

# X 射线衍射 (XRD) 法测定 Ni 电极材料结构、半高宽、峰高比及其测定方法的研究

程 群<sup>1</sup>

北京普析通用仪器有限责任公司 北京 100081

**摘 要:** 通过衍射峰的半高宽和峰高比可以研究 Ni 电极材料粉末颗粒的微结构特征, 本文描述了应用 X 射线衍射法测定 Ni 阳电极材料结构、计算其衍射峰的半高宽和峰高比。求解峰高比时改进测定方法, 采用定点测量的方法, 减小了在密封式管条件下由于计数小而产生很大的计数统计误差  $1/\sqrt{N}$ , 使定量更准确。从而可以更好地了解 Ni 电极材料的电极性能, 便于建立工艺条件。

**关键词:** X 射线衍射; Ni 阳电极材料; 半高宽; 峰高比

## Study on Determining Nickel Electrode Material Structure, Half-width and the Ratio of Peak Height Including the Optimized Measurement Method by X-ray Diffractometer

**Abstract:** The microstructure characteristic of nickel electrode materials was studied by the half-width and the ratio of peak height. In this paper, the nickel electrode material was determined by X-ray diffractometer. The half-width and the ratio of peak height were obtained. The fixed-point measurement method was studied to obtain the ratio of peak height. The optimized measurement method which reduced the statistic error for the small counts in the condition of sealed tube was studied to obtain the ratio of peak height. Then the quantity was more accurate. The electrode performance could be analyzed. The technology could be optimized.

**Keywords:** X-ray diffractometer; Nickel electrode materials; Half-width; Ratio of peak height.

### 1 引言

镍氢电池具有操作温度范围宽、对环境污染小、良好的快充性能、循环寿命长和成本低(单位容量价格与镍镉电池相近)等优点, 目前已取代镍镉电池, 广泛应用于笔记本电脑、摄像机、特别是汽车和航空等领域。镍氢电池的性能与正负极的电极材料密切相关, 近年来作为负极的活性材料贮氢合金发展迅速, 使镍氢电池的容量主要受正极材料的限制。氢氧化镍 ( $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ) 是 Ni/MH 和 Ni/Cd 二次碱性电池主要的正极材料 (简称 Ni 电极)<sup>[1]</sup>。

X 射线衍射是研究物质结构以及结构微小差异的基本实验方法<sup>[2,3]</sup>, 从亚微晶结构特征的观点,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  是由许多带微孔的微晶结成的微球, 所以这些  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  产品被称为“球镍”。多年来, 许多研究者研究发现其 X 射线衍射谱线呈不同的宽化, 如 (101) 和 (201) 型的衍射线呈异常的宽化。X 射线衍射线的半高宽和峰高比能直观地表征 Ni 电极材料粉末颗粒的微结构特征。例如, (001) 峰和 (100) 峰分别反映层状结构厚度方向和反映长度方向状态, 利用 X 射线衍射确定的微晶结构参

<sup>1</sup>联系作者。电话：(010) 62133636-1059；E-mail: [qun.cheng@pgeneral.com](mailto:qun.cheng@pgeneral.com)

数可以用于了解 Ni 电极材料的电极性能，建立工艺条件<sup>[4]</sup>。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器与试剂

XD-3 型多晶 X 射线衍射仪（北京普析通用仪器有限责任公司），氢氧化镍来自某电池厂。

### 2.2 实验方法

#### 2.2.1 Ni 电极材料定性分析以及计算半高宽实验方法

将粉末样品压片，于 X 射线衍射仪上进行测定，测定条件：Cu 靶，管压：36kV，管流：30mA，扫描速度：2°/min，2 $\theta$  扫描范围：15°-90°，步宽：0.02°，发散狭缝（DS）：1°，接收狭缝（RS）：0.3mm，防散射狭缝（SS）：1°，石墨单色器。

#### 2.2.2 Ni 电极材料定量分析实验方法

本文不采用常规的连续扫描方法来获得峰强度值(以计数率 (cps) 表示)进行定量的方法，优化实验测定条件，改进测定方法。具体采用的优化方法如下：首先对 Ni 电极材料进行分段扫描得到需要求解的 (001)，(100)，(101) 晶面的三条衍射线对应的 2 $\theta$  值：19.000°，33.060°，38.360°。固定 2 $\theta$  于 (001) 峰位，固定计数时间为 300s，测定强度  $I_{001}$ （以计数 (counts) 表示）。类似地，测得  $I_{100}$ ， $I_{101}$ 。最后通过计算得到  $I_{101}/I_{001}$ ， $I_{100}/I_{001}$ 。

## 3 结果与讨论

### 3.1 样品的物相分析

XRD 测定 Ni 电极材料全图，谱图如图 1 所示。

经计算机检索谱图标准 PDF 卡片库，图 1 中 2 $\theta$  = 19.000°，33.060°，38.360°，59.020°，62.660°，51.780° 等均为 Ni(OH)<sub>2</sub>（标准卡片 PDF 号 14-0117）的特征峰，可知此材料主要物相为 Ni(OH)<sub>2</sub>。

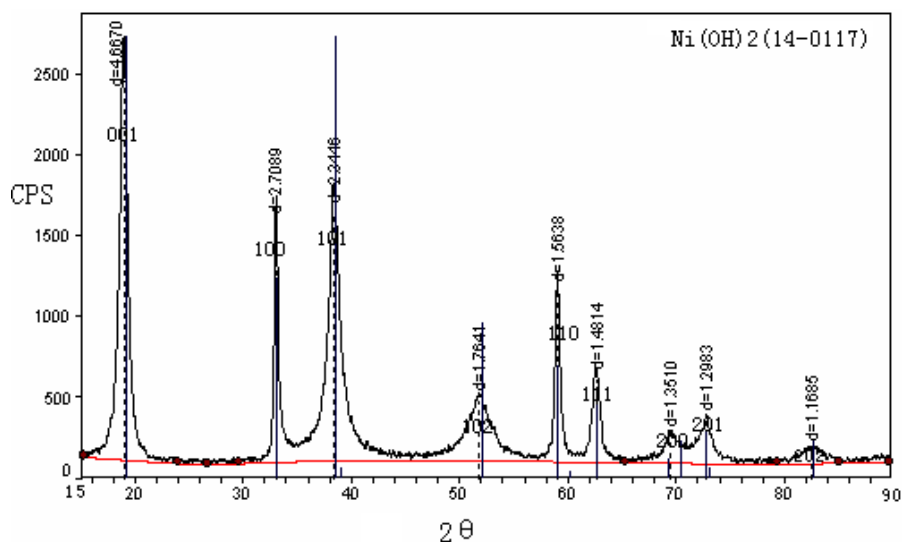


图 1 Ni 电极材料 XRD 谱图（图中竖线表示标准卡片中 Ni(OH)<sub>2</sub>（标准卡片 PDF 号 14-0117）对应的直棍图）

### 3.2 半高宽 (FWHM) 的计算

对 Ni 电极材料经上述实验方法进行测定，选择起止点连直线的方法扣背景，多项式拟合的方法平滑， $K\alpha_2$  不剥离模式下，软件自动计算得到 (001) 峰 FWHM 值为  $0.76^\circ$ ，(101) 峰 FWHM 值为  $1.08^\circ$ 。前人研究发现 (001) 和 (101) 晶面衍射峰的半高宽分别大于  $0.7^\circ$  和  $0.8^\circ$  时， $Ni(OH)_2$  具有较高的利用率和优良的倍率充放电性能<sup>[5]</sup>，故而一般用 (001) 和 (101) 的衍射谱线来表征 Ni 电极材料的化学性能。虽然现有文献提出这种表征的不全面而引进层错率的概念<sup>[6]</sup>，但是层错率实际还是和这些峰的半高宽参数相关的。

### 3.3 峰高比的计算

X 射线衍射谱线呈各项异性宽化直接导致峰高比也会相应产生变化，从而可采用峰高比来表征 Ni 电极材料的化学性能。

#### 3.3.1 对 Ni 电极材料常规的扫描直接获得峰高比

XRD 测定条件：Cu 靶，管压：36kV，管流：30mA，扫描速度： $2^\circ/\text{min}$ ， $2\theta$  扫描范围： $15^\circ-90^\circ$ ，步宽： $0.02^\circ$ ，发散狭缝 (DS)： $1^\circ$ ，接收狭缝 (RS)：0.3mm，防散射狭缝 (SS)： $1^\circ$ ，石墨单色器。

测定次序	$I_{101}/I_{001}$	$I_{100}/I_{001}$
1	0.648	0.612
2	0.666	0.609
3	0.665	0.636
4	0.613	0.598
5	0.628	0.608
平均值	0.644	0.613
标准偏差	0.021	0.013
相对偏差	0.033	0.021

表 1 常规扫描测定 Ni 电极材料所获得峰高比的重复性

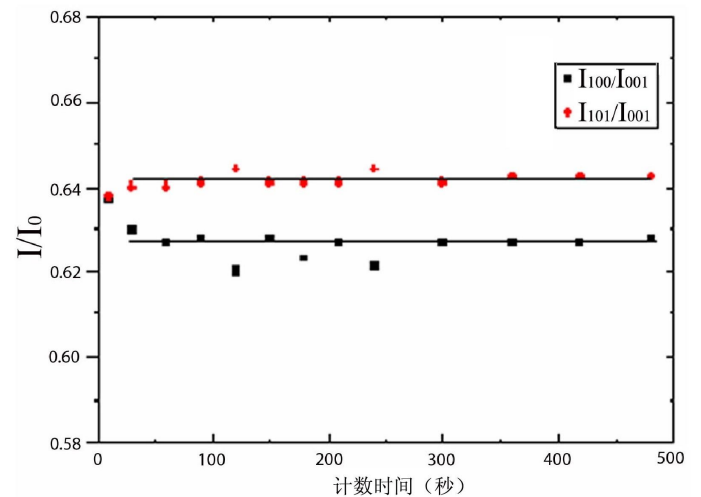


图 2 不同时间 (100), (101) 与 (001) 晶面峰高比

由表 1 可知，常规的扫描来获得峰高比的测定误差较大。从图 1 可知，Ni 电极材料在此扫描条件的峰高最高计数率为 2740，则实际计数为  $2740 \times (60/100) = 1644$ ，由于不可避免存在计数统计误差  $1/\sqrt{N}$  (N 为计数)，则统计误差约为 0.02，误差较大，不能满足材料表征的要求。

#### 3.3.2 Ni 电极材料峰高比以及改进的测定方法

采用上述定点测量的方法，计算得到  $I_{101}/I_{001}$ ， $I_{100}/I_{001}$ 。

##### 实验时间的优化：

随着时间的延长，计数 N 也会增大，由图 2 可知，若时间较短峰高比会有一些的随机性，随着

时间的延长，峰高比基本稳定不变。综合考虑实验误差尽量小并且时间不至于过长，本实验选择测定时间为 300s。

**在相同条件下 Ni 电极材料峰高比重复性的测定：**

测定条件：Cu 靶，管压：36kV，管流：30mA，定时计数，发散狭缝 (DS)：1°，接收狭缝 (RS)：0.3mm，防散射狭缝 (SS)：1°，计数时间：300s，石墨单色器， $2\theta$ ：19.000°，33.060°，38.360°。

测定次序	$I_{101}/I_{001}$	$I_{100}/I_{001}$
1	0.628	0.623
2	0.626	0.617
3	0.628	0.619
4	0.630	0.618
5	0.628	0.620
6	0.627	0.619
平均值	0.628	0.619
标准偏差	0.001	0.002
相对偏差	0.002	0.003

表 2 改进的方法测定 Ni 电极材料峰高比重复性

测定次序	$I_{101}/I_{001}$	$I_{100}/I_{001}$
1	0.634	0.625
2	0.635	0.626
3	0.635	0.626
4	0.634	0.624
5	0.634	0.623
6	0.631	0.626
平均值	0.634	0.625
标准偏差	0.001	0.001
相对偏差	0.002	0.002

表 3 重新制样后改进的方法测定 Ni 电极材料峰高比重复性

由表 2 可知，新的测定方法的重复性显然比常规连续扫描测定 Ni 电极材料所获得峰高比重复性好，结果令人满意。

**重新制样后 Ni 电极材料峰高比重复性的测定：**

测定条件同上，测得重复性如表 3 所示。比较表 2 和表 3 可知，重新制样对于定量测定会有一些影响，这可能是由于样品晶粒不够细，取向不够均匀，实验中可以通过使用旋转样品台附件来消除制样对其的影响。但是由表 2 和表 3 的结果可知，制样引起的偏差不是太大，结果令人满意。

**4 结论**

由以上 XRD 测定及分析结果可知，本文应用 XRD 测定 Ni 电极材料结构、半高宽、峰高比，采用改进的测定方法为 XRD 定量分析提供新的思路，减小了计数统计误差  $1/\sqrt{N}$ ，使峰高比的测定结果更准确，结果令人满意。利用衍射峰的半高宽和峰高比可以研究 Ni 电极材料粉末颗粒的微结构特征，从而了解 Ni 电极材料的电极性能，有利于建立工艺条件。

参考文献：

[1] 张倩，徐艳辉，王晓琳等，稀有金属材料与工程 2005，34，1823.  
 [2] 江超华，X 射线粉末衍射实验技术基础，www.msdl.net.  
 [3] 王英华，X 光衍射技术基础，北京：清华大学出版社，2003.  
 [4] 王超群，任小华，蒋文全等，电源技术 1999，23，94.

- [5] 姜长印, 万春荣, 张泉荣等, 电源技术 1997, 21, 243.
- [6] 王超群, 王宁, 刑政良等, 有色金属 2001, 53, 83.