Ni}(\text{OH})_2$ with vague interface
(a) —Surface; (b) —Interior section

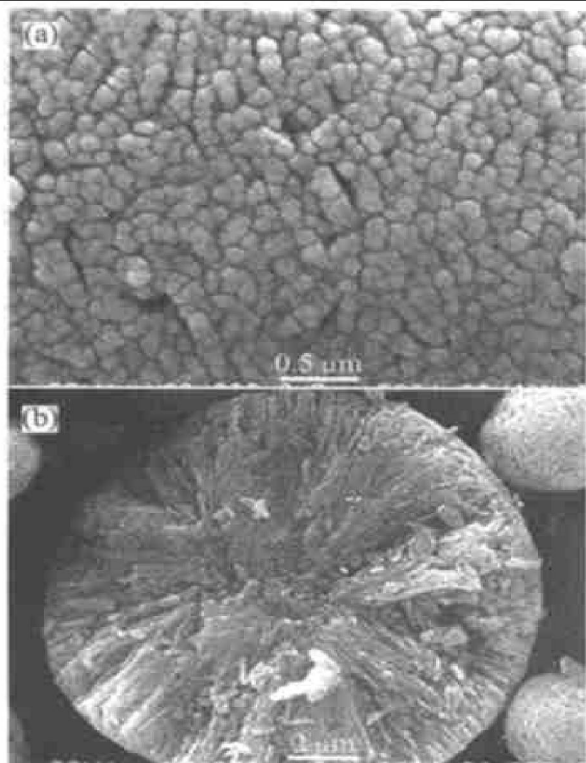


图2 粒状微晶的球形
氢氧化镍的SEM形貌

Fig. 2 SEM morphologies of spherical $\text{Ni}(\text{OH})_2$ with particle-like crystallizes
(a) —Surface; (b) —Interior section

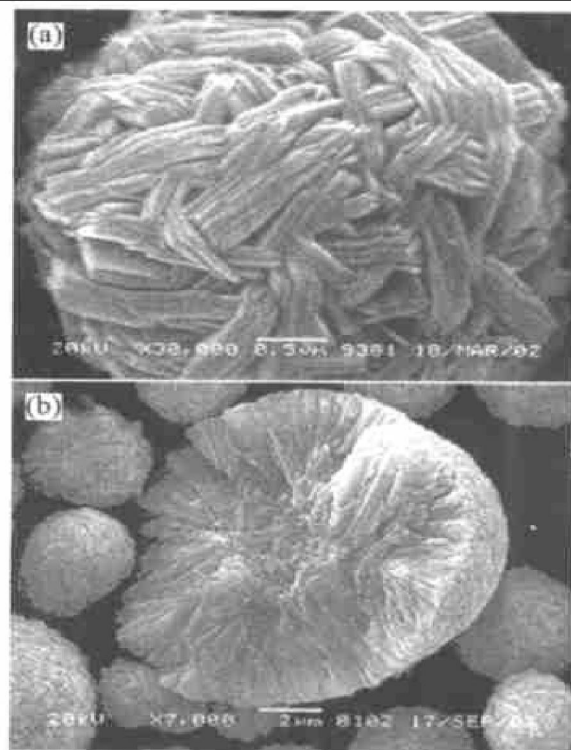


图4 片状微晶球形氢氧化镍的SEM形貌

Fig. 4 SEM morphologies of spherical $\text{Ni}(\text{OH})_2$ with layer-like crystallizes
(a) —Surface; (b) —Interior section

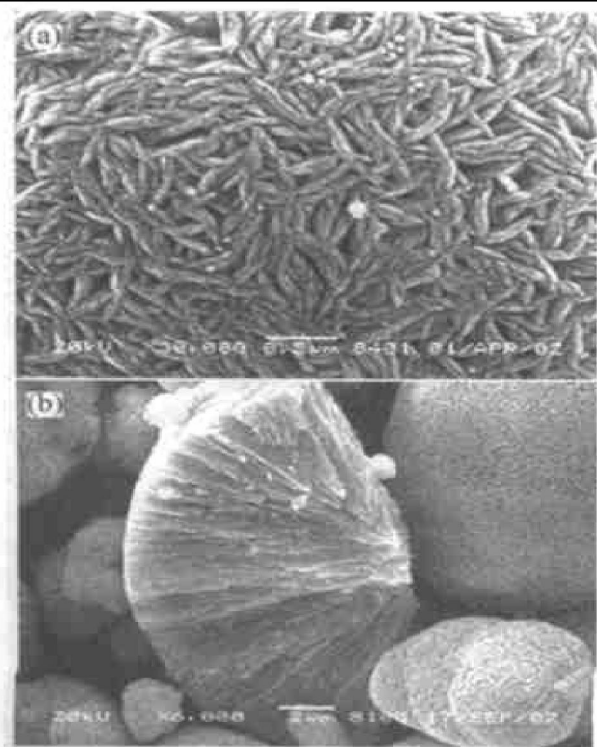


图3 牙签状微晶的球形氢氧化镍的SEM形貌

Fig. 3 SEM morphologies of spherical $\text{Ni}(\text{OH})_2$ with toothpick-like crystallizes
(a) —Surface; (b) —Interior section

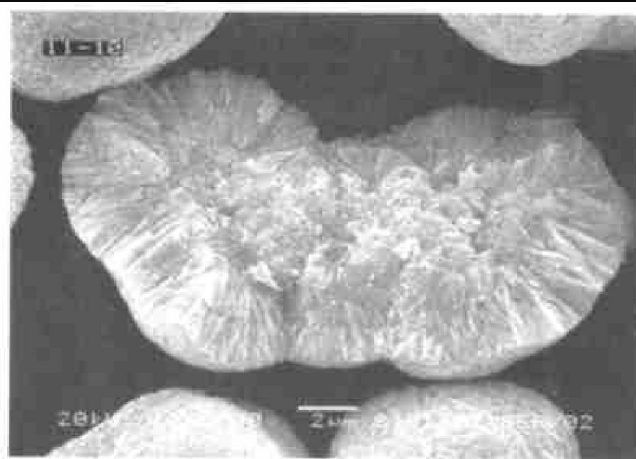


图5 3球碰合粒子内切面形貌的SEM照片

Fig. 5 SEM interior morphology of particle agglomerated from three spheres

序性差的氢氧化镍比微晶粗大, 片状的氢氧化镍放容量 (Capacity) 更大, 放电平台更高, 平台电压维持更长, 即总体的电化活性更好。

2.2 讨论

2.2.1 制备工艺与结构的关系

制备工艺直接控制着 β -球形氢氧化镍产品的结构, 进而控制产品的电化性能。制备工艺参数包括反应器的大小和形式、各物料的浓度及加料速

表 1 不同形貌氢氧化镍的 XRD 特征数据

Table 1 XRD characteristics data of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ with different morphologies

Exterior morphology of spherical $\text{Ni}(\text{OH})_2$	XRD		
	FWHM ₁₀₁ /(°)	$c/\mu\text{m}$	I_n/I_t
Particle-like with vague interface	0.878	4.671	0.54
Particle-like	0.794	4.679	0.54
Thick toothpick-like	0.779	4.662	0.56
Layer-like	0.567	4.659	0.61

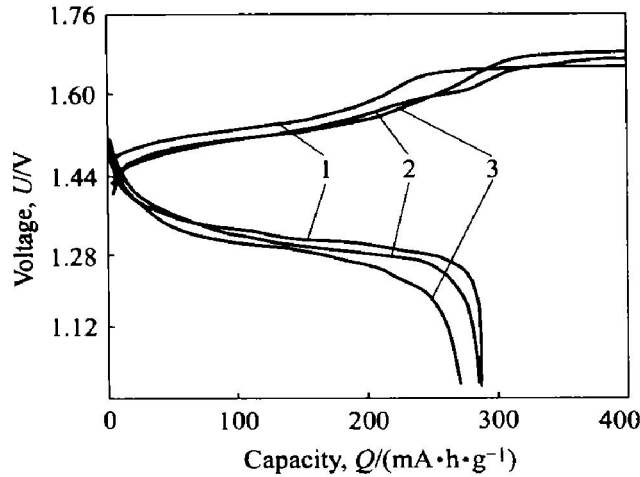


图 6 不同表面微观形貌氢氧化镍
0.2 C 充放电特性曲线

Fig. 6 0.2 C constant-current charge and discharge curves of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ for crystallites with different morphologies

1—Particle-like with vague interface;
2—Small, thick toothpick-like;
3—Large, layer-like

表 2 不同表面微观形貌氢氧化镍的
0.2 C 恒电流充放电性能

Table 2 0.2 C constant-current charge and discharge characteristics of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ for crystallites with different morphologies

No.	$Q/(\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1})$	U_m/U	$(Q_{1.1\text{V}}/Q)/\%$	$(Q_{1.2\text{V}}/Q)/\%$
1	287	1.26	98.6	77.4
2	281	1.24	95.3	74.3
3	271	1.17	87.6	59.5

U_m : Mean discharge voltage.

度、加料方式、搅拌形式和搅拌速度、温度和 pH 值等,许多学者对此做过研究^[3-5],但由于影响因素众多,要准确掌握各因素对产品结构的影响仍很不容易。实验表明: pH 值对产品结构的影响最敏感,其次是由加氨量所决定的碱度和反应温度等。其规律大致表现为:随 pH 值升高,或反应温度的

提高以及加氨量的减少, β -球形氢氧化镍的宏观球粒粒度变小,球形度变差;而组成球粒的微晶粒度也随 pH 值的升高而变小,微晶形态则由片状、纺锤状向粒状变化,微晶边界从清晰向模糊变化。这说明提高 pH 值和温度、减少氨络合剂的加入均使形核速度增大超过晶体生长速度的增大,同时导致 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 晶体结构缺陷增多,结晶有序度下降。

2.2.2 结构与电化学性能的关系

所制备的 β -球形氢氧化镍都具有由放射状叠合的片状微晶组成的内部结构特征,其间的差异主要表现为微晶片层的大小不同。由于内部片晶的大小和外表面形貌的关联,所以球粒表面形貌反映球粒的微结构。常把物质结晶结构的发育程度、晶格缺陷、晶格畸变等综合起来用结晶有序度来表示,则晶粒细小、晶形偏离理想形状越大,结晶有序性越差。据此,对于 β -氢氧化镍则是细粒、浑圆粒状形貌者结晶有序度差,粗粒、六方片状者结晶有序度高。XRD 衍射峰的宽化可以认为是试样结晶细化和晶格畸变的综合反映^[6]。当宽化仅由晶粒细化引起时,利用谢乐公式^[6]推算衍射线法线方向的晶粒尺度是一种常用的方法,在解释 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 的 X 射线的衍射峰宽化时许多学者也应用这一公式,但作者认为在这里衍射峰的宽化不仅仅是由晶粒细化引起,晶粒排列的有序程度、晶体缺陷、晶格畸变等也是很重要的因素。其原因有:一是根据谢乐公式推算出的粒度远小于从电镜下内剖面样品观测到的实际粒度,二是 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 晶胞的 c 值多大于 0.464 5 nm,远大于相应的完整晶体 $c=0.460\ 5\ \text{nm}$ ^[4] 的数值,且各主要衍射线的强度比也与标准图谱相差较大,说明实验样品存在着明显的晶格畸变和缺陷,这些畸变和缺陷对衍射线宽化的影响使应用谢乐公式推算出的粒度值明显失真并严重偏小。(101)面对应衍射峰的半高宽 FWHM₁₀₁越大,则晶粒细化和晶格畸变越明显;而晶格常数 c 越大、偏离 0.460 5 nm 这一理想晶体的标准值越多,说明晶格畸变越大,电化学活性也越好; I_n/I_t 越小,表明结晶性越差。上述 3 个指标常用来表征氢氧化镍的结晶有序程度,而(101)面与(001)面衍射强度之比在实验样品的测试中表现的规律性不明显。氢氧化镍的微晶形貌和相应的 XRD 特征数值在结构有序度上的表现是统一的。对不同形貌氢氧化镍的恒电流充放电测试表明,随结构有序度从低到高的变化,材料的电化学活性降低。

2.2.3 微结构形成机理探讨

最先从溶液相中析出的固态氢氧化镍为有序度

很差的 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 。 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 为六方层状, 层间充填着水和各种离子, 层间距大, 片层的排列也不很规整, 为无定形状态^[8], 平面形态多为类圆形, 无清晰的边界。随着氢氧化镍在核上的不断沉积长大, 先生成的氢氧化镍不断被包覆并伴随陈化的过程从 α 型向 β 型转化。在陈化过程中结构不断密实并有序化, 层间水和离子不断排出, 层间距减小, 片层排列趋向规整, 内部位错和缺陷减少。稳定而结晶良好的 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 为依 (001) 面生长的六方片状^[8], 随着表面上的氢氧化镍由 α 型 $\rightarrow$ β 型的转化, 类圆形微粒互相粘连长大并向片状形态转化, 所以电镜下观察到的平面形貌为一向延长的结晶形态。

由于片层是垂直于球面生长的, 当体系的物理化学条件有利于氢氧化镍快速陈化时, 新的 $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 还未在球粒表面生成前原已在表面的氢氧化镍迅速完成较深的陈化而使表面形成被一向延长微粒所覆盖的形貌; 反之, 粒状微粒覆盖的表面形貌指示相对较慢的陈化速度。依此推测, 球粒内部的氢氧化镍的结晶有序度相对较好。Bernard 等^[9]认为陈化得到的是“结晶差”的 $\beta_{bc}\text{-Ni}(\text{OH})_2$, 有别于结晶完好的 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$, 显然, 这种 $\beta_{bc}\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 的结构趋近于 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$, 但晶格常数不确定, 表现出随结晶有序度的不同而变化的过渡状态。可以认为本实验产品均为 $\beta_{bc}\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 。在一个氢氧化镍聚集球内, 从球表面向球心, 结晶有序度是从低到高连续变化的。球粒表面的形貌差别能反映出不同球粒的总体结晶有序度的差别, 而 XRD 测试结果反映的也正是球粒平均的结晶有序度。结晶有序度和电化学性能紧密相关, 陈化程度加深, 结晶有序度提高, 而电化学活性下降。Dai 等^[10]的实验也证明随陈化时间的增加, 氢氧化镍的放电容量下降。可以认为制备时陈化速度是影响产品电性能的重要因素。

成核的氢氧化镍经 $\alpha \rightarrow \beta_{bc} \rightarrow \beta$ 连续转化时, 原始晶核上长大的氢氧化镍可能聚集成单晶组合方式不同的 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 团聚体, 并因聚集方式不同而呈现出不同的形态, 但只有以放射状叠合的片状晶体才聚集成球状并在强烈对流的溶液中稳定存在, 而且, 由于溶液中强烈的强迫对流作用的影响, 晶核周围物质沉积和生长的物理化学条件均匀一致, 在晶核表面沿各个法线方向几乎是以相同的速度和方式由中心向周围同质外延长大, 单晶呈片状并沿表面法线方向生长呈放射状叠合, 以此种方式长大的聚晶必然呈现球状外形。邱等^[11]在热丝化学气

相沉积法合成的球形金刚石中也发现了相似的内部结构。在球形氢氧化镍的长大过程中, 有些小球会碰合到一起形成更大的颗粒, 这样的聚集体由 2 个到多个球粒“粘合”形成, 球形度不好。

3 结论

- 1) 用压裂法和剪切法制得 β -球形氢氧化镍内切面电镜样品。
- 2) 不同外表面形貌的球形氢氧化镍内部都由放射状叠合的片状晶体组成。
- 3) 球形氢氧化镍的结晶有序程度在扫描电镜下表现在聚集球粒内部放射状排列的片层大小、晶片排列有序程度、外表面微粒的形貌特征等方面, 在 XRD 特征数据中则表现在衍射峰的宽化程度、 c 轴大小、 I_n/I_1 等参数中。
- 4) 恒电流充放电测试表明, 随结晶有序度的降低, β -球形氢氧化镍的电化学活性增强。
- 5) 从过饱和溶液中新沉积出的固体氢氧化镍可能经过由类球形、有序度差的 α 型向片状、有序度好的 β 型连续转化的陈化过程, 最终产品的有序度可能受陈化程度影响。

REFERENCES

- [1] XIAO Guang-yang, Liaw B Y. Fast charging nickel metal hydride traction batteries [J]. Journal of Power Sources, 2001, 101: 158 - 166.
- [2] Vazquez M V, Avena M J, Pauli C P D. Dehydration process on nickel hydroxide: its influence on the electrochemical behaviour of Pt/Ni(OH)₂ electrodes [J]. Electrochimica Acta, 1995, 40(7): 907 - 912.
- [3] 周辉, 任小华, 蒋文全, 等. 制备工艺对球形氢氧化镍结构和性能的影响 [J]. 电源技术, 1999, 23(增刊): 67 - 69.
ZHOU Hui, REN Xiaohua, JIANG Wenquan, et al. Studies of the effects of preparation process on the structure and performance of spherical nickel hydroxide [J]. Chinese Journal of Power Sources, 1999, 23(S): 67 - 69.
- [4] 姜长印, 万春荣, 张泉荣, 等. 高密度高活性球形氢氧化镍的制备与性能控制 [J]. 电源技术, 1997, 21(6): 243 - 247.
JIANG Changyin, WAN Chunrong, ZHANG Quanrong, et al. Preparation of the high-density, high activity and spherical nickel hydroxide and its performance control [J]. Chinese Journal of Power Sources, 1997, 21(6):

- 243 - 247.
- [5] SONG Quan-sheng, TANG Zhi-yuan, GUO He-tong, et al. Structural characteristics of nickel hydroxide synthesized by a chemical precipitation route under different pH values[J]. Journal of Power Sources, 2002, 112: 428 - 434.
- [6] 李树棠. 晶体 X 射线衍射学基础[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1990. 169 - 175.
- LI Shu-tang. X-ray Diffractometry Fundament of Crystals[M]. Beijing: Metallurgic Industry Press, 1990. 169 - 175.
- [7] The Joint Committee on Powder Diffraction Standards. Powder Diffraction Film. sets 11-15 (Revised) [M]. Pennsylvania: The Joint Committee on Powder Diffraction Standards, 1972. 14 - 117.
- [8] Oliva P, Leonardi J, Laurent J F. Review of the structure and the electrochemistry of nickel hydroxides and oxy-hydroxides[J]. Journal of Power Sources, 1982, 8: 229 - 255.
- [9] Bernard M C, Bernard P, Keddah M. Characterization of new nickel hydroxides during the transformation of α -Ni(OH)₂ to β -Ni(OH)₂ by ageing[J]. Electrochimica Acta, 1996, 41(1): 91 - 93.
- [10] Acharya R, Subbaiah T, Anand S, et al. Preparation, characterization and electrolytic behavior of β -nickel hydroxide[J]. Journal of Power Sources, 2002, 109: 494 - 499.
- [11] 邱万奇, 刘正义, 陈剑惠. 球形金刚石的形成机制[J]. 中国有色金属学报, 2002, 12(3): 566 - 569.
- QIU Wang-qi, LIU Zheng-yi, CHENG Jian-hui. Formation mechanism of ball-like diamond[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2002, 12(3): 566 - 569.

Microstructures and formation mechanism of spherical β -Ni(OH)₂

PENG Mei-xun^{1, 2}, WANG Ling-seng¹, SHEN Xiang-qian², WEI Ya-hui², HE Wan-ning²

(1. State Key Laboratory for Powder Metallurgy, Central South University,

Changsha 410083, China;

2. Changsha Research Institute of Mineral and Metallurgy, Changsha 410012, China)

Abstract Two methods to prepare the samples for the study of the interior morphologies of spherical β -Ni(OH)₂ by scanning electronic microscopy (SEM) were developed. The microstructures of the spherical β -Ni(OH)₂ with different exterior morphologies were characterized. The sizes of the crystal faces and the exterior morphologies of spherical β -Ni(OH)₂ were associated with the structure regularity characterized by X-ray diffraction (XRD). It is indicated that the spherical β -Ni(OH)₂ with poorly structure regularity exhibits better electrochemical activities than that with better structure regularity. The microstructure is supposed to be related to the ageing process from α -Ni(OH)₂ to β -Ni(OH)₂. With the ageing process, morphologies of the spherical β -Ni(OH)₂ may change from the particle-like to the layer-like and the interior crystalline faces might become larger with the phase change for Ni(OH)₂.

Key words: MH-Ni rechargeable battery; spherical β -Ni(OH)₂; microstructure; electrochemical activity; ageing

(编辑 陈爱华)