# 镍铁层状双氢氧化物助力本质安全的水系锌镍电池

团队成员:马艳芬,胡文静,宋鑫,张弓挥

指导教师: 赵逸老师\*

#### (北京化工大学 材料科学与工程学院,北京 100029)

**摘要:**随着全球对可再生能源需求的增长,二次电池作为能量存储与转换的关键媒介,受到 广泛关注。本文研究了水系锌镍电池,以其成本效益、环境友好和出色的耐过充/过放电能力 而备受关注。针对传统正极材料球形 β-Ni(OH)2存在的理论容量低和电导率不足的问题,本研 究采用双滴共沉淀法制备了 Ni-Fe 层状双氢氧化物(Ni-Fe LDHs)作为新型正极材料。Ni-Fe LDHs 因其扩大的层间距和优异的离子传输能力,展现出卓越的倍率性能和循环稳定性。实 验结果表明,Ni-FeLDHs 电极在 1 A/g 电流密度下放电容量高达 184.5 mAh/g,循环 100 次 后容量保持率为 85%,优于传统 Ni(OH)2和 G-Ni(OH)2电极。此外,Ni-Fe LDHs//ZnO 软包 电池展示了良好的循环稳定性和高库伦效率,证明了其在实际应用中的潜力。本研究为锌镍 电池的发展提供了一种新的经济可行的正极材料选择。

关键词: 锌镍电池; 本质安全; 水系电池; 镍铁层状双氢氧化物

# 1引言

随着全球对可再生能源需求的日益攀升,二次电池作为能量存储与转换的关键媒介,受 到了学术界与产业界的广泛关注<sup>[1]</sup>。锌镍电池凭借其成本效益显著、环境友好、无污染特性 以及出色的耐过充/过放电能力,有望在混合动力汽车、数码电子产品、电动工具等多个领域 实现广泛应用<sup>[2]</sup>。目前,锌镍电池普遍采用球形 β-Ni(OH)<sub>2</sub>作为正极材料<sup>[3]</sup>,但其理论容量相 对较低(约 289 mAh/g)及电导率不足等问题,显著制约了锌镍电池的进一步推广与发展。 为解决上述问题,科研人员数十年来不懈努力,探索出纳米化<sup>[4]</sup>、表面处理<sup>[5]</sup>、碳基杂化材料 复合<sup>[6-12]</sup>及α-Ni(OH)<sub>2</sub>替代<sup>[13]</sup>等多种策略。碳基杂化材料凭借其轻质、高强度、良好柔韧性等 特性,在各类储能系统中得到广泛应用,有效提升了电池的倍率性能与循环稳定性。通过向 β-Ni(OH)<sub>2</sub>中引入石墨烯、多孔碳等碳材料,电极容量可提升至 273 mAh/g,并极大增强了循 环稳定性<sup>[11,13]</sup>。此外,作为β-Ni(OH)<sub>2</sub>的直接替代物,α-Ni(OH)<sub>2</sub>因其高理论容量 (482 mAh/g) 而备受瞩目。α-Ni(OH)<sub>2</sub>具有比 β-Ni(OH)<sub>2</sub>更大的层间距,允许水分子及其他金属离子插入其 间,利于质子的嵌入与脱出,展现出高效的扩散性能。然而,α-Ni(OH)<sub>2</sub>在强碱性环境下稳定 性较差,易脱水转变为β-Ni(OH)<sub>2</sub>,导致电子转移数量减少,容量衰减<sup>[14-16]</sup>。

研究表明,通过引入三价金属离子(如 Al<sup>3+</sup>、Mn<sup>3+</sup>等)及添加阴离子(如 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>等)构建水滑石型双氢氧化物,可增强 α-Ni(OH)<sub>2</sub>在 KOH 溶液中的稳定性<sup>[17-19]</sup>。Pang 等人<sup>[20]</sup>提出了一种锌诱导相重建方法来提高 Co-Ni LDHs 基正极材料的电化学稳定性,由于良好的分级微纳结构和较低的电荷转移电阻,基于这种混合氢氧化物的电极和锌镍电池在 8000 次循环后可达到 70.0%。此外,寻找成本更低、效率更高的锌镍电池正极材料同样具有重要意义。

本研究工作中,我们提出了用双滴共沉淀法制备 Ni-Fe LDHs 作为锌镍电池的正极材料, 并对其电化学性能进行了全面评估。Ni-Fe LDHs 以其扩大的层间距促进了离子传输和电荷转 移,从而提高了倍率性能和循环稳定性。Ni-Fe LDHs 电极容量保持率达到 85%,放电容量为 184.5 mAh/g,均优于 Ni(OH)2和 G- Ni(OH)2电极。鉴于 Fe 元素的价格优势, Ni-Fe LDHs 有 望成为锌镍电池正极材料的一个更为经济可行的选择。



图 1 碱性锌基电池的组成示意图

## 2 实验部分

# 2.1 材料

所有用于合成和制备的试剂均为分析纯,未经进一步纯化直接使用。氢氧化镍,六水合 氯化镍,四水合氯化铁,氢氧化钠,碳酸钠,去离子水,商业氧化锌,泡沫镍等。

## 2.2 Ni-Fe LDHs 和 Ni(OH)2 电极的制备

采用简单的双滴共沉淀法合成 Ni-Fe LDHs。按照镍铁摩尔比 1:1 分别称取氯化镍 4.75 g、 氯化铁 5.41 g,将它们溶解到 40 mL 去离子水中,搅拌均匀后得到混合金属盐溶液。称取 2.73 g 的氢氧化钠和 2.26 g 的碳酸钠,并将它们溶解到 40 mL 去离子水中,配制成碱溶液。使用 两个恒流泵同时滴加混合金属盐溶液和碱溶液到盛有 40 mL 去离子水的三口烧瓶中,控制三 口烧瓶内的 pH 值为 8.5,在 60 ℃晶化 12 h。过滤,在 80 ℃烘烤 24 h,得到 Ni-Fe LDHs 粉 末。

Ni-Fe LDHs 正极的合成方法如下: 首先,将商用泡沫镍切成 2 cm×2 cm 的尺寸,预处 理去除表面杂质后用作集流体;其次,将 Ni-Fe LDHs 样品、碳纳米管、聚偏二氟乙烯 (PVDF) 和 n-甲基吡罗烷酮 (NMP) 混合均匀,其中以碳纳米管为导电剂,以 PVDF 为粘结剂,以 NMP 为粘结剂溶剂,Ni-Fe LDHs、碳纳米管、PVDF 的质量比约为 6:3:1;最后,将上述混合物涂 覆在预处理后的泡沫镍上,真空干燥,即得到电极。为了进行比较,以相同的方式制备商业 Ni(OH)2 电极和阿拉丁 Ni(OH)2 电极,分别记为 G-Ni(OH)2 和 Ni(OH)2,将其作为对比样品。

#### 2.3 材料表征

Ni(OH)<sub>2</sub>、G-Ni(OH)<sub>2</sub>、Ni-Fe LDHs 中元素的价态通过 X 射线光电子能谱获得。样品的形貌表征在扫描电子显微镜上进行。

#### 2.4 电化学测量

在 2 M KOH/0.2 M Zn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>水溶液中,分别以 Ni-Fe LDHs、G-Ni(OH)<sub>2</sub>、Ni(OH)<sub>2</sub> 为正极,以商业氧化锌为负极,组装成软包电池,研究了其电化学性能和动力学特性。在电 化学工作站上于 10C 下进行恒流充放电,其中每个电池以 1 A/g 充电,充电截止电压为 1.9 V (vs. Zn/ZnO),并以相同的放电倍率放电至截止电压 1.2 V (vs. Zn/ZnO)。在 CS2350M 双恒电 位仪电化学工作站上进行循环伏安法测试,扫速为 1~5 mV s<sup>-1</sup>。

## 3 结果与讨论

#### 3.1 材料表征

图 2 显示 Ni-Fe LDHs 的 SEM 图像和 Ni-Fe LDHs 的 XRD 图谱。Ni-Fe LDHs 在 20=11.4°、 22.9°、33.5°、34.4°、39°、60°等处的衍射峰对应于 Ni-Fe LDHs 的 (003)、(006)、(101)、(012)、 (015)、(110) 晶面,证实成功制备出具有类水滑石结构的 Ni-Fe LDHs<sup>[21]</sup>。值得注意的是, Ni-Fe

LDHs 的衍射峰较宽,这可能是因为 Fe 的添加降低了样品的结晶度。Ni-Fe LDHs 的层间可以存在大量的阴离子和水分子,这可以扩大层间距。增加的层间空间可以促进充放电过程中电解质离子的传输。



图 2 (a) Ni-Fe LDHs 的 SEM 图像; (b) Ni-Fe LDHs 的 XRD 图谱。

通过 XPS 进一步测定了 Ni(OH)2和 G-Ni(OH)2的化学价态,如图 3 所示。与 Ni(OH)2的 全扫描 XPS 谱图 (图 3a)相比,G-Ni(OH)2的全扫描 XPS 谱图 (图 3b)中出现了 Co 2p 的峰, 表明 Co 原子的存在。有研究表明,当 Co 原子进入 Ni(OH)2 晶格内部时,由于 Co 和 Ni 原子 直径的差异,导致晶格发生了一定程度的畸变,从而降低了材料的结晶度并增加了缺陷位点 的数量,因此拟合出的 Ni<sup>3+</sup>含量有所上升<sup>[22]</sup>。因此 G-Ni(OH)2中 Ni 2p 的两个自旋轨道峰发 生正移 (图 3c, d),其原因就是 Co 原子的存在使得 Ni 的价态上升。相关文献表明,高价态 Ni 的存在赋予了材料更高的电化学活性,从而提升材料的容量和导电性能<sup>[23]</sup>。



图 3 (a, b) Ni(OH)<sub>2</sub>和G-Ni(OH)<sub>2</sub>的XPS光谱研究; (c) Ni(OH)<sub>2</sub>中Ni 2p高分辨率光谱; (d) G-Ni(OH)<sub>2</sub>中Ni 2p 高分辨率光谱。

通过 XPS 进一步测定了 Ni-Fe LDHs 的化学价态,如图 4 所示。全扫描 XPS 谱图 (图 4a) 证实了 Ni-Fe LDHs 样品中 Ni、Fe、O 和 C 元素的存在。Ni 2p 的两个自旋轨道峰被解卷积为 位于 854.8 eV 和 872.6 eV 的 Ni 2p<sub>3/2</sub> 和 Ni 2p<sub>1/2</sub>,同时在 861.1 eV 和 878.6 eV 处发现了两个相 应的卫星峰 (图 4b)。两个主要峰值的自旋能量分裂值为 17.8 eV,证明了 Ni-Fe LDHs 中存在 Ni<sup>2+[27]</sup>。Fe 2p 的两个自旋轨道峰位于 710.7 eV 和 724.1 eV,可以解卷积为 Fe 2p<sub>3/2</sub>和 Fe 2p<sub>1/2</sub> (图 4c),归属于与 OH 配位的 Fe<sup>3+ [24]</sup>。对于 O 1s 谱 (图 4d),530.3 eV 处的峰归属于羟基物 种中的氧,531 eV 处的峰归属于氧空位<sup>[25]</sup>。氧空位的存在可以有效提高所得 LDHs 的本征电 导率。以上结果进一步验证了 Ni-Fe LDHs 的成功构建。



图 4 (a) Ni-Fe LDHs 的 XPS 光谱研究; (b)Ni 2p 高分辨率光谱; (c) Fe 2p 高分辨率光谱和(d) O 1s 高分辨率光谱。

# 3.2 电化学性能

Ni-Fe LDHs、G-Ni(OH)2和 Ni(OH)2电极在电流密度为1A/g下的恒流充放电(GCD)曲线如图 5a 所示。与 Ni(OH)2和 G-Ni(OH)2电极相比,Ni-Fe LDHs 电极显示出最高的放电电位平台,表明最小的电化学极化和最佳的电化学动力学。在1A/g下,Ni-Fe LDHs 电极表现出更高的容量(184.5 mAh/g)。图 5b 为与 GCD 曲线相对应的电压微分容量(dQ/dV)曲线。从图中可以看出 Ni-Fe LDHs 电极显示出两个高的尖峰,且峰位移较小,表明电极反应动力学较快。 代表 Ni-Fe LDHs 电极显示出两个高的尖峰,且峰位移较小,表明电极反应动力学较快。 代表 Ni-Fe LDHs 电极的曲线所围的面积最大,表明容量最高。图 5c 显示了 Ni-Fe LDHs、 G-Ni(OH)2和 Ni(OH)2电极在 1A/g 的充电/放电速率下的循环性能。可以看出,Ni-Fe LDHs 电 极表现出更高的放电容量,高于 G-Ni(OH)2电极的最大放电容量(159 mAh/g)和 Ni(OH)2电 极的最大放电容量(114.5 mAh/g)。此外,Ni-Fe LDHs 电极表现出优异的循环稳定性,在 100 次充放电循环后容量保持率达到 85%。可以发现,添加 Fe<sup>3+</sup>离子形成 Ni-Fe 水滑石可以提高 其在碱性溶液中的稳定性,从而具有优异的循环性能。



图 5 不同正极的电化学性能: (a) G-Ni(OH)<sub>2</sub>、Ni-Fe LDHs 和 Ni(OH)<sub>2</sub>的比容量电压曲线; (b) G-Ni(OH)<sub>2</sub>、Ni-Fe LDHs 和 Ni(OH)<sub>2</sub>的电压微分容量(dQ/dV)曲线; (c) G-Ni(OH)<sub>2</sub>、Ni-Fe LDHs 和 Ni(OH)<sub>2</sub>的长循环曲线。

软包锌镍电池结构示意图如图 7a 所示,通过使用商业 ZnO 作为阳极,来评估 Ni-Fe LDHs 作为锌镍电池阴极的可行性。为了更好地了解 Ni-Fe LDHs 扩散动力学改善的原因,我们对电 池进行了循环伏安 (CV) 测试,扫描速率为 1 mV s<sup>-1</sup>和 5 mV s<sup>-1</sup>。在不同的扫描速率下循环伏 安曲线都显示出一对明显的氧化还原峰 (图 6a)。随着扫描速率的增加,还原峰和氧化峰几乎 没有发生偏移,表明快速的扩散动力学,这与 Ni-Fe LDHs 电极恒流充放电测试得到的结果一 致。图 6b 为 5 mV s<sup>-1</sup>的扫描速率下前三个循环的 CV 曲线,可以看到,三条曲线基本重合, 这说明电池内部没有发生其他显著的副反应,电池具有良好的稳定性和可逆性。此外,为了 研究 Ni-Fe LDHs//ZnO 电池的循环性能,我们进行了不同电流密度下的长循环充放电测试。 图 6e 为在 1 A/g 的电流密度下,Ni-Fe LDHs//ZnO 电池不同循环圈数的 GCD 曲线。可以看 出在经历 80 次充放电圈循环后,电池的容量衰减很小,表明电池具有较好的稳定性。从图 6e 中还可以看出电池的库伦效率稳定在 99% 以上,表明电池的充放电过程具有良好的可逆 性。

7



图 6 Ni-Fe LDHs//ZnO 电池的电化学性能: (a) 1mV/s 和 5mV/s 下的 CV 曲线; (b) 在 5mV/s 下前三个循环的 CV 曲线; (c) 1 A/g 不同圈数的放电容量; (d) 1 A/g 和 5A/g 下的放电容量; (e) 在 1 A/g 充放电电流密度下的 长循环曲线。

图 7b 和 7c 展示了不同正极原料的光学照片以及锌镍电池的实际外观照片。我们所组装 锌镍电池能够为 LED 灯持续供电,并在反复的撞击、锤击的过程中仍能正常工作,展现出优 异的安全性。图 7f 为该电池与其他电池体系能量密度和功率密度比较的 Ragone 图,可以看 出该电池具有较强的竞争力。



图 7 走向实际应用: (a) 软包锌镍电池结构; (b) 由左至右分别是 Ni(OH)<sub>2</sub>、G-Ni(OH)<sub>2</sub>、Ni-Fe LDH 阴极粉 末光学照片; (c)软包锌镍电池外观; (d) 由一个 Ni-Fe LDHs//ZnO 软包单电池供电的 LED 照片; (e) Ni-Fe LDHs//ZnO 软包单电池在给 LED 灯供电过程中进行的破坏性安全测试,电池在经受反复的撞击、锤击的 过程中一直保持良好的安全性并且全程正常工作,展现出优异的安全性与实用性;(f) Ragone 图: 与已报道 的水性可充电电池的比较。

# 4 结论

本研究成功制备了 Ni-Fe LDHs 作为锌镍电池的正极材料,用 XRD 和 XPS 证明了 Ni-Fe LDHs 的成功合成,并通过一系列电化学测试对其性能进行了全面评估。Ni-Fe LDHs 因其扩大的层间距和优异的离子传输能力,展现出了卓越的倍率性能和循环稳定性。在 1 A/g 的电流密度下,Ni-Fe LDHs 电极放电容量高达 184.5 mAh/g,且在 100 次循环后容量保持率达到 85%,明显优于传统的 Ni(OH)2和 G-Ni(OH)2电极。Ni-Fe LDHs//ZnO 软包电池展示了良好的循环稳定性和高库伦效率,证明了其在实际应用中的潜力。此外,软包电池在经受反复的撞击、锤击的过程中一直保持良好的安全性并且全程正常工作,展现出优异的安全性与实用性。因此,Ni-Fe LDHs 作为一种成本效益高、环境友好的正极材料,为锌镍电池的发展提供了新的选择。

### 参考文献

 Gong M, Li Y, Zhang H, et al. Ultrafast high-capacity NiZn battery with NiAlCo-layered double hydroxide[J]. Energy & Environmental Science, 2014, 7(6): 2025.

- [2] Zhou W, Zhu D, He J, et al. A scalable top-down strategy toward practical metrics of Ni–Zn aqueous batteries with total energy densities of 165 W h kg<sup>-1</sup> and 506 W h L<sup>-1</sup>[J]. Energy & Environmental Science, 2020, 13(11): 4157-4167.
- [3] Chang Z, Li G, Zhao Y, et al. Influence of preparation conditions of spherical nickel hydroxide on its electrochemical properties[J]. Journal of Power Sources, 1998, 74(2): 252-254.
- [4] Nie Y, Yang H, Pan J, et al. Synthesis of nano-Ni(OH)<sub>2</sub>/porous carbon composite as superior cathode materials for alkaline power batteries[J]. Electrochimica Acta, 2017, 252: 558-567.
- [5] He W, Li X, An S, *et al.* 3D β-Ni(OH)<sub>2</sub> nanowires/RGO composite prepared by phase transformation method for superior electrochemical performance[J]. Scientific Reports, 2019, 9(1): 10838.
- [6] Kumar R, Sahoo S, Joanni E, et al. Recent progress in the synthesis of graphene and derived materials for next generation electrodes of high performance lithium ion batteries[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2019, 75: 100786.
- [7] Kumar R, Joanni E, Singh R K, et al. Recent advances in the synthesis and modification of carbon-based 2D materials for application in energy conversion and storage[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2018, 67: 115-157.
- [8] Kumar R, Singh R K, Alaferdov A V, *et al.* Rapid and controllable synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> octahedral nanocrystals embedded-reduced graphene oxide using microwave irradiation for high performance lithium-ion batteries[J]. Electrochimica Acta, 2018, 281: 78-87.
- [9] Kumar R, Pérez Del Pino A, Sahoo S, *et al.* Laser processing of graphene and related materials for energy storage: State of the art and future prospects[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2022, 91: 100981.
- [10] Tan W K, Asami K, Maegawa K, *et al.* Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-embedded rGO composites as anode for rechargeable FeO<sub>x</sub>-air batteries[J]. Materials Today Communications, 2020, 25: 101540.
- [11] Kumar R, Joanni E, Sahoo S, *et al.* An overview of recent progress in nanostructured carbon-based supercapacitor electrodes: From zero to bi-dimensional materials[J]. Carbon, 2022, 193: 298-338.
- [12] Sahoo S, Kumar R, Joanni E, *et al.* Advances in pseudocapacitive and battery-like electrode materials for high performance supercapacitors[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2022, 10(25): 13190-13240.
- [13] Zhang W K, Xia X H, Huang H, et al. High-rate discharge properties of nickel hydroxide/carbon composite as positive electrode for Ni/MH batteries[J]. Journal of Power Sources, 2008, 184(2): 646-651.
- [14] Salavati-Niasari M, Entesari M. Controlled synthesis of spherical α-Ni(OH)2 hierarchical nanostructures via

a simple hydrothermal process and their conversion to NiO[J]. Polyhedron, 2012, 33(1): 302-309.

- [15] Kore R M, Lokhande B J. Hierarchical mesoporous network of amorphous α Ni(OH)<sub>2</sub> for high performance supercapacitor electrode material synthesized from a novel solvent deficient approach[J]. Electrochimica Acta, 2017, 245: 780-790.
- [16] Giarola D A, Catarini Da Silva P R, Urbano A, *et al.* Surfactant effect on electrochemical-induced synthesis of α-Ni(OH)<sub>2</sub>[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2014, 18(2): 497-504.
- [17] Nie Y, Li W, Pan J, et al. Preparation of 3D spherical Ni/Al LDHs with significantly enhanced electrochemical performance as a superior cathode material for Ni/MH batteries[J]. Electrochimica Acta, 2018, 289: 333-341.
- [18] Gu P, Zhang S, Li X, et al. Recent advances in layered double hydroxide-based nanomaterials for the removal of radionuclides from aqueous solution[J]. Environmental Pollution, 2018, 240: 493-505.
- [19] Pourfarzad H, Shabani-Nooshabadi M, Ganjali M R, *et al.* Synthesis of Ni–Co-Fe layered double hydroxide and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Graphene nanocomposites as actively materials for high electrochemical performance supercapacitors[J]. Electrochimica Acta, 2019, 317: 83-92.
- [20] Pang Y, Li L, Wang Y, *et al.* Zinc-induced phase reconstruction of cobalt–nickel double hydroxide cathodes for high-stability and high-rate nickel–zinc batteries[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 436: 135202.
- [21] Liu Y, Yu J, Jiang M, et al. A more economical choice for the cathode material of Ni-MH batteries with high electrochemical performances: 3D flower-like Ni–Fe LDHs[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47(97): 41087-41096.
- [22] Li J, Wang L, He H, *et al.* Interface construction of NiCo LDH/NiCoS based on the 2D ultrathin nanosheet towards oxygen evolution reaction[J]. Nano Research, 2022, 15(6): 4986-4995.
- [23] Shangguan E, Zhang H, Wu C, *et al.* CoAl-layered double hydroxide nanosheets-coated spherical nickel hydroxide cathode materials with enhanced high-rate and cycling performance for alkaline nickel-based secondary batteries[J]. Electrochimica Acta, 2020, 330: 135198.
- [24] Zhao J, Cai L, Li H, et al. Stabilizing Silicon Photocathodes by Solution-Deposited Ni–Fe Layered Double Hydroxide for Efficient Hydrogen Evolution in Alkaline Media[J]. ACS Energy Letters, 2017, 2(9): 1939-1946.
- [25] Liu S, Zhang H, Hu E, et al. Boosting oxygen evolution activity of NiFe-LDH using oxygen vacancies and morphological engineering[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9(41): 23697-23702.