

Röntgenbeugungs- und thermoanalytische Untersuchungen an



S. Nakhal¹, S. Berendts¹ und D. Walter^{1,2}

¹Institut für Chemie der Technischen Universität, Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin

²Institut und Poliklinik für Arbeits- und Sozialmedizin der Justus-Liebig-Universität, Aulweg 129, 35392 Gießen

Nickelhydroxid Ni(OH)₂ und Nickeloxidhydroxid NiOOH erlangen zunehmende technische Bedeutung als Elektrodenmaterialien z. B. für Ni/Cd, Ni/MH oder Ni/H₂ Batterien. Dabei handelt es sich jedoch nicht um die genannten ternären Verbindungen, sondern um komplizierte Gitterstrukturen, die durch Einlagerung von Wassermolekülen und/oder Alkali-Ionen stabilisiert werden [1-3].

Ni(OH)₂ kristallisiert in einer hexagonalen Schichtstruktur. Es existieren die beiden Modifikationen α - und β -Ni(OH)₂. Während die β -Modifikation dem Brucittyp (Mg(OH)₂) entspricht, kristallisiert die α -Modifikation isostrukturell zu Hydrotalkit. Die Oxidhydroxide des Nickels lassen sich ebenfalls nach den entsprechenden Bauprinzipien ordnen und werden als β - und γ -NiOOH bezeichnet. β -NiOOH ist isotyp mit β -Ni(OH)₂, wobei sich die Gitterparameter a von 312 pm auf 281 pm und c von 460 pm auf 476 pm ändern [4]. Die γ -Modifikation leitet sich von der CdCl₂-Struktur ab (Aufweitung entlang der c -Achse) [5]. Die strukturellen Unterschiede aller Modifikationen ergeben sich aus der Stapelung der Schichten, wobei im Falle des γ -NiOOH Wassermoleküle und Alkali-Ionen Zwischengitterplätze einnehmen können. Auf unterschiedlichen Darstellungsrouten wurde versucht, möglichst wasserfreies NiOOH darzustellen. Eine elektrochemische Präparation (Galvanostatik) führt zur Bildung von β -NiOOH. Die Oxidation von alkalischen Nickelsalzlösungen mit Ozon ergibt je nach Reaktionsbedingungen β -NiOOH oder γ -NiOOH. Weiterhin gelingt die Darstellung von kristallinem γ -NiOOH durch die Hydrolyse von A_xNiO₂ (A = Na und K) oder durch die Oxidation von α - und β -Ni(OH)₂ mit alkalischer Hypobromit-Lösung. Die Oxidation mit alkalischer Hypobromit-Lösung ist zudem geeignet, um die im γ -NiOOH-Kristallgitter eingebauten Alkali-Ionen (Na, K, Rb, Cs) gegeneinander auszutauschen [6].

[1] O. Glemser, J. Einerhand, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1950**, 261, 26

[2] H. Bode, K. Dehmelt, J. Witte, *Electrochim. Acta* **1966**, 11, 1079

[3] C. Delmas, J.-J. Braconnier, P. Hagenmuller, *Rev. Chim. Miner.* **1982**, 19, 343

[4] A. Szytula, M. Balanda, *Phys. Stat. Sol.* **1971**, B 43, 125

[5] R. S. McEwan, *J. phys. Chem.* **1971**, 75, 1782

[6] S. Nakhal, D. Walter, *Z. Kristallogr. Suppl.* **2007**, 25, 153