

# 铁镍普鲁士蓝电极材料的制备及其储钠性能

李 慧<sup>1</sup>, 刘双宇<sup>1</sup>, 王 晓<sup>2</sup>, 徐 丽<sup>1</sup>, 王 博<sup>1</sup>, 刘海镇<sup>1</sup>, 赵广耀<sup>1</sup>, 盛 鹏<sup>1</sup>,  
陈 新<sup>1</sup>, 韩 钰<sup>1</sup>, 姜银珠<sup>2</sup>

(1. 全球能源互联网研究院有限公司 先进输电技术国家重点实验室, 北京 102211)

(2. 浙江大学, 浙江 杭州 310027)

**摘 要:** 采用共沉淀法制备 FeNiHCF 粉体, 研究改变合成温度对材料储钠性能的影响。利用 X 射线衍射 (XRD) 仪和场发射扫描电镜 (SEM) 表征了材料的微观结构和形貌。用 FeNiHCF 和 Na 分别作为正负极组装钠离子半电池。使用循环伏安 (CV) 和恒流充放电测试手段表征样品的储钠性能。结果表明, 合成温度的改变会影响材料的微观形貌和储钠性能, 60 °C 合成的 FeNiHCF 初始钠含量、比容量、循环稳定性均为最佳。

**关键词:** 无机非金属材料; 铁镍普鲁士蓝; 共沉淀法; 正极材料; 储钠性能

中图分类号: TM911

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)11-3735-05

锂离子电池因其良好的综合性能, 目前被广泛应用于电动汽车和便携式移动电源<sup>[1-4]</sup>。但锂资源的有限性限制了其大规模应用<sup>[5,6]</sup>。而钠有与锂相似的理化性质, 且储量丰富、成本低<sup>[7,8]</sup>。只要开发出合适的正负极材料, 钠离子电池有望替代或补充锂离子电池成为新一代的储能系统。相比于负极材料, 正极材料的倍率性能和比容量都显得差很多, 研制高性能的正极材料, 是提高钠离子电池性能的关键<sup>[9-11]</sup>。层状金属氧化物和聚阴离子化合物被广泛研究用作正极材料, 但因其钠含量以及含氧晶格对钠离子扩散的限制, 使得其存在比容量低、倍率性能差的缺点<sup>[12-16]</sup>。近期, 有大量的研究表明, 普鲁士蓝类似物 (PBAs,  $A_xP_y-[R(CN)_6]_z \cdot nH_2O$ ,  $A$  为碱金属元素,  $P$ 、 $R$  为过渡金属元素) 由  $P-N \equiv C-R$  搭建的三维立方开框架结构为钠离子的可逆脱嵌提供位点和三维扩散通道, 可实现 1~2 个  $Na^+$  的可逆脱嵌, 理论比容量可高达  $170 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 并可在低温下通过简单方法制备, 被视为是一种极其有望实际应用的钠离子电池正极材料<sup>[17-26]</sup>。其中的  $Na_xFe_y[Fe(CN)_6]_z \cdot nH_2O$  (FeHCF) 更是因其原料廉价易得、综合性能优良而得到广泛的研究。然而, 目前研究报道的 FeHCF 普遍存在循环稳定性差、钠含量低等问题限制了其实际应用。例如 You 等<sup>[20]</sup>制备的 FeHCF 初始比容量为  $140 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 70 次循环后就迅速衰减至  $51 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ; Liu 等<sup>[23]</sup>制备的富钠 FeHCF 初始比容量为  $120.7 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 100 次后衰减至  $87.4$

$\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ; Wu 等<sup>[19]</sup>合成的是不含钠的  $FeFe(CN)_6$ , 无法直接应用于全电池组装; Wang 等<sup>[26]</sup>合成的  $K_{0.33}FeFe(CN)_6$  具有良好的稳定性, 100 次循环后容量无衰减, 但样品初始不含钠。同时研究还表明, 与 C 相连的低自旋铁对容量的贡献远小于与 N 相连的高自旋铁。因此, 用其他过渡金属元素来替代与 N 相连的高自旋铁是一种提高材料循环性能的可行方法。将 FeHCF 中的高自旋 Fe 用 Ni 部分取代, 尽管 Ni 在充放电过程中表现为电化学惰性, 但材料依然有高的比容量, 同时相比于 FeHCF, FeNiHCF 表现出更好的循环性能<sup>[27]</sup>。本研究采用简单的共沉淀法制备 FeNiHCF 并研究合成温度对材料储钠性能的影响。

## 1 实 验

FeNiHCF 样品的制备: 采用制备普鲁士蓝类材料常用的共沉淀法制备 FeNiHCF 粉体。称取  $1.936 \text{ g Na}_4[Fe(CN)_6] \cdot 10H_2O$  溶解于  $100 \text{ mL}$  去离子水形成浓度为  $40 \text{ mmol/L}$  的  $Na_4[Fe(CN)_6]$  溶液, 同时称取  $0.285 \text{ g NiCl}_2 \cdot 6H_2O$  和  $0.557 \text{ g FeCl}_2 \cdot 4H_2O$  分别溶解于  $100 \text{ mL}$  的去离子水形成浓度分别为  $12$  和  $28 \text{ mol/L}$  的  $NiCl_2$  和  $FeCl_2$  溶液, 将配置好的 3 种溶液按照相同速率缓慢滴加到  $100 \text{ mL}$  去离子水中, 同时往反应溶液中通入氩气, 并通过磁力搅拌不停搅拌反应溶液, 分别将反应溶液的温度保持在  $10$ 、 $25$ 、 $40$ 、 $55$ 、 $60$ 、 $65$ 、 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ , 待溶液完全加入反应容器中时, 将产生的蓝色

收稿日期: 2018-11-10

基金项目: 国家电网公司科技项目 (SGRIDGKJ [2017] 328)

作者简介: 李 慧, 女, 1989 年生, 博士, 全球能源互联网研究院有限公司, 北京 102211, 电话: 010-66601532, E-mail: lh22192219@126.com

悬浊液经过多次离心分离、去离子水洗涤沉淀后 120 °C 下真空干燥 24 h，即可得到 FeNiHCF 样品。

使用 X'Pert PRO 型 X 射线衍射仪（辐射源为 Cu K $\alpha$ ，电压为 40 kV，电流为 30 mA）分析样品的晶体结构，扫描范围为 10°~80°。用 730-ES 型电感耦合等离子体发射光谱仪和 VarioMicro CHN 型元素分析仪分析样品的化学组成。用 Hitachi S-4800 冷场发射扫描电子显微镜观察样品的微观形貌。

将制得的 FeNiHCF 粉末作为活性物质，以科琴黑作为导电剂，以 PVDF 作为粘结剂，按照质量比 7:2:1 称取 FeNiHCF、KB 和 PVDF 研磨混合均匀，加入适量的 N-甲基吡咯烷酮（NMP）调成糊状，搅拌、超声 2~3 次得到混合均匀的浆料，将得到的浆料均匀涂布在涂碳铝箔上。将涂好的铝箔放在 120 °C 真空干燥箱中烘干 24 h，用冲片机将烘干后的薄膜冲裁成圆片状作为正极，以金属钠片作为负极，以聚丙烯微孔膜（Celgard 2400）作为隔膜，以 1 mol·L<sup>-1</sup>NaPF<sub>6</sub> 的碳酸乙烯酯（EC）、碳酸二乙酯（DEC）、碳酸丙烯酯（PC）混合液（体积比为 4:4:2）作为电解液，在充满氩气的手套箱中组装成 2025 纽扣式电池。

使用 CHI604D 电化学工作站测试电池的循环伏安曲线（CV），测试的电压扫描范围为 2.0~4.0 V，扫描速度为 0.1 mV·s<sup>-1</sup>。使用 Neware 电池测试系统（BST-610）测试电池的恒流充放电性能，测试电压范围为 2.0~4.0 V，充放电电流密度为 100 mA·g<sup>-1</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品的微观结构

图 1 为在不同温度下所制得的一系列样品的 XRD 图谱。从图 1 中可见，所有样品的衍射峰均能与面心立方普鲁士蓝的标准图谱相（JCPDS card No.73-0687）对应，在 2 $\theta$  为 17.50°、24.84°、35.42°、39.76°出现的 4 个较强衍射峰分别对应面心立方普鲁士蓝的（200）、（220）、（400）、（420）晶面衍射峰，在 XRD 图谱中未观察到其他杂峰，这说明本研究所制备的 FeNiHCF 是纯净的面心立方普鲁士蓝类材料，且各样品的 XRD 峰都相对尖锐，说明所得样品的结晶性都较为良好。

结合 ICP 所得的 Na、Fe、Ni 质量比以及元素分析仪所得的 C、H、N 质量分数可以得出不同温度下合成的 FeNiHCF 的具体化学式如表 1 所示。

图 2a~2g 分别为 10、25、40、55、60、65、70 °C 反应温度下所得到的 FeNiHCF 的 SEM 照片。通过 SEM 照片可以看出，在不同反应温度下得到的 FeNiHCF 粉体都具有立方颗粒的微观结构，这与所有样品的 XRD 峰均较尖锐是一致的。同时，随着反应

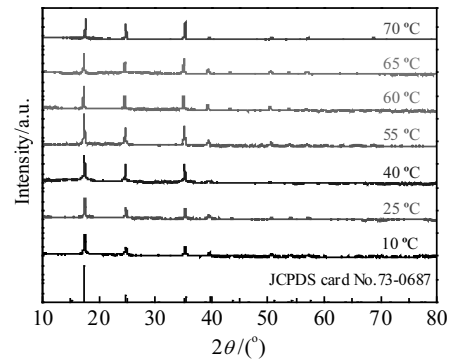


图 1 各样品的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of the as-prepared powders

表 1 各样品的化学式

Table 1 Chemical formula of the as-prepared powders

Temperature/°C	Chemical formula
10	Na <sub>1.17</sub> Fe <sub>0.71</sub> Ni <sub>0.29</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>0.71</sub> □ <sub>0.29</sub> ·3.6H <sub>2</sub> O
25	Na <sub>1.21</sub> Fe <sub>0.60</sub> Ni <sub>0.40</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>0.78</sub> □ <sub>0.22</sub> ·3.8H <sub>2</sub> O
40	Na <sub>1.31</sub> Fe <sub>0.59</sub> Ni <sub>0.41</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>0.77</sub> □ <sub>0.23</sub> ·3.4H <sub>2</sub> O
55	Na <sub>1.37</sub> Fe <sub>0.59</sub> Ni <sub>0.41</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>0.79</sub> □ <sub>0.21</sub> ·3.1H <sub>2</sub> O
60	Na <sub>1.43</sub> Fe <sub>0.57</sub> Ni <sub>0.43</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>0.81</sub> □ <sub>0.19</sub> ·2.9H <sub>2</sub> O
65	Na <sub>1.28</sub> Fe <sub>0.62</sub> Ni <sub>0.38</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>0.82</sub> □ <sub>0.18</sub> ·3.5H <sub>2</sub> O
70	Na <sub>1.24</sub> Fe <sub>0.63</sub> Ni <sub>0.37</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] <sub>0.82</sub> □ <sub>0.18</sub> ·3.1H <sub>2</sub> O

温度的变化，可以观察到所得 FeNiHCF 立方颗粒的尺寸发生改变，总体上呈现出随温度升高，立方颗粒尺寸先逐渐增大后迅速减小的规律，在 10 °C 时颗粒尺寸仅约为 200 nm，在 65 °C 时颗粒尺寸达到最大，约为 500 nm，继续升高到 70 °C 时，颗粒尺寸迅速减小到约 200 nm。这是由于反应温度发生改变时，FeNiHCF 的形核速率与生长速率发生改变导致的，在 10~65 °C 条件下，随着温度升高，生长速率的增长明显大于形核速率，产生的 FeNiHCF 立方颗粒随着温度的升高不断变大。在 65 °C 以上时，形核速率迅速增大，此时溶液中的离子快速形核，形核后没有得到充分的生长，所得的 FeNiHCF 立方颗粒尺寸迅速变小。FeNiHCF 立方颗粒尺寸的大小对其储钠性能具有一定的影响，当颗粒尺寸过小时，比表面积大，反应活性位点多，副反应会加剧，材料的循环稳定性明显下降。当颗粒尺寸过大时，比表面积小，Na<sup>+</sup>和电子在材料中的扩散路径长，立方颗粒内部的活性材料无法得到反应，导致材料的动力学性能差、比容量低。

### 2.2 样品的储钠性能

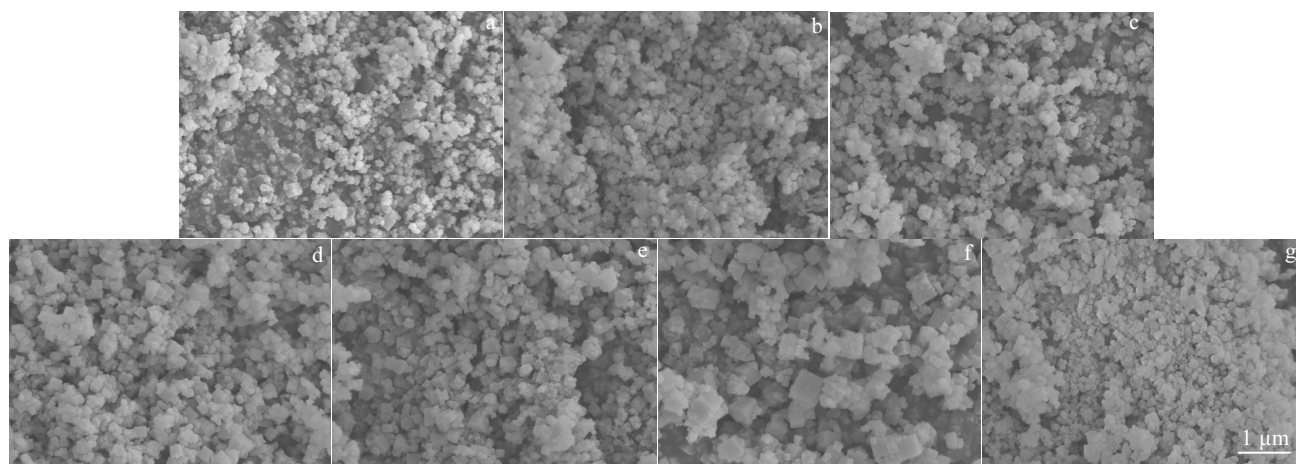


图 2 各样品的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of the samples prepared at different temperatures: (a) 10 °C, (b) 25 °C, (c) 40 °C, (d) 55 °C, (e) 60 °C, (f) 65 °C, and (g) 70 °C

图 3a 为 60 °C 反应温度下所得到的 FeNiHCF 样品在  $0.1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  扫描速度下, 在 2.0~4.0 V 电压范围内前 3 次循环的循环伏安 (CV) 曲线。从图中可以看出, 除了首次充电以外, 其他的曲线都能较好的重合, 说明该电极在循环过程中的电化学反应具有良好的可逆性, 电极具有较好的循环稳定性。CV 曲线中出现 2.75 V/2.88 V 和 3.28 V/3.57 V 两对氧化/还原峰分别对应与 N 相连的高自旋  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  的氧化还原和与 C 相连的低自旋  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  氧化还原反应, 第 2 次与第 3 次循环的 CV 曲线较好的重合说明充放电过程具有良好的可逆性。图 3b 给出了 10、60、65、70 °C 反应温度下所得到的 FeNiHCF 样品在  $0.1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  扫描速度下在 2.0~4.0 V 电压范围内第 2 次循环时的循环伏安 (CV) 曲线。从图中可以看出, 随着制备温度的改变, 充放电的氧化/还原峰位基本没有明显的改变, 但是峰的强

度有较为明显的变化, 与 SEM 照片相结合, 可以得出 FeNiHCF 的立方颗粒尺寸越小, 材料的 CV 曲线峰越尖锐, 这应该是由随着立方颗粒尺寸的增大, 比表面积变小, 处于立方颗粒内部的 FeNiHCF 发生反应需要更长的  $\text{Na}^+$  扩散距离, 导致材料的动力学性能下降。

图 4a 展现了各样品前 100 次的循环曲线图, 图 4b 为 60 °C 样品的充放电曲线, 图 4c 为各样品的首次充放电曲线, 所有测试电流密度均为  $100 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 。总体上呈现出随制备温度的升高材料的放电比容量先增大后减小的趋势, 这应该与不同反应温度下材料的初始钠含量和晶格完整度有关。在较低的温度下, 成核与生长速率缓慢, 前驱液中的  $\text{Fe}^{2+}$  被大量氧化成  $\text{Fe}^{3+}$  后形成沉淀, 由于电中性导致材料中的初始钠含量偏低, 晶格中嵌钠的位点有大量被水占据, 导致在放电过程中  $\text{Na}^+$  可嵌入位点减少引起放电比容量的下降。

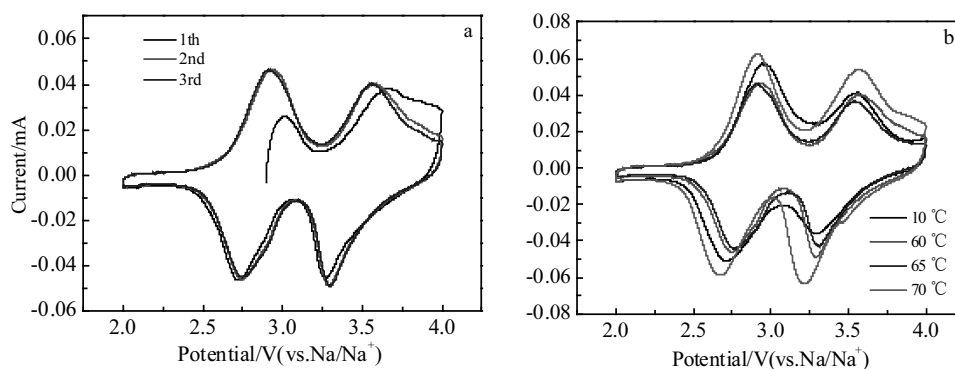


图 3 60 °C 制备样品的 3 次循环 CV 曲线及 4 种样品的第 2 次循环 CV 曲线

Fig.3 CV curves of FeNiHCF prepared at 60 °C (a) and 4 samples of the 2nd cycle (b)

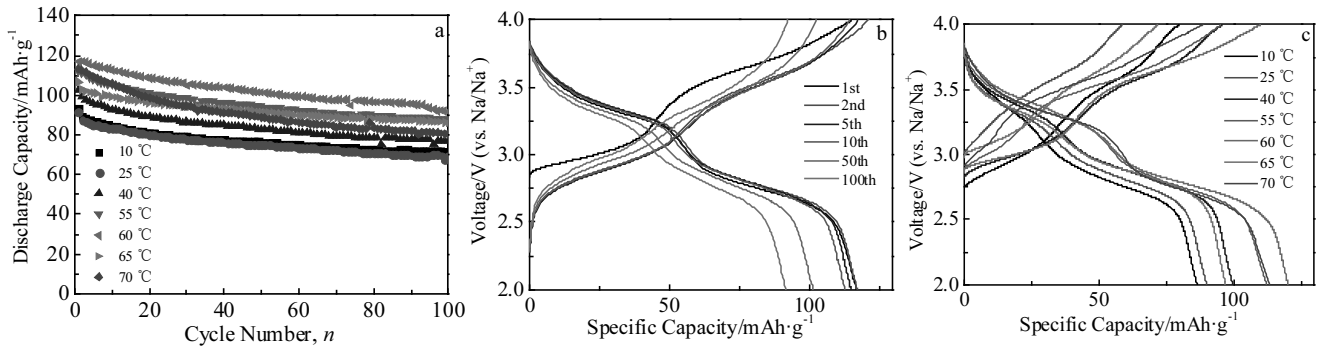


图 4 不同样品的循环性能、60 °C 制备样品的充放电曲线及不同样品的首次充放电曲线

Fig.4 Cycle performances of FeNiHCF prepared at different temperatures (a); galvanostatic discharge/charge curves of FeNiHCF prepared at 60 °C (b); initial galvanostatic discharge/charge curves of different samples (c)

升高温度，沉淀的生长速率与形核速率加快，参与形成沉淀的铁离子被氧化的比例减少，导致晶格中的初始钠含量不断升高，提升了材料的初始充电比容量，同时减少了晶格中的结构水含量，增加了 Na<sup>+</sup>的可嵌入位点，提升了材料的放电比容量。但是在升高温度的同时，沉淀结晶的晶格完整性也随着生长和成核速率的加快而下降，由于沉淀生成的过快，导致材料中的空位增多，Na<sup>+</sup>的初始含量和可嵌入位点减少，引起材料的初始充电比容量和放电比容量下降，大量的空位同时还会导致在循环过程中材料的晶格结构极易坍塌，引起循环性能的下降。在系列样品中，60 °C 得到的 FeNiHCF 具有最高的初始放电比容量，可以达到 116.9 mAh·g<sup>-1</sup>，经过 100 次循环后，放电比容量依然有 91.8 mAh·g<sup>-1</sup>，容量

保持率为 78.5%。其中需要特别指出的是 65 °C 样品表现出了不合规律的较低放电比容量（初始 106.7 mAh·g<sup>-1</sup>）和较好的容量保持率（100 次循环保持 80.3%），这与之之前对 SEM 照片的分析相符合，较大的颗粒尺寸使得 Na<sup>+</sup>扩散距离加长，材料没有完全参与充放电反应，使得比容量下降，循环稳定性上升。

图 5 为不同温度下制备的 FeNiHCF 在初始态，首次充电态和首次放电态的交流阻抗谱。从图中可知，随着制备温度的升高，材料的电荷转移电阻 (R<sub>ct</sub>) 总体上呈现出现增大后减小的趋势，在 40 °C 时样品具有最大的 R<sub>ct</sub>，70 °C 时样品的 R<sub>ct</sub> 最小。对于所有材料，在首次充电过程中 R<sub>ct</sub> 明显增大，在放电过程中 R<sub>ct</sub> 减小，完全放电时 R<sub>ct</sub> 略大于初始态。

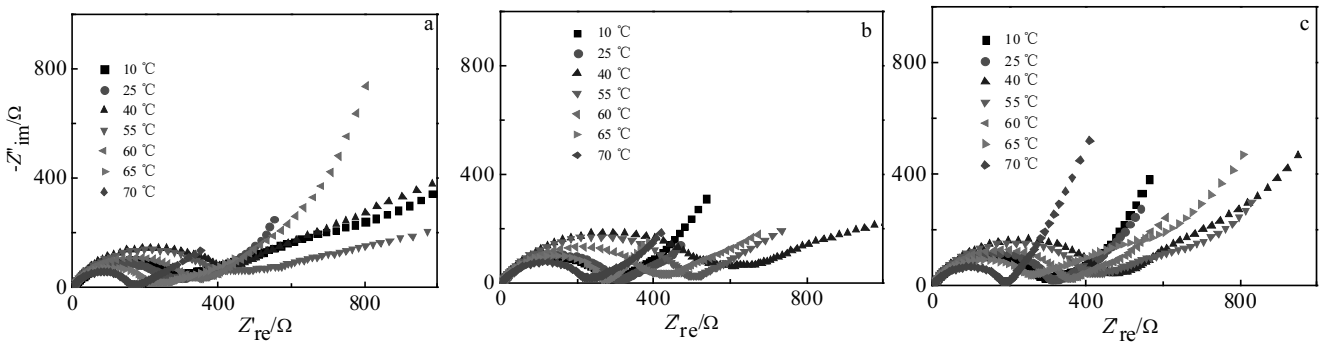


图 5 不同样品的交流阻抗谱

Fig.5 EIS of FeNiHCF prepared at different temperatures: (a) initial state, (b) charged, and (c) discharged

### 3 结 论

1) 调节共沉淀法的反应温度可以改变所得 FeNiHCF 的微观形貌和储钠性能。反应温度低于 65 °C 时，所得材料的晶粒尺寸随温度升高逐渐增大，高于 65 °C 后，材料的晶粒尺寸随温度升高迅速减小。

2) 60 °C 所得 FeNiHCF 的储钠性能最优，组装成的钠离子半电池在 2.0~4.0 V 工作电压范围内，100 mA·g<sup>-1</sup> 电流密度下，首次放电比容量达到 116.9 mAh·g<sup>-1</sup>，100 次循环后放电比容量仍有 91.8 mAh·g<sup>-1</sup>，容量保持率为 78.5%。

## 参考文献 References

- [1] Goodenough J B, Park K S. *Journal of the American Chemical Society*[J], 2013, 135: 1167
- [2] Chiang Y M. *Science*[J], 2010, 330: 1485
- [3] Han X B, Ouyang M G, Lu L G *et al. Journal of Power Sources*, 2014, 268: 658
- [4] Unger J, Hametner C, Jakubek S *et al. Journal of Power Sources*[J], 2014, 269: 883
- [5] Gratz E, Sa Q, Apelian D, Wang Y. *Journal of Power Sources*[J], 2014, 262: 255
- [6] Schaller J, Headley T, Prigent S *et al. Science of the Total Environment*[J], 2014, 493: 910
- [7] Ellis B L, Nazar L F. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*[J], 2012, 16: 168
- [8] Palomares V, Serras P, Villaluenga I *et al. Energy & Environmental Science*[J], 2012(5): 5884
- [9] Li Y, Lu Y, Zhao C *et al. Energy Storage Materials*[J], 2017, 7: 130
- [10] Hwang J Y, Myung S T, Sun Y K. *Chemical Society Reviews*[J], 2017, 46: 3529
- [11] Kim H, Kim H, Ding Z *et al. Advanced Energy Materials*[J], 2016, 6: 1 600 943
- [12] Barpanda P, Ye T, Avdeev M *et al. Journal of Materials Chemistry A*[J], 2013, 1(13): 4194
- [13] Kim H, Shakoor R A, Park C *et al. Advanced Functional Materials*[J], 2013, 23: 1147
- [14] Wang X, Liu G, Iwao T *et al. The Journal of Physical Chemistry C*[J], 2014, 118: 2970
- [15] Singh P, Shiva K, Celio H *et al. Energy & Environmental Science*[J], 2015(8): 3000
- [16] Yabuuchi N, Yoshida H, Komaba S. *Electrochemistry*[J], 2012, 80: 716
- [17] Wessells C D, Huggins R A, Cui Y. *Nature Communications* [J], 2011, 2: 550
- [18] Lu Y, Wang L, Cheng J *et al. Chemical Communications*[J], 2012, 48: 6544
- [19] Wu X, Deng W, Qian J *et al. Journal of Materials Chemistry A*[J], 2013, 1(35): 10 130
- [20] You Y, Wu X, Yin Y *et al. Energy & Environmental Science* [J], 2014(7): 1643
- [21] Yang D, Xu J, Liao X Z *et al. Chemical Communications*[J], 2015, 51: 8181
- [22] Song J, Wang L, Lu Y *et al. Journal of the American Chemical Society*[J], 2015, 137: 2658
- [23] Liu Y, Qiao Y, Zhang W *et al. Nano Energy*[J], 2015, 12: 386
- [24] Wu X, Wu C, Wei C *et al. ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2016, 8: 5393
- [25] Luo J, Sun S, Peng J *et al. ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2017, 9: 25317
- [26] Wang H, Wang L, Chen S *et al. Journal of Materials Chemistry A*[J], 2017, 5(7): 3569
- [27] Yu S, Li Y, Lu Y, Xu B *et al. Journal of Power Sources*[J], 2015, 275: 45

## Preparation and Sodium Storage Performance of Iron-Nickel Prussian Blue Electrode Material

Li Hui<sup>1</sup>, Liu Shuangyu<sup>1</sup>, Wang Xiao<sup>2</sup>, Xu Li<sup>1</sup>, Wang Bo<sup>1</sup>, Liu Haizhen<sup>1</sup>, Zhao Guangyao<sup>1</sup>, Sheng Peng<sup>1</sup>, Chen Xin<sup>1</sup>, Han Yu<sup>1</sup>, Jiang Yinzhu<sup>2</sup>

(1. State Key Laboratory of Advanced Transmission Technology, Global Energy Interconnection Research Institute Co. Ltd, Beijing 102211, China)

(2. Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

**Abstract:** FeNiHCF was prepared by co-precipitation method, and the influence of synthetic temperature on the sodium storage performance was studied. The microstructure and micromorphology of the as-prepared FeNiHCF were characterized by XRD and SEM. A sodium ion half cell was constructed with FeNiHCF as cathode and sodium as anode. The sodium storage performance of the prepared FeNiHCF was characterized by cyclic voltammetry and galvanostatic charge/discharge test. The results show that the change of synthetic temperature affects the micromorphology and sodium storage performance of the material. The initial sodium content, specific capacity and cycle stability of FeNiHCF prepared at 60 °C are the best. The FeNiHCF prepared at 60 °C is a very promising cathode material for sodium ion batteries.

**Key words:** inorganic nonmetallic materials; iron-nickel Prussian blue; co-precipitation; cathode materials; sodium storage performance

Corresponding author: Jiang Yinzhu, Ph. D., Professor, School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, P. R. China, E-mail: yzjiang@zju.edu.cn