

# Ni(OH)<sub>2</sub> 电极材料的 XRD和 Raman光谱表征

南俊民 唐致远\* 刘建华 宋全生

(天津大学化工学院 天津 300072)

**摘 要** 用 XRD和 Raman光谱等方法对几种典型球形 Ni(OH)<sub>2</sub> 电极材料进行了表征,并分析了材料的表面形貌、掺杂元素和微观结构等对其充放电性能的影响。结果表明,有较好填充性和充放电性能 Ni(OH)<sub>2</sub> 电极材料所具有的特征为,颗粒的球形好且结晶完好,晶粒较小,较大的晶格参数 *c*,并在 510和 3596 cm<sup>-1</sup>处可以生成 Raman光谱峰;而 XRD和 Raman光谱方法则是评价 Ni(OH)<sub>2</sub> 电极材料性能的有效手段。

**关键词** Ni(OH)<sub>2</sub>, 电极材料, 光谱特征, 掺杂元素

中图分类号: O646.54 TM912

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2001)02-0108-04

在镉、镍、铁、镍、锌、镍和镍氢等碱性电池的生产中,现在一般采用把球形 Ni(OH)<sub>2</sub> 电极材料与添加剂一起填充到泡沫镍中的方法制备镍电极。但为满足用电器对电池性能的要求,还要提高 Ni(OH)<sub>2</sub> 电极材料的大电流充放电性能、高低温性能,并解决充放电过程中的电极膨胀等问题。由于 Ni(OH)<sub>2</sub> 电极材料中的掺杂元素(Co、Cd和 Zn等)以及结构中的微观缺陷是影响材料性能的关键因素,因此,为制备出具有较高充放电性能的 Ni(OH)<sub>2</sub> 电极材料,需要探讨其组成、结构及性质之间的关系,并发展材料评价方法<sup>[1~7]</sup>。结合我们在 Ni(OH)<sub>2</sub> 电极材料制备方面的研究工作,本文采用电化学、XRD以及共聚焦显微 Raman光谱等测试方法,对有代表性的几种 Ni(OH)<sub>2</sub> 电极材料进行了表征研究。

## 1 实验部分

### 1.1 实验样品和仪器

实验样品为用氨络合化学沉淀法制备的未经掺杂,以及掺杂 Zn<sup>2+</sup>、Co 和 Cd<sup>2+</sup>、Co 的球形 Ni(OH)<sub>2</sub>,掺杂样品中掺杂元素的量与工业用 Ni(OH)<sub>2</sub> 电极材料中的含量相近<sup>[8,9]</sup>。

电极的充放电性能在计算机控制的 DC5 充放电测试系统(上海正方电器有限公司)上完成。XRD测试在 D/MAX-RC(Rigaku, Japan)上进行,激发光源为 Cu 靶 K $\alpha$  谱线。Raman光谱测试在 LABRAM I 共聚焦显微喇曼光谱测试系统(Dilor, France)上进行,激发光源为 He-Ne 激光器的 632.8 nm 谱线,照射到样品表面的激发光

光点为 3  $\mu$ m,功率为 13 mW。

### 1.2 样品充放电性能的实验条件

把 Ni(OH)<sub>2</sub> 样品与质量分数分别为 10% 的镍导电粉、5% 的超细氧化钴粉、20% 的混合粘结剂(由质量分数分别为 60% 聚四氟乙烯乳液和 2% 羧甲基纤维素以 3/7 的比例均匀混合而得)以适量蒸馏水混合均匀,涂入一边点焊有镍导电丝的泡沫镍(15 mm $\times$  20 mm $\times$  2 mm)中,电极在 60 $^{\circ}$ C 真空烘干后辊压到 0.8 mm 厚。然后把 2 个金属氢化物(MH)电极(放电容量约是镍电极的 2 倍)紧紧地放在镍电极两边作为对电极,放入加有 6 mol/L KOH+1% (质量分数) LiOH 电解液的玻璃电解池中,浸泡 10 h 后进行充放电性能测试。参比电极为同种溶液的 Hg/HgO 电极,并用 Luggin 毛细管与电解池接通。充放电电流为 0.2 cA,充电量为样品理论放电量的 130%,放电截止电位为 0.1V(vs. Hg/HgO),实验温度 20 $^{\circ}$ C。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Ni(OH)<sub>2</sub> 样品的物理参数及其充放电性能

表 1 给出了对 6 种有代表性 Ni(OH)<sub>2</sub> 样品的掺杂元素量、堆积密度、颗粒直径以及充放电性能的测试结果。

工业上制备镍电极时,为使足够量的活性物质能顺利填充到泡沫镍基体中,要求所使用的 Ni(OH)<sub>2</sub> 电极材料不但需具有较好的充放电性能,同时也必须有较好的球形和高堆积密度。由表 1 可见,样品 D 和 E(包括 C)有较大的堆积密度,同时也有较高的放电比容量。单从材料的表

表 1 Ni(OH)<sub>2</sub>试样的物理和充放电参数

| Tab. 1 The physical parameters and charge-discharge performances of Ni(OH) <sub>2</sub> samples |                                   |                                                |                                   |                                              |                    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------------------|--------------------|
| Sample                                                                                          | Doping element<br>(mass fraction) | Tap density<br><i>I</i> /(g·cm <sup>-3</sup> ) | Particle diameter<br><i>t</i> /μm | Capacity<br><i>I</i> /(mAh·g <sup>-1</sup> ) | Cyclic performance |
| A                                                                                               | no                                | 1.80                                           | 1~25                              | 180                                          | -                  |
| B                                                                                               | no                                | 2.03                                           | 1~30                              | 170                                          | -                  |
| C                                                                                               | 1.0% Co+ 3.0% Cd                  | 2.00                                           | 3~24                              | 215                                          | better             |
| D                                                                                               | 1.0% Co+ 3.5% Zn                  | 2.11                                           | 5~20                              | 245                                          | best               |
| E                                                                                               | 1.5% Co+ 4.5% Zn                  | 2.12                                           | 5~20                              | 249                                          | best               |
| F                                                                                               | 2.5% Co+ 3.5% Zn                  | 1.85                                           | 1~26                              | 215                                          | better             |

观形貌来说,一般认为若样品颗粒有较大的比表面积和较小的粒径,则可减小电极反应极化,增大放电容量. 但用吸附法对各样品比表面积的测试结果表明,高密度样品的比表面积(约 15 m<sup>2</sup>/g)比低密度样品低了约 30%. 同时,通过显微镜观察也发现,堆积密度较小样品颗粒的球形较不规则,甚至一部分为无定形,并且直径分布较宽,从零点几个微米到 20多微米;与之相对,具有较高堆积密度的 D和 E样品(包括 C)的颗粒呈规则的球形,大小适中且透光性很好. 由于颗粒度适中并有较好的结晶性能,可在保证 Ni(OH)<sub>2</sub>填充性能的基础上,使其与电解液以及颗粒之间,颗粒与基体之间的接触较好,有利于传质过程,提高导电性并保持样品结构的稳定性. 据此本文初步认为,样品具有较大的比表面积和粒径分布在一定程度上将不利于制备高性能镍电极.

2.2 Ni(OH)<sub>2</sub>样品的结构参数

尽管 Ni(OH)<sub>2</sub>的表观形貌对其充放电性能有一定的影响,但由于该材料具有 p型半导体性质,其电极反应的实质是质子在 NiO<sub>2</sub> 层间的脱出或者嵌入,因此 Ni(OH)<sub>2</sub> 电极材料的充放电性

能的优劣将与其组成和微观结构密切相关<sup>[2]</sup>. 图 1给出了各样品的 X射线衍射图. 基于(001)和(101)晶面衍射峰的半峰宽和晶胞直接反映了材料的结晶晶粒大小及结晶状况,并影响到材料的充放电性能<sup>[10]</sup>,因此也在表 1中特别给出了各样品的这两个晶面衍射峰的半峰宽、晶粒大小,以及晶胞参数 *a* 和 *c*.

表 2 Ni(OH)<sub>2</sub>试样的半峰宽度和晶胞参数

| Tab. 2 Full width at half-maximum (FWHM) and cell parameters of Ni(OH) <sub>2</sub> samples |             |            |              |              |
|---------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|------------|--------------|--------------|
| Sample                                                                                      | FWHM/(°)    |            | <i>a</i> /nm | <i>c</i> /nm |
|                                                                                             | (001)       | (101)      |              |              |
| A                                                                                           | 0.660(222)* | 0.540(284) | 0.3126       | 0.4619       |
| B                                                                                           | 0.630(233)  | 0.510(301) | 0.3128       | 0.4619       |
| C                                                                                           | 0.660(222)  | 0.630(243) | 0.3135       | 0.4657       |
| D                                                                                           | 0.870(169)  | 0.870(176) | 0.3134       | 0.4667       |
| E                                                                                           | 1.020(144)  | 0.960(160) | 0.3128       | 0.4648       |
| F                                                                                           | 0.510(288)  | 0.540(284) | 0.3122       | 0.4614       |

\* Values in parenthesis are the size of crystal grain.

从表 1 图 1和表 2可以看出,尽管各样品都为六方晶体,但具有不同充放电性能样品的微观结构存在差异. 首先表现为 XRD图上一些晶面的衍射峰相对强度不同,即 D和 E样品的(001)晶面衍射峰相对强度比(101)晶面大,二者的强度比分别为 100: 66和 100: 81,而样品 A B C和 F的(001)晶面及(101)晶面的强度比则分别为 82: 100 75: 100 89: 100和 84: 100. 晶面衍射峰相对强度的差别表明样品在成球过程中晶粒生长的择优取向不同,这种不同将直接导致生成晶粒的大小及其微观结构产生差异. 由于 *c*值直接反映了 NiO<sub>2</sub> 层间的距离,因此如 *c*值较大,则晶格的微观结构上能产生更多的位错和缺陷,增大材料的导电性,并有利于反应时传质过程的进行<sup>[5]</sup>. 样品 G D和 E的 *c*值较大,并更接近于 NiOOH的晶胞参数 *c*(0.484 nm)值,使样品在反应过程中晶格参数的变化较小,有利于提高样品

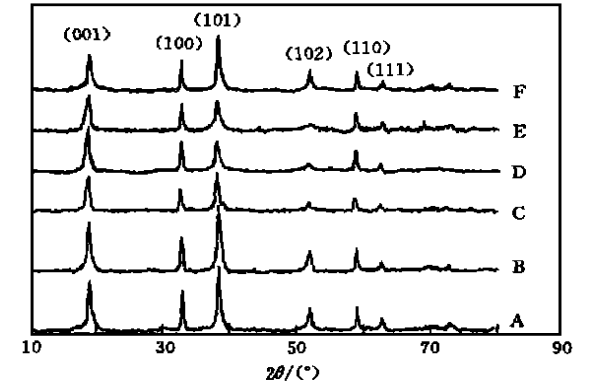


图 1 Ni(OH)<sub>2</sub>试样的 XRD谱  
Fig. 1 X-ray diffraction patterns of Ni(OH)<sub>2</sub> samples  
Notes A~F see Tab. 1

结构的稳定性. 其次,各样品的结构差异也表现在一些晶面衍射峰的半峰宽不同. 衍射峰的半峰宽反映了晶面晶粒大小,如半峰宽越大则晶粒越小. 样品 D和 E的(001)和(101)晶面半峰宽明显比其它样品大,表明这两种样品具有较小的晶粒. 把半峰宽和衍射角代入谢乐公式,计算得到表 2括号中给出的晶粒大小. 可以看出,样品 D和 E两晶面的晶粒大小相当,并比其它样品小. 晶粒小对质子的扩散显然是有利的,衍射图上反映出的这些差异能很好地用于解释各样品充放电性能的不同.

分析认为,造成各样品的结构参数产生差异的原因主要是掺杂元素和制备条件. 比如掺杂锌,由于  $\text{T-Zn(OH)}_2$  的  $c$  值为  $0.78 \text{ nm}$ ,将有助于使纯  $\text{U-Ni(OH)}_2$  的  $c$  值( $0.4605 \text{ nm}$ )增大. 而制备条件不同的影响则更大,样品 F与样品 D E的组成相差不多,微观结构参数与充放电性能不同即是最好的例证. 制备实验表明,在样品的制备过程中,反应溶液中的  $\text{pH}$ 值、 $\text{NH}_4^+/\text{Ni}^{2+}$  比以及加料方式和加料速度是影响产品微观结构的主要因素. 特别是掺杂  $\text{Co}^+$   $\text{Zn}$ 样品,与未掺杂、掺杂  $\text{Co}^+$   $\text{Cd}$ 样品相比,需要适当降低反应溶液的  $\text{pH}$ 值,增大  $\text{NH}_4^+/\text{Ni}^{2+}$  比. 通过综合调整各反应参数并减小反应停留时间,可以得到有较好球形和较大  $c$ 值及放电比容量的样品. 如采用  $3 \text{ L}$ 反应器,在氨含量为  $10.0 \text{ g/L}$ , $\text{pH}=10.7$ ,平均反应停留时间为  $10 \text{ h}$ 的反应条件下,可以得到性能接近 D和 E的产品,而如果增大反应时间和  $\text{pH}$ 值则得到产品的充放电性能接近 F样品.

### 2.3 $\text{Ni(OH)}_2$ 样品的 Raman光谱特征

与 XRD测试方法相比,用 Raman光谱方法测试样品中离子之间的键合情况可以从另一个侧面了解  $\text{Ni(OH)}_2$ 的微观结构. 图 2给出了各样品的 Raman光谱图. 在实验过程中,通过把样品放在玻璃载片上,利用共聚焦显微 Raman光谱仪器上的照相功能,把采样光斑聚焦在单个球形  $\text{Ni(OH)}_2$ 颗粒上进行采样.

由图 2可以看出,与其他研究所得到的结果相似<sup>[2,4,6]</sup>,掺杂样品可在  $309$   $446$ 和  $3578 \text{ cm}^{-1}$ 得到分别对应于  $\text{Ni-OH}$ 的 E型振动、 $\text{Ni-O}$ 伸缩振动和  $\text{O-H}$ 伸缩振动的 Raman光谱峰. 而对于在  $510$ 和  $3596 \text{ cm}^{-1}$ 波数的光谱峰, Bernard等<sup>[11]</sup>研究表明,前者与样品的晶粒度有关,后者与晶体结构中的质子与空穴的数目有关; Audemer等<sup>[12]</sup>

对无定形样品的研究结果则认为,这 2个谱峰分别与晶格中掺杂钴和表面上的吸附水有关.

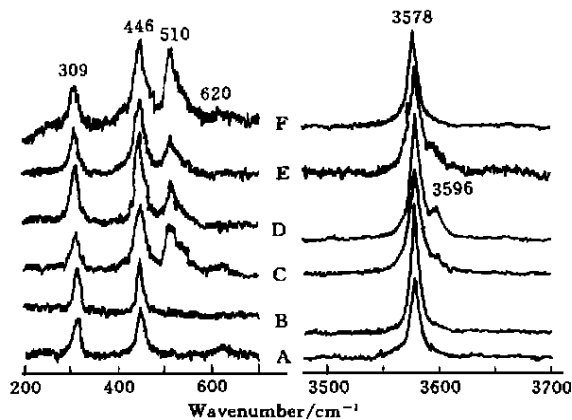


图 2  $\text{Ni(OH)}_2$ 试样的拉曼光谱

Fig. 2 Raman spectra of  $\text{Ni(OH)}_2$  samples

根据本文的实验结果,认为有必要进一步探讨对这些光谱峰的指认. 对于在  $510 \text{ cm}^{-1}$ 波数的光谱峰,通过对掺杂  $\text{Zn}$ 球形  $\text{Ni(OH)}_2$ 的测试可排除  $\text{Zn}$ 的影响. 测试  $\text{Co(OH)}_2$ 及其氧化物,可在靠近  $510 \text{ cm}^{-1}$ 谱峰的两边分别得到 Raman光谱峰,而在用 Raman光谱方法对电沉积法制备的  $\text{Ni(OH)}_2$ 结构的表征中,也发现共沉积有  $\text{Co}$ 的样品在陈化后,可以在  $510 \text{ cm}^{-1}$ 谱峰位置得到 1个强度非常大的光谱峰. 因此结合球形  $\text{Ni(OH)}_2$ 颗粒的生成机理,推测该光谱峰与掺杂  $\text{Co}$ 密切相关,而不是由于样品的结晶不好所引起的<sup>[12-41]</sup>. 本文认为,掺杂  $\text{Co}$ 后使样品中出现了能够引起该谱峰的振动模式. 至于在其它一些研究中也得到了  $510 \text{ cm}^{-1}$ 谱峰<sup>[11,13,14]</sup>,这可能主要由于在这些研究中使用了商业公司提供的球形  $\text{Ni(OH)}_2$ 样品,由于钴对电极性能的重要性,因此这些样品作为商品其中很有可能也存在钴. 因而,即使指认该谱峰与  $\text{Ni(OH)}_2$ 中的结构缺陷有关,也可以指认掺杂  $\text{Co}$ 能够使样品中保持这种结构. 结合在  $\text{Ni(OH)}_2$ 中掺杂钴对电极性能具有重要意义这一事实,使得指认该光谱峰的出现与样品的充放电性能密切相关不相矛盾<sup>[11]</sup>. 对比各样品的  $510 \text{ cm}^{-1}$ 谱峰也可以看出,该谱峰的相对强度与样品中  $\text{Co}$ 的掺杂量有一定的对应关系,而掺杂  $\text{Zn}$   $\text{Co}$ 和  $\text{Cd}$ 等其它元素后,光谱峰的半峰宽有增大的趋势,并与产品结构及其性能有一定的对应关系,这些都需要进一步的量化研究工作来加以证实.

结合用 Raman光谱方法对长时间存放样品

在高波数区 Raman 光谱峰的测试结果,本文认为,样品 G D和 E在  $3596\text{ cm}^{-1}$ 处的附加谱峰与晶粒大小及吸附水有关. 根据  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  结构中含有的结晶水对其性能具有重要意义,这种指认可与各样品充放电性能的测试结果相对应,并与 Audemer等<sup>[12]</sup>的研究结果一致. 对于样品 A C和 F在  $620\text{ cm}^{-1}$ 处的光谱峰,初步认为,该谱峰来源于样品中一些未清洗干净的杂质. 此外,通过调整 Raman光谱仪的光斑对颗粒不同深度进行测试的结果也表明,这些样品颗粒的内部与外部,以及不同大小的颗粒都具有相同的精细结构. 综合上述结果可以看出, Raman光谱测试方法在对  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  电极材料的表征方面具有其它一些方法所不具有的优势,进一步开展这方面的研究,尤其是定量化研究,则有望与 X射线衍射方法一起,成为现场评价材料性能的有效手段,推动对高性能  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  电极材料的制备研究.

对厦门大学化学化工学院的杨勇教授和田中群教授在实验中给予的帮助表示感谢.

### 参 考 文 献

- 1 Jackovitz J F. In Proceedings of the Symposium on the Nickel Electrode, Gunther R G, Gross S(eds). The Electrochem. Soc. Inc, PV 82-4, 1982 48
- 2 YANG Chang-Chun(杨长春), CHEN Peng-Lei(陈朋磊). *Dianyuan Jishu*(电源技术), 1999, **23**(1): 37

- 3 ZHOU Zhen(周震), YAN Jie(阎杰), ZHANG Yun-Shi(张允什), *et al.* *Yingyong Huaxue*(应用化学), 1998, **15**(2): 40
- 4 Cornilsen B C, Shan X Y, Loyselle P L. *J Power Sources*, 1990, **29** 453
- 5 Tessier C, Haumesser P H, Bernard P, *et al.* *Electrochem Soc*, 1999, **146**(6): 2059
- 6 WANG Chao-Qun(王超群), REN Xiao-Hua(任小华), JIANG Wen-Quan(蒋文全), *et al.* *Dianyuan Jishu*(电源技术), 1999, **23**(Suppl): 94
- 7 LIU Jian-Hua(刘建华), YANG Jing-Wu(杨敬武), TANG Zhi-Yuan(唐致远). *Yingyong Huaxue*(应用化学), 2000, **17**(4): 387
- 8 LIU Jian-Hua(刘建华). Doctoral Dissertation(博士学位论文). Changsha(长沙): Central-South University of Technology(中南工业大学), 1997
- 9 SONG Quan-Sheng(宋全生). Doctoral Dissertation(博士学位论文). Tianjin(天津): Tianjin University(天津大学), 2000
- 10 Watanabe T, Kikuoka T, Kumagai N. *J Appl Electrochem*, 1995, **25** 219
- 11 Bernard C M, Cortes R, Keddam M, *et al.* *J Power Sources*, 1996, **63** 247
- 12 Audemer A, Delahaye A, Farhi R, *et al.* *J Electrochem Soc*, 1997, **144**(8): 2614
- 13 Bernard M C, Keddam M, Takenouti H, *et al.* *J Electrochem Soc*, 1996, **143**(8): 2447
- 14 Kosteki R, McLarnon F. *J Electrochem Soc*, 1997, **144**(2): 485

## XRD and Raman Spectrometric Characterization on $\text{Ni}(\text{OH})_2$ Electrode Materials

NAN Jun-Min, TANG Zhi-Yuan\*, LIU Jian-Hua, SONG Quan-Sheng

(School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072)

**Abstract** Several spherical  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  electrode materials were prepared and characterized by XRD, Raman spectrometry and other experimental methods. The effects of apparent appearance, doping elements and microscopic structure of  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  samples on their charge-discharge performances were discussed. The results showed that the  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  electrodes had good filling and higher charge-discharge property and were characterized by a proper spheroidicity and crystallinity, small grain size and greater cell parameter  $c$ . In Raman spectra they gave characteristic peaks at  $510$  and  $3596\text{ cm}^{-1}$  bands. The XRD and Raman spectrometry appeared an effective tools for evaluation of  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  electrode material.

**Keywords**  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , electrode material, spectral characterization, doping element