

# 基于 Fe/Co-MOF 制备的高性能镍铁电池铁电极及其电化学性能

张贺贺, 李芳芳, 王海燕, 彭志光, 唐有根

(中南大学化学化工学院, 长沙 410083)

**摘要** 铁电极是构筑高性能镍铁电池的关键。本文报道了一种基于 Fe/Co-MOF 制备镍铁电池铁电极的新思路, 并系统研究了该材料的电化学性能。XRD、SEM 和 HRTEM 等结果表明, Fe/Co-MOF 烧结产物以八面体颗粒为主, 主要由  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  相及少量 Fe-Co 合金构成。作为镍铁电池的阳极时, 相比于未加入 Co 的材料, 目标材料的电化学性能得到了明显改善。Fe/Co-MOF 烧结产物的放电平台稳定在 1.18 V, 比 Fe-MOF 烧结产物的放电平台 (1.10 V) 高约 0.08 V。尽管 Fe/Co-MOF 烧结产物在前 10 次循环出现了明显的容量衰减, 但之后保持了较好的循环稳定性能, 在  $1.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  电流密度下循环 90 次后比容量稳定在  $233.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 而 Fe-MOF 烧结后产物的比容量仅为  $181.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。交流阻抗结果显示 Fe/Co-MOF 烧结产物表现出更低的电荷传递阻抗。

**关键词**  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  碳复合 金属有机骨架 镍铁电池 阳极

**中图分类号:** TM912.9 **文献标识码:** A **DOI:** 10.11896/j.issn.1005-023X.2018.05.005

## Iron Electrode Derived from Fe/Co-MOF and Its Electrochemical Performance for Nickel-Iron Batteries

ZHANG Hehe, LI Fangfang, WANG Haiyan, PENG Zhiguang, TANG Yougen

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083)

**Abstract** Developing high performance iron electrodes is still a challenge for nickel-iron batteries. In this work, we reported a high-performance iron electrode material derived from Fe/Co-MOF for the first time. As shown by XRD, SEM and TEM analysis, octahedral particles consisted of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  phase and trace Fe-Co alloy were obtained by calcining the Fe/Co-MOF precursor. The improved performance of this hybrid as anode materials for nickel-iron batteries in comparison with the Fe-MOF alone was due to the incorporation of an appropriate amount of Co. It showed a discharge plateau at about 1.18 V, which was slightly higher than Fe-MOF (1.10 V). Despite the sharp capacity loss in initial 10 cycles, a stable capacity of  $233.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  was obtained at a current density of  $1.0 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  after 90 cycles, which was about  $181.2 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  higher than that of Fe-MOF derived sample. The improved electrochemical properties may be attributed to the improved electronic conductivity and reduced ion transfer resistance.

**Key words**  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , carbon composite, metal organic framework, nickel-iron battery, anode material

## 0 引言

镍铁电池具有低成本、耐用、环保和安全等优点, 不仅在照明、点火、邮电通讯、铁路运输和煤矿牵引等领域得到很好的应用, 而且可用于大规模储能系统<sup>[1-2]</sup>。然而, 在碱性水溶液中, 铁电极的自放电率高、能量效率和功率密度低, 严重限制了镍铁电池的进一步应用。铁电极表面在充放电过程中会发生钝化反应, 实际放电容量只能达到理论值的  $1/3$  ( $962 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ )<sup>[3-5]</sup>, 钝化膜的形成也会导致电化学稳定性下降。提高铁负极的性能是提升镍铁电池整体性能的关键。传统方法制备的铁颗粒尺寸较大, 在放电过程中, 表面形成的钝化膜阻止了  $\text{OH}^-$  的扩散以及电子在电极之间的转移, 从而终止了放电反应, 导致电极的放电容量偏低<sup>[6-8]</sup>。

金属有机骨架 (Metal-organic frameworks, MOFs) 材料是由金属离子与有机配体 (大多是芳香多酸和多碱) 自组装而成的中空网状结构材料<sup>[9]</sup>。与传统多孔材料相比, MOF

具有比表面积大、孔道结构丰富和结构稳定等优点。最近, MOF 被用作新的模板直接制备纳米多孔碳, 或者在惰性气氛下制备碳和金属氧化物的复合物。由 MOF 衍生的材料在储氢、电容器和锂离子电池等领域显示出巨大的潜力<sup>[10-12]</sup>。Jiang 等<sup>[13]</sup> 合成了 ZIF-8 衍生的纳米多孔碳材料, 其比表面积高达  $3405 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 储氢能力强, 作为电极材料具有良好的电容性能。Zhang 等<sup>[12]</sup> 通过退火处理普鲁士蓝微立方体获得了具有各向异性的中空状  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  微球, 其作为锂离子电池负极材料在  $200 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  电流密度下具有  $950 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  的放电比容量, 同时具有优异的循环稳定性能。Han 等<sup>[10]</sup> 合成了掺杂钴源的  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Fe)}$  高性能电催化剂, 并将其用于氧析出反应 (OER), 结果表明, Fe 和 Co 的物质的量比为 1:3 的复合材料显示出最佳的 OER 活性。

基于 MOFs 材料作为催化材料和锂离子或钠离子电池材料已经有很多报道, 但利用 MOFs 材料制备镍铁电池铁电

基金项目: 国家自然科学基金 (21571189; 21301193)

张贺贺: 男, 1994 年生, 硕士研究生, 研究方向为功能材料和器件 E-mail: liffcsu@163.com 唐有根: 通信作者, 男, 1962 年生, 博士, 教授, 博士研究生导师, 研究方向为先进电池及其相关材料 E-mail: ygtang@csu.edu.cn 彭志光: 通信作者, 男, 博士, 副教授, 硕士研究生导师, 研究方向为纳米材料、多相催化和功能材料 E-mail: zhgpeng@csu.edu.cn

极材料目前没有报道。本工作设计了一种新的双金属 MOF 来制备铁负极材料,对比研究了双金属 Fe/Co-MOF 与单金属 Fe-MOF 的性能差异。研究发现由 Fe/Co-MOF 前驱体制备的目标材料应用于镍铁电池,显示了更高的可逆容量和循环稳定性。

## 1 实验

### 1.1 实验材料与试剂

氢氧化钾(KOH)、氢氧化锂(LiOH)、硫化钠( $\text{Na}_2\text{S}$ )、硝酸铁( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ )、硝酸钴( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ )、对苯二甲酸( $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_4$ )、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)等试剂均为分析纯,正极极片为商业的烧结镍电极(江苏海四达电源股份有限公司),泡沫镍(长沙力元新材料股份有限公司)。

### 1.2 材料表征

采用 Bruker (D8-ADVANCE)X 射线衍射仪, Cu 靶  $\text{K}\alpha_1$  线靶源( $1.540\ 56\ \text{\AA}$ )测试目标产物的物相。使用 Nova NanoSEM230 和 TEM FEI Tecnai G2 F20 S-TWIX 观察材料的形貌、高分辨图和 EDS 图。使用 ESCALAB 250Xi X-ray 对材料的元素组成进行分析。使用 JW-BK132F 型比表面积测定仪对材料的比表面积和孔径分布进行分析。采用北京恒久科学仪器厂生产的热重测试分析仪对目标产物的碳含量进行分析测试。利用苏州晶格电子有限公司生产的 ST-2722 型半导体粉末电阻率测试仪测试样品的电导率。

### 1.3 材料制备

采用油浴回流的方法制备 Fe/Co-MOF 前驱体。分别以硝酸铁、硝酸钴为铁源和钴源,以对苯二甲酸为配体,硝酸铁、硝酸钴和对苯二甲酸的物质的量比为 3:1:6。室温下将上述原料溶于 45 mL DMF 中,持续搅拌 1 h 至混合均匀,再置于油浴锅中升温至  $100\ ^\circ\text{C}$ ,恒温 10 h,自然降温至室温。用无水乙醇对产物进行离心洗涤数次, $80\ ^\circ\text{C}$  真空干燥 12 h,然后研磨成粉末,将前驱体置于管式炉中,以  $5\ ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  升温至  $600\ ^\circ\text{C}$ ,恒温 2 h,即得目标产物,标记为 Fe/Co-MOF。作为对比实验,在相同的制备流程下未添加钴源的目标产物标记为 Fe-MOF。同时为了区分前驱体,将烧结之前的样品标记为 Fe-MOF 前驱体和 Fe/Co-MOF 前驱体。

### 1.4 电极制作及电化学性能测试

采用薄片法制作铁电极负极片。按 80:10:10 的质量比称取活性物质、导电剂乙炔黑和粘结剂聚四氟乙烯悬浮液(Polytetrafluoroethylene, 10% (质量分数)),在玛瑙研钵中研磨一定时间,使其形成具有韧性的膏状物。然后将膏状物转移到洗净的玻璃板上,用玻璃棒擀制成厚度在 0.2 mm 左右的薄片,随后用薄刀片切成  $1\ \text{cm}\times 1\ \text{cm}$  的小薄片,分别将薄片转移到事先称量过的泡沫镍网上,泡沫镍作为集流体,用压片机将其压成 0.5 mm 厚的极片,在  $65\ ^\circ\text{C}$  真空环境下干燥 6 h。

将铁负极极片和商业烧结镍正极相对固定在有机玻璃电解槽中,再向电解槽中注入一定量的电解液,在新威电池检测系统上进行恒电流充放电测试。测试工步为:  $1\ \text{A}\cdot\text{g}^{-1}$  恒流充电 60 min,然后  $1\ \text{A}\cdot\text{g}^{-1}$  恒流放电至 0.6 V。

采用 CHI760E 电化学工作站对铁负极进行循环伏安测

试(CV)和交流阻抗测试(EIS)。上述测试均采用三电极体系,工作电极是铁负极,参比电极是  $\text{Hg}/\text{HgO}$  电极,对电极是铂电极,电解液是  $6\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{KOH}+0.35\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{LiOH}+0.05\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{Na}_2\text{S}$  的混合溶液<sup>[8,14]</sup>。

## 2 结果与讨论

图 1 是 Fe-MOF 和 Fe/Co-MOF 的 XRD 图。由图 1 可知,两种材料在  $30.1^\circ$  和  $35.4^\circ$  处均能观察到明显的特征衍射峰,分别对应于  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (JCPDS, No.19-0629) 的 (220) 和 (311) 晶面。测试结果说明, Fe-MOF 和 Fe/Co-MOF 在烧结处理后产物的主要物相都是  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 。另外,在两种材料的 XRD 图中均没有观察到明显的碳峰。值得注意的是,在 Fe/Co-MOF 的 XRD 图上除  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  的特征峰外,还可以发现明显的  $\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}$  的特征峰(JCPDS, No.48-1818),说明 Fe/Co-MOF 材料在烧结时少量的 Co 与 Fe 直接形成了合金相,而不是氧化物。相比于金属氧化物, Fe-Co 合金的导电性更好,因此在产物中形成的 Fe-Co 合金将有助于提高  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  电极的电化学性能。

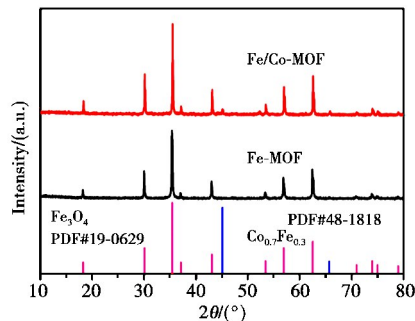


图 1 Fe-MOF 和 Fe/Co-MOF 的 XRD 谱

Fig.1 XRD patterns of the Fe-MOF, Fe/Co-MOF composites

采用 X 射线光电子能谱(XPS)对 Fe/Co-MOF 材料的元素价态信息进行表征。图 2 分别记录了 Fe/Co-MOF 的 Fe、Co、C 和 O 元素的 XPS 图。如图 2(a)所示,样品的  $\text{Fe}2\text{p}_{3/2}$ 、 $\text{Fe}2\text{p}_{1/2}$  峰分别位于 711.18 eV 和 724.67 eV 处,由于存在  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$ ,观察到图中 Fe 峰变宽,其原因在于,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  是由 FeO 和  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  组成的混合态<sup>[15-16]</sup>。Co 元素的 XPS 图如图 2(b)所示,在 787.08 eV 和 784.62 eV 处的峰是  $\text{Co}2\text{p}_{3/2}$ ,属于 Co 离子的特征峰<sup>[17-19]</sup>,验证了 Co 元素成功引入到 Fe/Co-MOF 中。如图 2(c)所示,  $\text{C}1\text{s}$  峰主要集中在 285.1 eV,对应于  $\text{sp}^2$  杂化的石墨碳<sup>[16]</sup>。图 2(d)显示了三种氧物质,分别标记为 O I、O II 和 O III。根据相关报告, O I 峰主要是归因于在化合物表面物理水合作用和化学键作用出现的峰, O II 对应于小粒径材料的大量缺陷位置出现的峰, O III 是典型的金属-氧结合键的峰<sup>[20]</sup>。根据 XPS 测试结果可知, C、O、Fe 和 Co 的原子分数分别为 87.46%、8.31%、3.96%、0.27%。

图 3(a)、(b)为 Fe-MOF 和 Fe/Co-MOF 前驱体的 SEM 图,可以看出,两种样品形成的前驱体都是非常均匀的纺锤体状的小颗粒,前驱体仅仅是金属元素与配体发生配位的化合物,导电性较差。图 3(c)、(e)是 Fe-MOF 经煅烧后产物的 SEM 图,研究发现煅烧后产物的形貌从纺锤体状转变为八

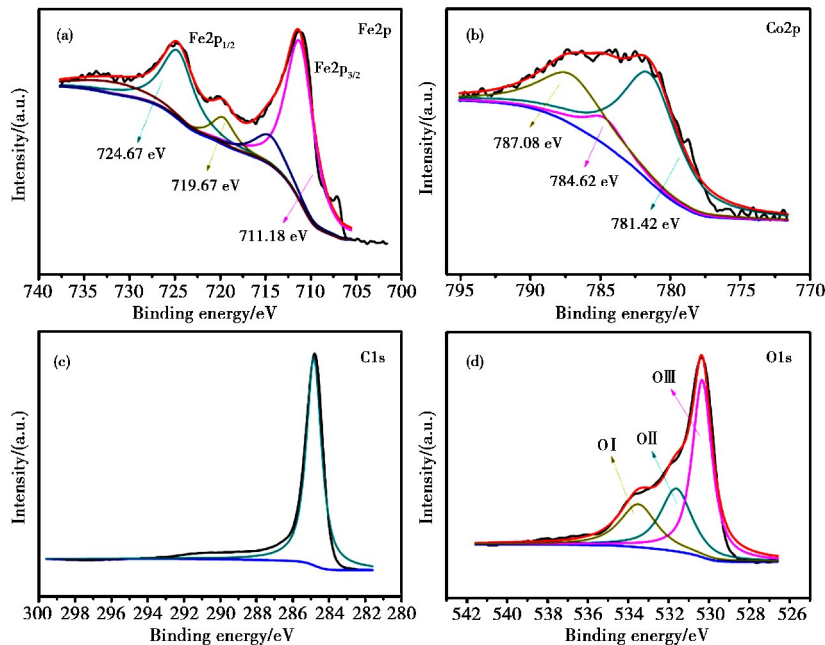


图 2 Fe/Co-MOF 复合物的 XPS 谱:(a)Fe2p,(b)Co2p,(c)C1s,(d)O1s

Fig.2 XPS spectra of Fe/Co-MOF composite: (a) Fe2p, (b) Co2p, (c) C1s, (d) O1s

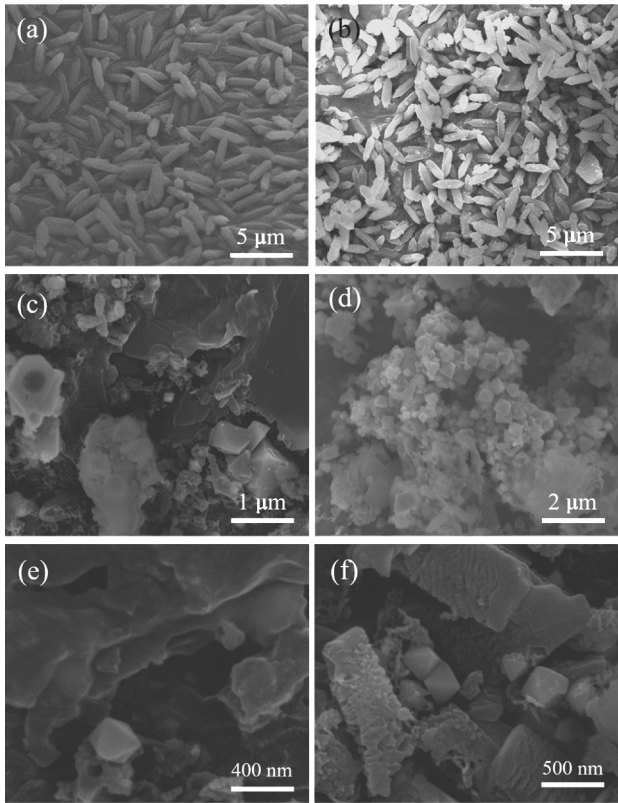


图 3 (a) Fe-MOF 前驱体、(b) Fe/Co-MOF 前驱体、  
(c,e) Fe-MOF 煅烧后和 (d,f) Fe/Co-MOF  
煅烧后产物的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of (a) Fe-MOF, (b) Fe/Co-MOF,  
(c, e) Fe-MOF calcined sample and  
(d, f) Fe/Co-MOF calcined sample

面体结构,但是 Fe-MOF 结构破坏较为严重,而且产物形貌不均匀,部分碳聚集在一起形成大块的碳层。图 3(d)、(f)是 Fe/Co-MOF 经煅烧后产物的 SEM 图,同样由于高温煅烧的

影响,其形貌发生了较大的改变,但是相比 Fe-MOF 前驱体的材料,该材料中八面体结构的颗粒更多,碳材料的团聚没那么明显,这与参考文献[11]的结果一致。

为了深入考察 Fe/Co-MOF 的微观结构,对材料进行了 TEM、HRTEM 和 EDS 表征,结果如图 4 所示。从图 4 中可以看出,MOF 样品是不规则的多边形状,平均尺寸为 30~100 nm。如图 4(a)、(b)所示,每个粒子都被碳层所包裹,碳层提供了一个均匀的导电网络,有利于提高材料的电子电导与离子传导性能。TEM 图中有一些深黑的地方,这应该是不同的纳米粒子叠在一起的缘故。从图 4(b)中可以清楚看到 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒被碳层包覆,尺寸大多小于 50 nm。从图 4(c)、(d)中观察到晶面间距为 0.25 nm 的清晰晶格条纹,对应于 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的(311)晶面,还清楚观察到晶面间距为 0.20 nm 的晶格条纹,对应于 Co<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.3</sub>合金的特征晶面。图 4(e)为 Fe/Co-MOF 的 HAADF 图,可以观察到材料的颗粒型形貌。图 4(f)~(i)显示了 Fe/Co-MOF 材料中的元素分布情况,其中图 4(f)中 C 为材料的基底,图 4(g)中 O 与图 4(i)中 Fe 组成的 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 纳米颗粒是材料的主要成分,同时,图 4(h)中 Co 的出现进一步验证了材料中含有 Co<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.3</sub>合金。另外,采用电阻率测试仪测试了样品的电导率,Fe/Co-MOF 的电导率为 3.69×10<sup>-2</sup> S·cm<sup>-1</sup>,高于 Fe-MOF 的电导率(1.27×10<sup>-2</sup> S·cm<sup>-1</sup>)。结果显示 Co 元素的引入形成了合金,有利于提高材料的导电性,另外这种特殊的结构也有利于提高材料在充放电过程中的循环稳定性。

Fe/Co-MOF 的吸附-脱附曲线和孔径分布如图 5 所示。图 5(a)中 N<sub>2</sub> 的吸附-脱附等温线在低 P/P<sub>0</sub> 处出现拐点,随着 P/P<sub>0</sub> 增大,后半段 N<sub>2</sub> 吸附量发生快速上升并且在接近饱和和蒸汽压 P/P<sub>0</sub>=1 处没有呈现吸附饱和现象,这是典型的第 II 类吸附等温线类型。Fe/Co-MOF 的比表面积达 158.9 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>,较高的比表面积归功于材料中 MOF 的形成,这种高比表面积材料有利于改善电极/电解液接触,提高材料的循



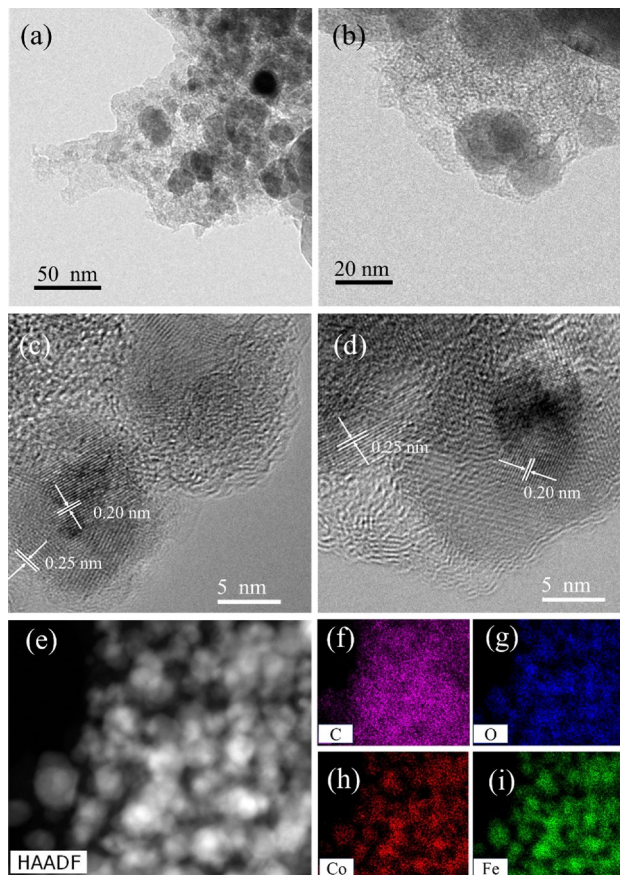


图 4 Fe/Co-MOF 的(a,b)TEM 图,(c,d)HRTEM 图,  
(e)HAADF 图,(f—i)元素分布

Fig.4 (a, b) TEM images, (c, d) HRTEM images,  
(e) HAADF images, (f—i) elemental mapping  
images of Fe/Co-MOF

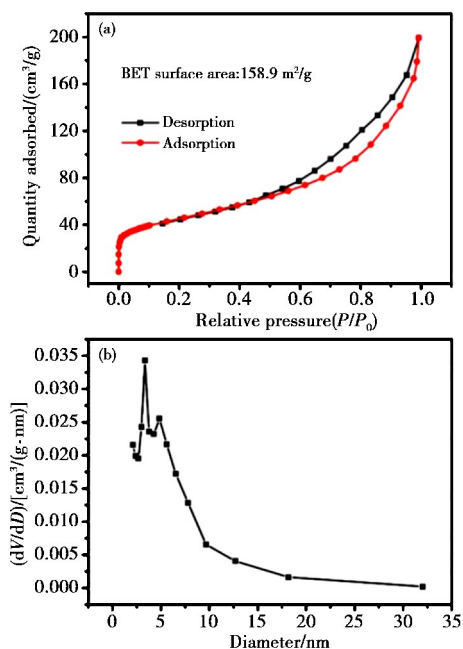


图 5 Fe/Co-MOF 的(a) $N_2$  吸附等温线和(b)孔径分布

Fig.5 (a)  $N_2$  sorption isotherms and (b) pore  
size distribution of Fe/Co-MOF

环性能。图 5(b) 的孔径分布在 4~10 nm 处峰较强,说明 Fe/Co-MOF 材料存在许多 4~10 nm 的孔隙。

图 6 是 Fe-MOF 的 DSC/TG 图。在 0~100 °C 之间主要是样品中物理吸附水分的损失,而在 100~300 °C 之间,TG 曲线向上升高了约 2%,这主要是由于材料中一部分低价的铁化合物被氧化成高价铁氧化物,导致总体质量增加。在 300~450 °C 之间对应于碳的损失,失重率为 14.4%。DSC 曲线在约 365 °C 处有一个明显的放热峰,其对应于碳和  $O_2$  之间的反应,碳被氧化成  $CO_2$  [21]。

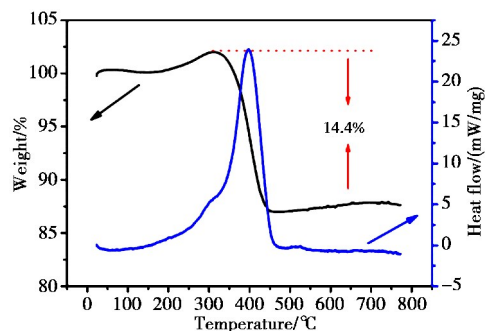


图 6 Fe-MOF 的 DSC/TG 曲线

Fig.6 DSC/TG curve of the Fe-MOF

Fe-MOF、Fe/Co-MOF 两种材料的放电容量曲线如图 7(a)所示。Fe-MOF 首次充放电后放电比容量为  $268.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,而 Fe/Co-MOF 首次充放电后放电比容量为  $392.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,比 Fe-MOF 的容量高  $124.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。两种材料在初始几个循环时容量衰减都比较快,主要是由于电极材料和集流体间的粘结不是很牢固,在充放电测试过程中活性物质发生了脱落。另外电极表面与电解液接触反应形成钝化膜,这引起了电池极化增大,降低了电池的输出电压。钝

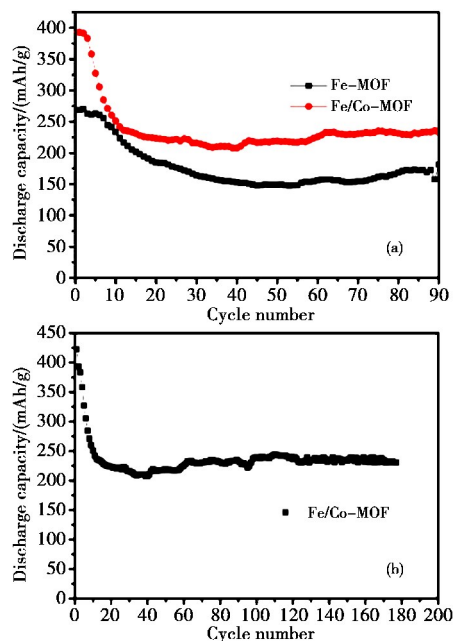


图 7 Fe-MOF 和 Fe/Co-MOF 在  $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  电流密度下的  
循环寿命,电压区间为 0.6~1.6 V

Fig.7 Cycling performance of Fe-MOF and Fe/Co-MOF at a  
current density of  $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  within 0.6 V to 1.6 V

化膜能将电解液与电极隔开阻止反应的进行,反应进行到一定阶段后,钝化膜的形成趋于稳定,材料的容量也趋于稳定,则不再生成钝化膜。钝化膜的形成要消耗活性物质,这会导致两极间容量失衡,从而造成整个电池的比容量降低<sup>[6,8]</sup>。Fe/Co-MOF 在 10 次循环后趋于稳定,而 Fe-MOF 在 30 次循环后才稳定。相同倍率下 90 次充放电后,Fe/Co-MOF 的放电比容量为 233.1 mAh · g<sup>-1</sup>,而 Fe-MOF 的放电比容量为 181.2 mAh · g<sup>-1</sup>,远低于 Fe/Co-MOF 材料的放电比容量。如图 7(b)所示,Fe/Co-MOF 材料在将近 200 次充放电条件下放电比容量还有 230.5 mAh · g<sup>-1</sup>,说明其容量保持率很好,稳定性很高。

图 8 是 Fe-MOF 和 Fe/Co-MOF 材料对应电极的前 60 次循环的充放电曲线。由图 8 可知,Fe/Co-MOF 电极的放电平台在 1.18 V 左右,而 Fe-MOF 电极的放电平台在 1.1 V。与 Fe-MOF 电极相比,Fe/Co-MOF 电极具有较低的充电平台和较高的放电平台,说明 Fe/Co-MOF 在充放电过程中电极极化程度较小,稳定性更好<sup>[7, 22]</sup>。值得注意的是,将 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 Fe-Co 合金纳米颗粒嵌入到碳基材料中,有助于加速电子/离子转移速率并且增加活性材料的反应活性,从而提高电池的可逆容量。这是因为碳基材料在充放电过程中形成了良好的导电网络,有利于提高电池的能量密度和降低铁电极的过电势。由图 8 可知,Fe/Co-MOF 进行多次充放电循环仍可保持较高的放电容量和优异的充放电效率。

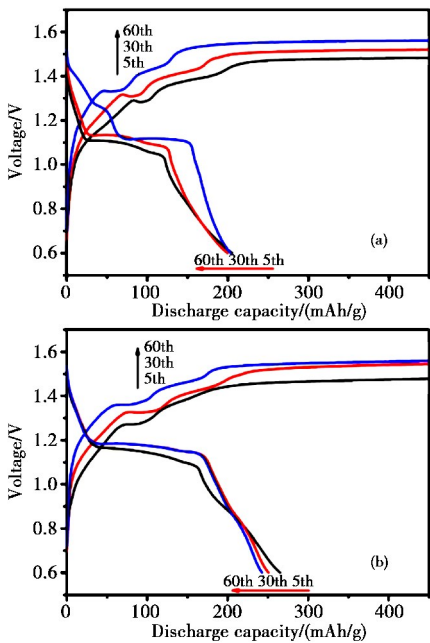
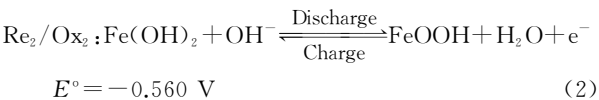
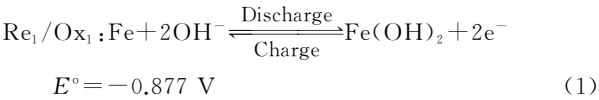


图 8 (a)Fe-MOF、(b)Fe/Co-MOF 电极在 1 A · g<sup>-1</sup> 电流密度下前 60 次循环的充放电曲线  
Fig.8 Charge-discharge curves of (a) Fe-MOF and (b) Fe/Co-MOF electrodes at a current density of 1 A · g<sup>-1</sup> before the 60 cycles

为了探讨 Fe/Co-MOF 材料作为镍铁电池电极的优势,采用三电极体系,通过循环伏安(CV)测试了铁电极的电化学性质,电解液为 6 mol/L KOH+0.35 mol/L LiOH+0.05 mol/L Na<sub>2</sub>S。图 9 为扫描速率 5 mV · s<sup>-1</sup> 下 Fe-MOF 和 Fe/Co-MOF 电极的 CV 曲线对比,可以看出,Fe/Co-MOF

材料中 Co 元素的引入较大地影响了铁电极的氧化还原行为。如图 9 所示,在约 -0.52 V 和 -0.68 V 处出现两个很强的氧化峰,另外在约 -1.1 V (Re<sub>1</sub>) 左右处出现一个较强的还原峰。这些氧化还原峰可以归属于 Fe(II)/Fe 和 Fe(III)/Fe(II)发生的氧化还原反应,对应的铁氧化反应如式(1)和式(2)所示<sup>[23-25]</sup>。



由图 9 可见,两种材料的氧化还原峰电位与充放电曲线中的电压平台相一致。CV 结果还表明,Fe/Co-MOF 复合材料的还原电位更正一些,具有更高的氧化还原峰面积,表明其电极可逆性更好。另外,MOF 结构形成的独特导电网络以及均匀的碳层可以防止放电容量的快速下降,从而显著提高电极的循环稳定性。

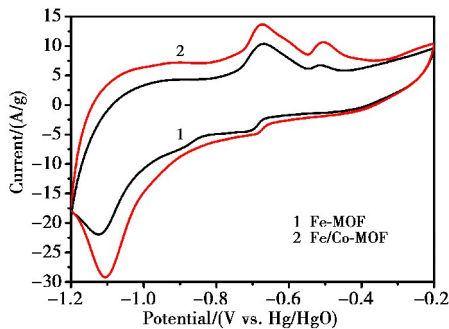


图 9 Fe-MOF 和 Fe/Co-MOF 电极在扫速为 5 mV · s<sup>-1</sup> 下的循环伏安曲线  
Fig.9 CV curves of Fe-MOF and Fe/Co-MOF electrodes at 5 mV · s<sup>-1</sup>

图 10 为在开路电位下测量的 Fe-MOF 和 Fe/Co-MOF 电极的 EIS 图,可以观察到两个样品均为典型的半圆和斜线。高中频区域的半圆表示电荷转移电阻(R<sub>ct</sub>),低频区域的斜线表示固体电极中的离子扩散过程<sup>[26-28]</sup>。从图 10 可以看出,Fe/Co-MOF 电极半圆的半径比 Fe-MOF 电极小,说明 Fe/Co-MOF 电极的 R<sub>ct</sub> 小于 Fe-MOF。这表明 Fe/Co-MOF 电极电化学反应的电流密度更大,可逆性更好。这与双金属

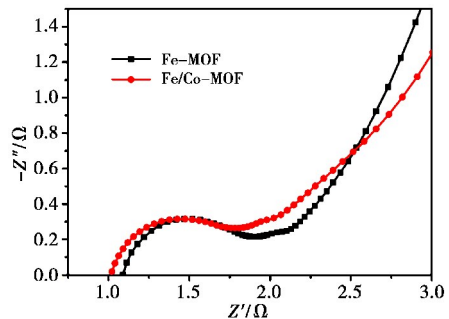


图 10 在开路电位下 Fe-MOF 和 Fe/Co-MOF 电极的 EIS 图  
Fig.10 Electrochemical impedance spectroscopy of Fe-MOF and Fe/Co-MOF electrodes at open circuit potential

MOF 制备的材料中 Fe-Co 合金的出现有一定的关系,毫无疑问,Fe-Co 合金有助于提高材料的电子电导率,同时能加快离子的迁移。

### 3 结论

采用油浴回流的方法制备了 Fe/Co-MOF,热处理得到了具有八面体形貌的 Fe/Co-MOF 复合材料,研究了该材料作为镍铁电池负极材料的电化学性能。研究发现,在原料中引入适量 Co 源对所制备的材料形貌没有太大的影响,但是会形成少量的 Fe-Co 合金,显著改善了铁电极的电化学性能。目标材料在  $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$  电流密度下的最大放电比容量为  $296.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ,比 Fe-MOF 电极的放电比容量要高很多,并且在 90 次循环后仍然有  $233.1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  的比容量,具有较好的循环稳定性能。

### 参考文献

- Li F, Shangguan E, Li J, et al. Influence of annealing temperature on the structure and electrochemical performance of the  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  anode material for alkaline secondary batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 178: 34.
- Posada J O G, Hall P J. Towards the development of safe and commercially viable nickel-iron batteries: Improvements to coulombic efficiency at high iron sulphide electrode formulations[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2016, 46(4): 451.
- Wang H, Liang Y, Gong M, et al. An ultrafast nickel-iron battery from strongly coupled inorganic nanoparticle/nanocarbon hybrid materials[J]. *Nature Communication*, 2012, 3: 917.
- Guan C, Zhao W, Hu Y, et al. High-performance flexible solid-state Ni/Fe battery consisting of metal oxides coated carbon cloth/carbon nanofiber electrodes[J]. *Advanced Energy Materials*, 2016, 6(20): 1601034.
- Liu J, Chen M, Zhang L, et al. A flexible alkaline rechargeable Ni/Fe battery based on graphene foam/carbon nanotubes hybrid film[J]. *Nano Letters*, 2014, 14(12): 7180.
- Jiang W, Liang F, Wang J, et al. Enhanced electrochemical performances of  $\text{FeO}_x$ -graphene nanocomposites as anode materials for alkaline nickel-iron batteries[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(30): 15394.
- Shangguan E, Guo L, Li F, et al.  $\text{FeS}$  anchored reduced graphene oxide nanosheets as advanced anode material with superior high-rate performance for alkaline secondary batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 327: 187.
- Shangguan E, Li F, Li J, et al.  $\text{FeS}/\text{C}$  composite as high-performance anode material for alkaline nickel-iron rechargeable batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 291: 29.
- Kim E, Yoon M. Facile synthesis of  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ @porous carbon materials using an Fe-based metal-organic framework: Structure and porosity study[J]. *Journal of Porous Materials*, 2015, 22(6): 1495.
- Han Y, Zhai J, Zhang L, et al. Direct carbonization of cobalt-doped  $\text{NH}_2\text{-MIL-53(Fe)}$  for electrocatalysis of oxygen evolution reaction[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(2): 1033.
- Ji Sen L, Shun Li L, Yu Jia T, et al. Nitrogen-doped  $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{C}$ @graphitic layer/carbon nanotube hybrids derived from MOFs: Efficient bifunctional electrocatalysts for ORR and OER[J]. *Chemical Communications (Cambridge)*, 2015, 51(13): 2710.
- Zhang L, Wu H B, Madhavi S, et al. Formation of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  microboxes with hierarchical shell structures from metal-organic frameworks and their lithium storage properties[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(42): 17388.
- Jiang H L, Liu B, Lan Y Q, et al. From metal-organic framework to nanoporous carbon: Toward a very high surface area and hydrogen uptake[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(31): 11854.
- Posada J O G, Hall P J. The effect of electrolyte additives on the performance of iron based anodes for Ni/Fe cells[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2015, 162(10): A2036.
- Wu Z S, Yang S, Sun Y, et al. 3D nitrogen-doped graphene aerogel-supported  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles as efficient electrocatalysts for the oxygen reduction reaction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(22): 9082.
- Bhuvaneswari S, Pratheeksha P M, Anandan S, et al. Efficient reduced graphene oxide grafted porous  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  composite as a high performance anode material for Li-ion batteries[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(11): 5284.
- Liu K, Huang X, Wang H, et al.  $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-CeO}_2/\text{C}$  as a highly active electrocatalyst for oxygen reduction reaction in Al-air batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(50): 34422.
- Liu K, Zhou Z, Wang H, et al. N-doped carbon supported  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoparticles as an advanced electrocatalyst for oxygen reduction reaction in Al-air battery[J]. *RSC Advances*, 2016, 6: 55552.
- Zhang H, Li H, Wang H, et al.  $\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{N-doped graphene}$  as an advanced electrocatalyst for oxygen reduction reaction[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 280: 640.
- Mu J, Chen B, Guo Z, et al. Highly dispersed  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanosheets on one-dimensional carbon nanofibers: Synthesis, formation mechanism, and electrochemical performance as supercapacitor electrode materials[J]. *Nanoscale*, 2011, 3(12): 5034.
- Zhang H, Qiao H, Wang H, et al. Nickel cobalt oxide/carbon nanotubes hybrid as a high-performance electrocatalyst for metal/air battery[J]. *Nanoscale*, 2014, 6(17): 10235.
- Rajan A S, Sampath S, Shukla A K. An in situ carbon-grafted alkaline iron electrode for iron-based accumulators[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(3): 1110.
- Kao C Y, Chou K S. Iron/carbon-black composite nanoparticles as an iron electrode material in a paste type rechargeable alkaline battery[J]. *Journal of Power Sources*, 2010, 195(8): 2399.
- Manohar A K, Malkhandi S, Yang B, et al. A high-performance rechargeable iron electrode for large-scale battery-based energy storage[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2012, 159(8): A1209.
- Manohar A K, Yang C, Malkhandi S, et al. Understanding the factors affecting the formation of carbonyl iron electrodes in rechargeable alkaline iron batteries[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2012, 159(12): A2148.
- Sun D, Tang Y, Ye D, et al. Tuning the morphologies of  $\text{MnO}/\text{C}$  hybrids by space constraint assembly of Mn-MOFs for high performance Li ion batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(6): 5254.
- Sun D, Jin G, Wang H, et al.  $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5/\text{LiV}_3\text{O}_8$  nanoflakes with significantly improved electrochemical performance for Li-ion batteries[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(21): 8009.
- Sun D, Xue X, Tang Y, et al. High-rate  $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ @N-C composite via bi-nitrogen sources doping[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(51): 28337.