

文章编号: 1004-0609(1999)03-0504-06

制备条件对 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 微晶结构参数的影响^①

王超群¹ 任小华¹ 蒋文全¹ 周 辉¹ 贺万宁²

(1. 北京有色金属研究总院, 北京 100088; 2. 长沙矿冶院, 长沙 410012)

摘 要: 用化学共沉淀法在可控 pH 值、添加剂和加氨水等条件下由 NiSO_4 和 NaOH 反应结晶制备了氢氧化镍粉末。高性能的球形氢氧化镍颗粒系由带微孔的微晶组成的, 其 X 射线谱线呈各向异性宽化, 其中 $(h0l)$ 型谱线宽化最为严重。各向异性谱线宽化的性质与氢氧化镍中微晶结构特性有关(尤其是整个材料中存在着堆垛层错平面缺陷)。通过 X 射线衍射测量的微晶结构参数如微晶粒度、晶格常数 a 与 c 轴的大小以及 (100) 、 (001) 谱线强度等, 可以用于建立其与制备工艺和电化学活性之间的关系。一般在较低的结晶度和 (100) 谱线强度下以及较大的 c 轴下可以获得较好的电化学活性。

关键词: 氢氧化镍; 微晶结构参数; 各向异性谱线宽化; 电化学活性; 利用率

中图分类号: TG319

文献标识码: A

近年来人们致力于制备具有高电化学活性、高密堆球形氢氧化镍正极材料, 以满足 Ni/MH 碱性二次电池发展的需要, 使它与高容量贮氢合金负极相匹配。其中采用化学共沉淀法, 并在制备过程中严格控制 pH 值和掺入适当的添加剂等可以制得符合要求的 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 电极活性材料。然而人们大多限于制备工艺和电化学性能的研究, 缺乏对其晶粒定向生长与微晶结构研究, 致使产品性能不稳定或性能不合格。许多高质量 Ni/MH 电池的正极活性材料仍需依赖进口(约 1/3 原料靠进口)。究其原因乃是对 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粉末的微结构及其对电极性能的影响机制尚不清楚。我们发现高性能球形氢氧化镍粉末颗粒是由许多带微孔的、定向生长的微晶组成的, 它们的 X 射线衍射谱线呈各向异性宽化, 其中 $(h0l)$ 谱线宽化最为严重, $(00l)$ 型谱线宽化次之, 而 $(h00)$ 和 $(hh0)$ 型谱线几乎无宽化。此外在一定 pH 值之上, 晶格点阵呈各向异性变形即 a 轴减小, c 轴增大, 同时一些晶面如 (100) 和 (001) 谱线强度也发生相

应的变化。由于这些微晶结构参数反映了 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粉末的结构不完整性的特征, 因此通过 X 射线衍射分析测量这些微晶结构参数, 可以有效地建立其与制备工艺和电化学活性之间的关系。例如近年来海谷英男等人^[1]系统地研究了制备工艺对微晶结构参数的影响, Bernard 等^[2]探讨了 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 结构缺陷与其电化学活性的关系以及 Delmas 等^[3]关于氢氧化镍粉末中存在堆垛层错缺陷的研究等。这些代表性工作不仅从经典 X 射线衍射方法确定其微结构特征, 而且通过计算机模拟堆垛层错缺陷结构特征, 合理地诠释了其各向异性谱线宽化特性和导电机理。

本文的目的是针对我们制备 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粉末的过程中所观察到的 X 射线衍射谱宽化特征, 着重探讨制备工艺对其微晶结构参数的影响。研究结果表明在一定加氨量下 $(h0l)$ 谱线的半高宽和 c 轴随 pH 值的增加而增大, 而 a 轴和 (100) 谱线经度却明显地减小。最后讨论了谱线各向异性宽化的来源及制备工艺条件对

① 国家自然科学基金资助项目 59872006 收稿日期: 1998-06-30; 修回日期: 1999-03-25

王超群(1939-), 男, 教授

微结构特征的影响机制。

1 试验过程

1.1 氢氧化镍粉末制备

用化学共沉淀法在球形氢氧化镍制备过程中掺入稀土和其它添加剂及适当的氨水,使添加剂与活性物质形成共结晶,均匀地分布于活性物质中。配料时将一定量的硝酸稀溶液混入 NiSO_4 固体中,在加热情况下加水搅拌,配成溶液,然后将含添加剂的镍盐溶液、氢氧化钠溶液和氨水分别用精密计量泵注入反应釜,在反应过程中,通过控制碱液的加料速度以控制反应过程的 pH 值,使其在 ± 0.05 之间波动,反应温度 60°C ,连续反应和陈化时间 48h,反应产物后处理包括过滤、洗涤和在 120°C 干燥 3~12h 等即可得到流动性能好的球形氢氧化镍粉末。

1.2 X 射线衍射测量方法

将制备好的氢氧化镍粉末,在稍加改装的全自动 APD-10X 射线衍射仪上,用 $\text{CuK}\alpha$, 40kV, 40mA 和扫描速度为 $1^\circ/\text{min}$ 的实验条件,测量 2θ 从 $10^\circ \sim 85^\circ$ 的衍射谱线。然后按 X 射线衍射分析处理软件,测算了 (*h*0*l*) 及 (*00l*) 等谱线宽度,再用谢乐 (Scherrer) 公式计算微晶粒度,同时根据 (*h*00) 和 (*00l*) 的谱线位置测定氢氧化镍的 *a* 及 *c* 值,其谱线强度按峰

下的累积面积确定。

1.3 电化学性能测量

将一定量的氢氧化镍与少量的碳粉、钴粉、镍粉和粘结剂调成浆料,涂敷于泡沫镍上,干燥后直接压制成型,并组装成三明治结构式的开口电池,负极采用泡沫镍式贮氢合金电极,电极在电解液为含少量 LiOH 、 KOH 浓度为 6mol/L 的溶液中浸泡 8h 后,于充、放电仪上进行恒流充、放电循环测试,试验在 25°C 进行,放电终止电压 1.0V。

2 结果与讨论

2.1 氢氧化镍粉末的 X 射线衍射谱特征

图 1 是 pH 值为 11.50 时制备的氢氧化镍粉末的 X 射线衍射谱图。由图可见高性能球形 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 粉 X 射线衍射谱的基本特征是谱线的各向异性宽化,其中 (*h*0*l*) 型晶面的谱线宽化最为严重, (*00l*) 型晶面次之,而 (*h*00) 和 (*hh*0) 型晶面的谱线几乎无宽化。目前关于其各向异性宽化的来源尚不很清楚,但它可能与微晶的定向生长以及结晶水或轻金属碱性阳离子沿 *c* 轴方向的插入有关(因为结晶良好的氢氧化镍电极材料并不具有电化学活性,电极活化要吸收一些水分)^[4]。由于衍射谱线各向异性宽化反映了氢氧化镍在制备过程中沉淀结晶生长结构,因此宽化的性质也可能与整个粉体

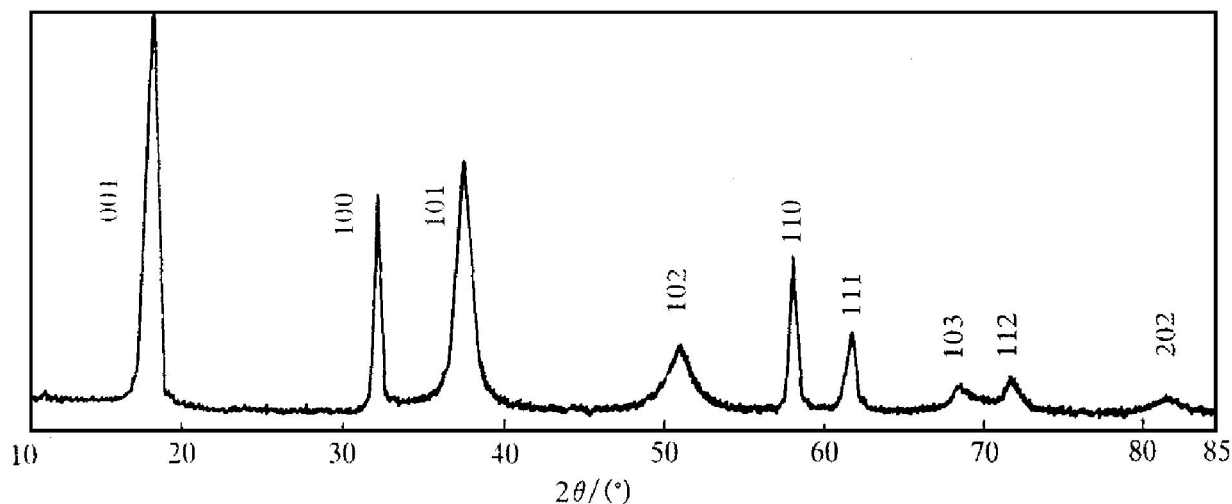


图 1 氢氧化镍粉末的 X 射线衍射谱图

Fig. 1 XRD pattern of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ powder (pH= 11.6)

材料中存在的结构缺陷^[2]和层错堆积^[3]有关,这与密排金属中堆垛层错的 X 射线谱宽化的性质相似,在 l 等于偶数时衍射峰的宽化最为严重^[5]。文献[1, 6]认为对于氢氧化镍有代表性的微晶结构状态的衍射峰, $(00l)$ 型峰表征了厚度方向的状态, $(h00)$ 型峰表征了长度方向的状态,而 $(h0l)$ 峰表征了包含这两者的斜方向的状态。由于 X 射线衍射的半高宽和峰值大小反映了微晶的尺寸和完整性,因此通过 X 射线衍射测量方法可以获得氢氧化镍粉有关的微晶结构参数。如通过 $(h0l)$ 型的谱线宽度 β_{h0l} 和谢乐公式^[2]计算微晶的大小,而由 $(h00)$ 和 $(00l)$ 晶面的谱线强度可以理解层面 Ni 原子的分布和 Ni 缺位状态。本工作对一组在一定氨水下,不同 pH 值制备的含氧化镍粉末所进行的微晶结构参数测定结构如表 1 所示。

由表可见在一定加氨量下,随着 pH 值的增加,氢氧化镍的 (101) 和 (102) 晶面的谱线宽度增加,而 (100) 界面的谱线强度降低。此外,反映氢氧化镍晶胞点阵常数的大小的 (100) 和 (001) 晶面的谱线位置分别向高角度和低角度位移,即 a 轴减小, c 轴增大呈各向异性点阵变形,显然它与晶体的生长性质有关。该结果与文献[1]报道的数据相一致,如图 2 所示。

根据 X 射线衍射谱线宽度和谢乐公式计算的氢氧化镍粉不同晶向下的微晶粒度平均值如表 2 所示。由表可见各个方向的微晶尺寸均随 pH 值的增加而逐渐减小,其中 $(h0l)$ 方向

表 1 不同 pH 值下制得的氢氧化镍粉微晶结构参数
Table 1 Microcrystal structural parametes in Ni(OH)₂ powder prepared at various pH values

pH value	$\omega\frac{1}{2}h(^{\circ})$		Line position/ $(^{\circ})$		Peak intensity
	β_{101}	β_{102}	$2\theta_{001}$	$2\theta_{100}$	(cps)
11.30~ 11.40	0.84	1.23	18.98	32.82	4 058
11.50~ 11.60	1.10	1.62	18.76	32.79	3 178
11.70~ 11.80	1.24	1.82	18.57	32.69	3 425
11.90~ 12.00	1.38	2.29	17.96	33.10	3 110

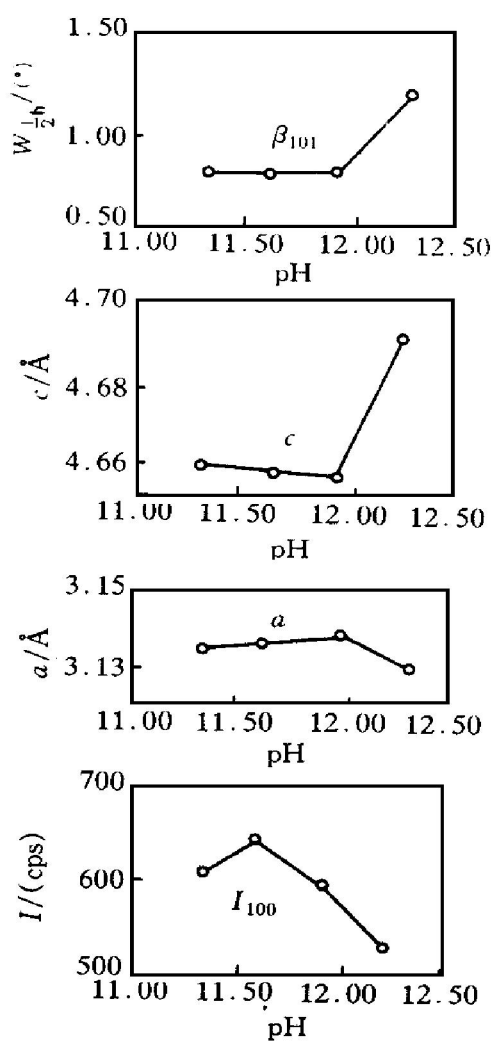


图 2 氢氧化镍粉末 XRD 参数与 pH 值关系^[1]
Fig. 2 XRD parameters and pH values of Ni(OH)₂ powders

的微晶尺寸的变化规律较好,而由 a 和 c 方向计算的 $\bar{D}$ 值($\bar{D} = (A^2C)^{1/3}$),其规律性也较好。 NH_3/NaOH 比的影响也有类似的变化规律,但稀土添加剂的影响不明显,而 Zr 添加剂的影响较为明显,但大量的 Al 添加剂似乎对微晶化有不良的影响。

2.2 稀土添加剂对氢氧化镍粉电性能的影响

对于含 0.1% 和 0.3% 富 Ce 混合稀土添加剂的 A, B 试样与对于含 Zr0.3% 和含 Co1%, Zn3% 的 C, D 试样所进行的电化学性能测试结果如表 3 所示。各样品在不同充放电倍率和不同周期下的质量比容量有不同的变化规律,活化速度的关系为 $C > D > A \approx B$; 0.2C 放电活化稳定后比容量 $D > B \approx A \approx C$; 0.5C 放电 $C \approx D > A \approx B$; 1.00 放电四个样品的比容量相接近。

对各氢氧化镍样品在不同充放电周期下的放电曲线测定结果表明, 前四周期曲线平台高度顺序为 $D > C = A > B$; 而四周期后, 曲线平台高度的顺序为 $D > A > B > C$ 。这表明含稀土掺入剂的 A 和 B 样品, 活化速度慢, 开始电压平台低, 比容量小, 活化后 A 样品的电压平台高于 B 样品。由此可见掺入稀土添加剂的氢氧化镍经多次放电后, 其电压平台比含 Zr 添加剂的为高, 但比 D 样品(性能好的试样)为低。

表 2 不同制备条件下氢氧化镍粉末不同晶向的微晶大小(D)

Table 2 Crystalline size calculated from width of XRD peaks at various preparation conditions

Condition		$D_{hkl}/\text{\AA}$				$\overline{D} = (A^2C)^{1/3}$
		001	100	101	102	
pH value	11.30~ 11.40	82	223	94	65	160
	11.50~ 11.60	80	173	76	54	122
	11.70~ 11.80	61	194	71	46	147
	11.90~ 11.20	59	178	60	38	123
NH_3/NaOH	1/ 1.0	64	194	60	49	134
	1/ 1.1	66	199	74	52	138
	1/ 1.2	70	203	76	58	142
Dopant	0.3% (R. E)	74	230	99	69	158
	0.5% Zr	64	215	82	54	144
	0.05% Al	125	209	133	99	176
	0.01% Al	110	217	118	87	173

表 3 含稀土和其它添加剂氢氧化镍样品的充放电周期与容量

Table 3 Charge/ discharge cycles and capacity of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ powder with dopant

Charge/ discharge cycles	Capacity/($\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$)			
	Sample A	Sample B	Sample C	Sample D
0.2	184	180	221	190
0.2	215	215	234	242
0.2	219	219	236	241
0.2	225	225	234	248
0.5	215	211	223	228
1.0	199	202	2056	208
0.2	231	232	233	246
0.2	229	234	232	243

且随着充放电循环次数的增加, 含稀土添加剂的氢氧化镍的比容量逐渐增加。这些结果与由 X 射线衍射测量的结果相一致。

2.3 各向异性谱线宽化的来源及制备条件的影响机制

$\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 是一种具有水镁石型 ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) 一空间群为 $P\overline{3}m1\text{-D}_{3d}^3(164)$ 的六方层状结构, 层面为 Ni 原子和具有八面体间隙氧原子组成的六方排列。中子衍射^[2]、X 射线衍射^[7]和 EXAFS^[8] 谱等证实了这种结构。Raman 散射谱^[9]在波数为 700 cm^{-1} 之下和 $3\,000\text{ cm}^{-1}$ 之上也各出现了 3 个和 1 个 Raman 峰, 进一步证实了这种结构, 其晶体结构如参考文献 [10] 所述。球形氢氧化镍的扫描电镜外貌形态如图 3。在高放大倍率下的表面形貌如图 4, 氢氧化镍颗粒呈微晶结构状态, 它们系由片状或针状微晶薄片组成的, 呈定向生长特性。因此可以推断在 X 射线衍射谱上观测到的各向异性谱线宽化可能与微晶的择优生长有关, 此外它也可能与微晶在沉淀结晶生长过程中含有结晶水, 并在层间插入水分子或碱金属阳离子或 Co 替换插入而导致 C 轴方向的缺陷结构有关。关于微晶含有结晶水已在热重分析和红外分析谱中获得证实, 而形成的堆积层错缺陷结构也已在最近的文献^[3] 中得以证实。通过 Rietveld 分析和计算机模拟证明含 8% 生长层错和 10% 变形层错的微晶其模拟的 X 射线衍射谱与实

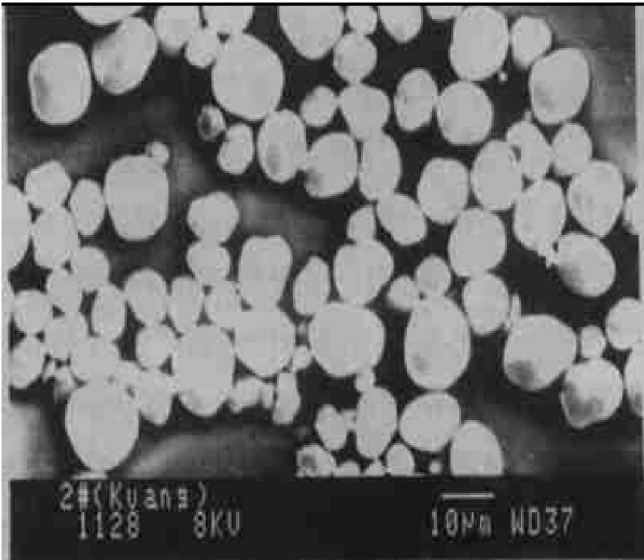


图 3 氢氧化镍颗粒的 SEM 形貌
Fig. 3 SEM photography of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ powders

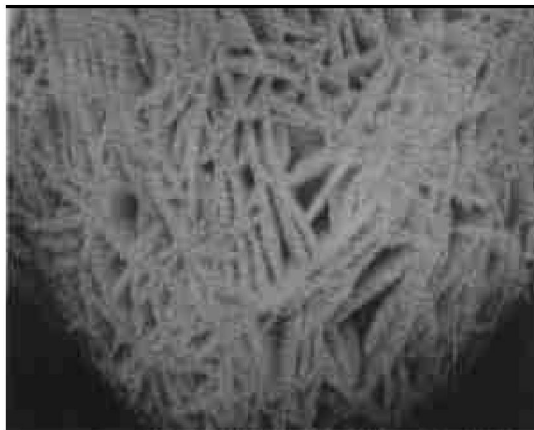


图4 氢氧化镍颗粒的放大 SEM 形貌($\times 10\,000$)

Fig. 4 SEM photograph of $\text{Ni}(\text{OH})_2$ powders($\times 10\,000$)

验测得的衍射谱相一致。在正常的氧密排的氢氧化镍结构中具有 ABABAB 排列, 而形成的堆积缺陷具有如下形式: ABABABCBCB CBCBABAB 生长层错及变形层错 ABABABCACA CACABCBC BCABABAB。利用这种平面缺陷结构可以合理地解释谱线宽化与电化学性能之间的关系。

在氢氧化镍的制备过程中, 反应结晶条件对其球形粒度, 堆积密度和电化学活性有很大的影响, 其中 pH 值的影响是关键。文献[11, 12]均对此作了重要的总结, 这里不再赘述。

由于化学共沉淀法生成的氢氧化镍的过程实质上是一个生核、生长过程, 因此控制形核率和晶体生长速度可以控制最终生成氢氧化镍颗粒的形状、大小及其堆积密度。在较高的 pH 值下, 形核率较大而微晶沿 a 轴方向的生长速度受到抑制, 因而生成的微晶粒度细小。此外由于 pH 值较大, 反应液的碱度增加, 过剩的 OH^- 离子会沿 c 轴方向插入 Ni 原子层面间, 从而扩大了 c 轴间距和增加 Ni 缺位数, 使氢氧化镍粉末 X 射线衍射谱的 $(00l)$ 和 $(h00)$ 谱线强度降低并导致谱线的进一步宽化。氢氧化镍粉末 X 射线衍射谱 $(00l)$ 型和 $(h00)$ 型谱线的宽化以及 c 轴的伸长, 反映了晶体不完整性的增加, 即在 c 轴方向含有更多的缺陷, 因而有助于充放电时质子沿晶体层面间的扩散迁移, 大大地提高了氢氧化镍电极活性物质的充放电效

率。

3 结论

(1) 用化学共沉淀法制备的高性能氢氧化镍粉末颗粒实质上是由许多带微孔的、含缺陷的微晶组成的。在较高的 pH 值下, 由于微晶的定向生长特性和过剩的 OH^- 离子或碱金属阳离子沿 c 轴方向的插入, 导致平面缺陷的形成, 使 X 射线谱线呈各向异性宽化, 其中反映 c 轴方向晶体结构状态特征的 $(h0l)$ 和 $(00l)$ 晶面的谱线强度和宽度的变化尤为严重, 而反映 a 轴方向晶体结构状态的变化较小, 其内部结构较为完整, 因而谱线几乎无宽化, 但谱线强度降低, 整个晶体呈各向异性点阵变形的 a 轴减小和 c 轴增大。

(2) 添加剂和加氨量对微结构参数和电化学性能也有一定的影响, 但微晶细化程度依添加剂和加氨量而变, 其中稀土添加剂对电压平台的影响较之掺 Zr 者为高, 但较之“好样品”者如掺 Co Zn 的氢氧化镍粉末样品的性能为低, 且随着充放电循环次数的增加, 比容量逐渐增加, 该结果与 X 射线衍射测量的微结构参数的变化规律相吻合。

REFERENCES

- 1 Kaiya H, Imasato A and Yamashita K. *Denki Kagaku (Electr Chem)*, 1995, 8: 754.
- 2 Bernard M C, Cortes R, Keddad M *et al.* *J Power Sources*, 1996, 63: 247.
- 3 Delmas C and Tessier C. *J Matel Chem*, 1997, 7(8): 1439
- 4 Zhu Wenhua(朱文化), Zhang Dengjun and Ke Jiajun. *Chinese Journal of Power Sources*, 1996, 20(6): 235
- 5 Wang Yuming(王煜明). *X-ray Diffraction of Non-crystal and Crystal Defects in Solid*. Beijing: Beijing Science Publisher, 1998: 356.
- 6 Matsumoto I, Ikeyama S and Iwaki B. *Electr Chem*, 1986, 54: 159.

- 7 Oliva P, Leonad J, Laurent J F, *et al.* J Phys Chem, 1990, 94: 21.
- 8 Pandya K I, Ogrady W E and Corrigan D A. J Power Sources, 1982, 8: 229.
- 9 Cornilson B C, Kaiala P I and Layselle P L. J Power Sources, 1998, 22: 351.
- 10 Denki Cable ed. Denki Cadle(电池便览) . Commis-
sion of Marujen Ltd, 1990: 231.
- 11 Jiang Changyin(姜长印), Wan Chunrong(汪春荣), Zhang Quanrong, *et al.* Chinese Journal of Power Sources, 1997, 2(6): 243.
- 12 Zhang Duomo(张多默), Zeng Qingxue, Liu Zhi-
hong, *et al.* Chinese Journal of Power Sciences, 1997, 21(2): 65.

Inflnence of preparation conditions on structure parameters of microcrystals in nickal hydroxide powder

Wang Chaoqun, Ren Xiaohua, Jiang Wenquan, Zhou Hui, He Wanning
General Research Institute for Non-ferrous Metals, Beijing 100088 P. R. China

Abstract: A high performance nickel hydroxide, $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ powder was produced by chemical coprecipitating process using NiSO_4 and NaOH solution under highly controlled pH-values and adding to aqueous ammonia as a complexing agent. The apparently spherical $\text{Ni}(\text{OH})_2$ particles consisted of many microcrystals and its diffraction patterns display anisotropic broadening, i. e. most of $(h0l)$ and $(00l)$ type line broadening, a few of $(h00)$ type line broadening. The line broadening properties are closely related to the microcrystal orientation growth character in $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ preparation process. The utilization of the $\text{Ni}(\text{OH})_2$ active mass in an alkaline storage battery could be correlated to the crystalline parameters of microcrystals as determined by X-ray diffraction measurements, i. e. the smaller crystal size both in a - and c -directions, the larger c -lattice constant and the lower crystallinity led to the higher utilization ratio.

Key words: nickel hydroxide; structural parameters of microcrystals; anisotropic spectro-line broadening; utilization efficiency; electrochemistry activity

(编辑 朱忠国)