

高质量水系钠离子电池正极 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ 的合成及其电化学性能

王武练^{1,2}, 张 军², 王秋实², 陈 亮², 刘兆平²

(1. 昆明理工大学 材料科学与工程学院, 昆明 650000; 2. 中国科学院 宁波材料技术与工程研究所, 动力锂电池工程实验室, 宁波 315201)

摘 要: 采用水热法合成高质量的 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ (HQ-FeHCF) 纳米材料, 并对材料进行 X 射线衍射(XRD), 扫描电子显微镜(SEM), 透射电子显微镜(TEM)和热重分析测试(TGA)等表征。结果表明: $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ 呈规则立方体, 颗粒大小约 500 nm, 属面心立方结构。 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ 在 $\text{NaClO}_4\text{-H}_2\text{O}$ -聚乙二醇电解液中 1C、2C、5C、10C、20C、30C 和 40C 的容量分别为 124、118、105、94、83、74 和 64 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 表现出优异的倍率性能; 以 5C 倍率循环 500 次, 容量保持率接近 100%, 表现出极佳的循环稳定性。以 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ 和磷酸钛钠分别为正负极的全电池工作电压高达 1.9 V, 能量密度可达 126 $\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$; 以 5C 倍率恒流充放电测试 140 次后全电池容量保持率为 92%, 且库伦效率始终接近 100%。

关 键 词: 水系钠离子电池; 正极材料; 立方结构; 能量密度

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

High-quality $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ Nanocubes: Synthesis and Electrochemical Performance as Cathode Material for Aqueous Sodium-ion Battery

WANG Wu-Lian^{1,2}, ZHANG Jun², WANG Qiu-Shi², CHEN Liang², LIU Zhao-Ping²

(1. College of Materials Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650000, China; 2. Advanced Li-ion Battery Engineering Lab, Ningbo Institute of Materials Technology and Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo 315201, China)

Abstract: High-quality $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ (HQ-FeHCF) nanocubes were synthesized by a simple hydrothermal method. Its structure, morphology and water content are characterized. $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ exhibits regular cubic shape with a uniform size of *ca.* 500 nm, which belongs to the face-centered cubic phase. $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ shows discharge capacities of 124, 118, 105, 94, 83, 74 and 64 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at 1C, 2C, 5C, 10C, 20C, 30C and 40C rate, respectively, in the aqueous ternary electrolyte of $\text{NaClO}_4\text{-H}_2\text{O}$ -Polyethylene glycol. Its capacity retention remains 100% after 500 charge/discharge cycles at the rate of 5C. The full battery with $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ as cathode and $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ as anode was fabricated, which delivers a specific energy density of 126 $\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ (based on the active electrode materials) with a voltage output of 1.9 V. Furthermore, 92% of its initial discharge capacity retains after 140 charge/discharge cycles at a rate of 5C, and its Coulomb efficiency is close to 100%.

Key words: aqueous sodium-ion battery; cathode material; cubic structure; energy density

收稿日期: 2019-02-22; 收到修改稿日期: 2019-04-08

基金项目: 中国青年创新促进会科学基金(2017341) Youth Innovation Promotion Association CAS (2017341)

作者简介: 王武练(1991-), 男, 硕士研究生. E-mail: wangwulian@nimte.ac.cn

通讯作者: 刘兆平, 教授. E-mail: liuzp@nimte.ac.cn

能源和环境是当今人类生存与社会发展所必须应对的两个重大问题。随着煤炭、石油等化石资源的枯竭和环境的日益恶化,发展太阳能、风能和水电等可再生能源已经成为全球性趋势。为了将其安全高效地整合到电网中,大规模储能设备应运而生^[1-2]。在各种储能技术中,电化学储能以其灵活便捷、能量转换效率高、成本低、设备维护简单等优点而被认为是最有发展前景的储能技术。锂离子电池具有比容量高、循环寿命长、工作电压高等特点,被广泛应用于便携式电子产品^[3-4],同时也被认为是电动汽车的最佳选择。尽管锂离子电池取得了巨大成功,但其使用的有机电解质毒性高,使用过程中存在易燃风险,并且地壳中锂资源有限、分布不均匀,成本较高。这些因素都限制了它在大规模储能方面的应用。因此,人们开始将注意力转移到水系电池,利用水系电解液代替有机电解液的电池体系,可进一步降低电池的生产成本、提高电池的安全性。水系电解液的离子电导率比有机电解液高 2 个数量级,因而水系电池通常具有更高的功率密度^[5-6]。目前已发展的水系电池有:水系锂离子电池^[7-10]、钠离子电池^[11-13]、镁离子电池^[14]、锌离子电池^[15-17]和 水系混合离子电池^[18-22]。这些水系电池在实际应用中安全无风险且价格低廉,在大规模储能方面具有广阔的发展前景。

在众多水系电池中,水系钠离子电池优势明显,相对于锂、镁、锌,钠的天然丰度更高且钠离子电池成本更低^[23-26],成为了众多学者的研究热点。 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3(\text{FeHCF})$ 作为水系钠离子电池正极材料,具有优异的电化学性能。一方面, FeHCF 带有的 $(\text{C}\equiv\text{N})^-$ 阴离子的开放性框架结构足够大,能保证离子的快速扩散^[27-29];另一方面,材料的合成方法经济简单,成功率高^[28,30-33]。然而,普鲁士蓝化合物也可能会出现 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 的空位缺陷,从而导致晶格畸变,引起电子和 Na^+ 离子的转移,进一步导致电化学性能的衰退^[31]。

本研究以 $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 作为单一铁源,通过简单的水热法合成出高质量的 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3(\text{HQ-FeHCF})$ 纳米材料。另外用传统的方法合成出低质量的 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3(\text{LQ-FeHCF})$ 纳米材料作为对比,研究 HQ-FeHCF 和 LQ-FeHCF 的结构形貌特征和电化学性能。最后,以 HQ-FeHCF 为正极, $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 为负极, $\text{NaClO}_4\text{-H}_2\text{O}$ -聚乙二醇(PEG)为电解液,组装成水系钠离子全电池。

1 实验方法

1.1 仪器与试剂

采用输力强电化学工作站(Solartron 1470E multi-channel potentiostats)进行恒流充放电测试和循环伏安测试。XRD 采用德国 Bruker D8 advance-X 射线衍射仪, $\text{Cu K}\alpha$ 靶,管电压为 40 kV,管电流为 40 mA,扫描速率为 $7(^{\circ})/\text{min}$, 2θ 角范围为 $10^{\circ}\sim 60^{\circ}$ 。使用日本日立 S-4800 扫描电子显微镜(SEM)观察样品的形貌和颗粒大小,发射电压为 20 kV。使用日本电子株式会社 JEM2100 型透射电子显微镜(TEM)来观察材料内部显微结构以及晶体缺陷,并分析材料元素成分。

实验所用的化学试剂:盐酸、聚乙烯吡咯烷酮 K-30、十水合亚铁氰化钠、六水合三氯化铁均为国药集团化学试剂有限公司生产,分析纯。

1.2 电极材料的制备

室温下,将 4 g 聚乙烯吡咯烷酮 K-30(PVP)和 0.126 g 十水合亚铁氰化钠加入到 50 mL pH=0.8 的盐酸水溶液中,搅拌 1 h,完全溶解后溶液呈黄色。然后将搅拌均匀的溶液放入 80°C 烘箱中保温 12 h。将降到室温的溶液进行离心分离得到沉淀并用去离子水洗涤,重复 4 次后,在 80°C 烘箱中干燥 8 h 即得到 HQ-FeHCF 样品。

将 2.7 g 六水合三氯化铁和 3.6 g 十水合亚铁氰化钠分别加入到 100 mL 去离子水中, 60°C 下搅拌至两种溶液完全溶解,然后将六水合三氯化铁盐溶液加入十水合亚铁氰化钠盐溶液中,生成大量深蓝色沉淀。 60°C 下保温 1 h 后,将溶液进行离心分离得到沉淀,并用去离子水洗涤,重复 4 次后,在 80°C 烘箱中干燥 8 h,即得到 LQ-FeHCF 样品。

1.3 材料的电化学测试

将所制得的电极材料按照 $m(\text{活性物质}):m(\text{乙炔黑}):m(\text{聚偏氟乙烯(PVDF)})=75:15:10$ 的比例进行混合,加入适量 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)搅拌 8 h,然后将搅拌均匀的浆料涂抹在直径约为 1.3 cm 的圆形钛网上,在 80°C 烘箱中烘干 12 h,然后用压片机在 10 MPa 的压力下压成薄片,制成工作电极。以铂丝为对电极,氯化银为参比电极,组装成三电极体系,测试了 HQ-FeHCF 的充放电平台、倍率性能和循环稳定性。以直径为 1.3 cm 的 HQ-FeHCF 极片为正极(活性物质载量 1.14 mg), $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 极片为负极(活性物质载量 2.73 mg),组成全电池进行恒流充放电性能测试,电池体系恒流充放电电压区间为 0~2 V。电极放电容量和电池能量密度只按照活性物质的质

量计算。电解液采用 $\text{NaClO}_4+\text{H}_2\text{O}+\text{Polyethylene glycol(PEG)}$ 体系。

2 结果与讨论

2.1 材料的结构表征

图 1(a)为 HQ-FeHCF 和 LQ-FeHCF 的 XRD 图谱,从图中可以看出, HQ-FeHCF 的所有衍射峰均与 JCPDS NO. 01-0239 卡片相符,说明所合成的 HQ-FeHCF 具有面心立方(fcc)结构,属于 $fm-3m$ 空间点群, $a=b=c=0.51\text{ nm}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ 。其中没有任何杂峰出现,说明所合成的 HQ-FeHCF 纯度高,其锐利的特征峰也说明通过添加 PVP 缓慢合成的 HQ-FeHCF 纳米材料结晶性优异,具有典型的 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ 晶体结构^[34]。通过快速沉淀所制得的 LQ-FeHCF 衍射峰不尖锐,表明其结晶性差。图 1(a)中右上角插图为 HQ-FeHCF 的晶胞结构示意图,它是由开放型三维框架组成, Fe_1 与六个氮原子相连接, Fe_2 被与氰化物配位的碳原子八面体包围。此开放框架结构中间留有大的间隙位点,为 Na^+ 的嵌入/脱出提供了足够大的空间^[31, 35]。为了确定所合成材料中结晶水的含量,对 HQ-FeHCF 和 LQ-FeHCF 进行了热重分析测试,在 N_2 气氛下,以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的加热速率测得的结果如图 1(b)所示。30~200 $^\circ\text{C}$ 阶段的失重,对应着结晶水的去除;200~400 $^\circ\text{C}$ 阶段的失重,

对应着 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 的分解。从图 1(b)中可看出 HQ-FeHCF 结晶水的含量为 13%, LQ-FeHCF 结晶水的含量为 18%。HQ-FeHCF 比 LQ-FeHCF 含有的结晶水更少,这也表明 HQ-FeHCF 比 LQ-FeHCF 的 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 空位缺陷更少^[36]。为进一步精确测试材料中 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 空位缺陷的含量,对 HQ-FeHCF 和 LQ-FeHCF 进行了 XRD 精修处理,如表 1、表 2 所示。在 HQ-FeHCF 中, Fe_2/Fe_1 原子比为 0.91,表明其存在 9%的 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 空位缺陷;在 LQ-FeHCF 中, Fe_2/Fe_1 原子比为 0.74,表明 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 空位缺陷含量为 26%。

图 2(a~b)为 HQ-FeHCF 在不同放大倍数下的 SEM 照片,可清晰看出 HQ-FeHCF 为边长约 500 nm 的正方体结构,正方体表面规则完整且样品颗粒分散良好、尺寸均匀、无严重堆积现象。图 2(c~d)为 LQ-FeHCF 在不同放大倍数下的 SEM 照片,可看出 LQ-FeHCF 呈不规则颗粒状。这是因为快速的沉淀过程使得 LQ-FeHCF 不具有完整规则的结构形貌,且存在大量无序的 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 空位缺陷和结晶水,也会导致 LQ-FeHCF 的电化学性能不佳。为进一步观察 HQ-FeHCF 和 LQ-FeHCF 的微观形貌,对材料进行了 TEM 表征。如图 3(a)所示,每个 HQ-FeHCF 纳米立方颗粒边缘光滑且形状完整,无明显缺陷,也说明所合成的 HQ-FeHCF 结晶性好,质量高。如图 3(b)所示, LQ-FeHCF 颗粒大小不一且无规则的结构特

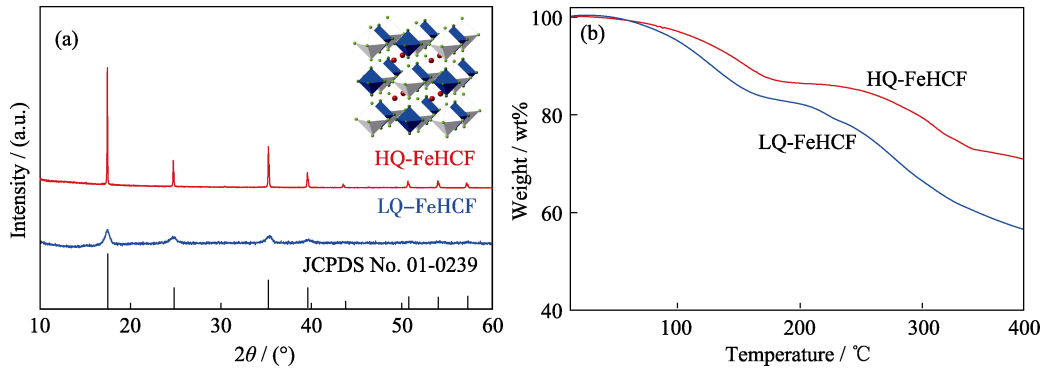


图 1 HQ-FeHCF 和 LQ-FeHCF 的(a)XRD 图谱和(b)TG 曲线, (a)中插图为 HQ-FeHCF 晶胞结构示意图
Fig. 1 (a) XRD patterns and (b)TG curves of HQ-FeHCF and LQ-FeHCF with inset in (a) showing crystal structure of HQ-FeHCF

表 1 HQ-FeHCF 的 XRD 精修数据
Table 1 Fractional coordinates of HQ-FeHCF determined from Rietveld method

Atom	Wyckoff position	x	y	z	Site occupancy
Fe_1	4a	0.0000	0	0	0.9790
Fe_2	4b	0.5000	0	0	0.8901
C	24e	0.2024	0	0	0.9771
N	24e	0.2988	0	0	0.9771

表 2 LQ-FeHCF 的 XRD 精修数据
Table 2 Fractional coordinates of LQ-FeHCF determined from Rietveld method

Atom	Wyckoff position	x	y	z	Site occupancy
Fe_1	4a	0.0000	0	0	0.8458
Fe_2	4b	0.5000	0	0	0.6262
C	24e	0.2260	0	0	0.8420
N	24e	0.3275	0	0	0.8420

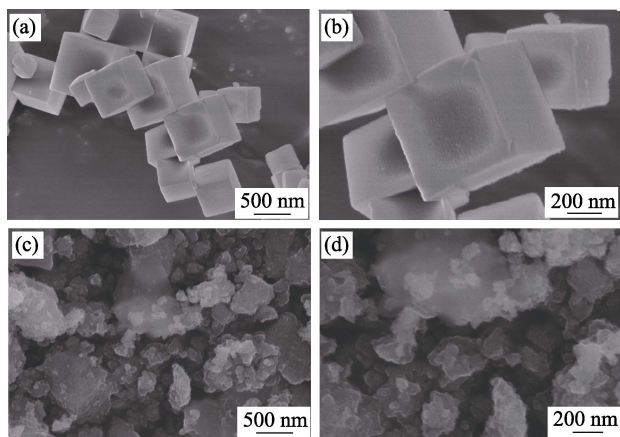


图 2 (a~b)HQ-FeHCF 和(c~d)LQ-FeHCF 的 SEM 照片
Fig. 2 SEM images of (a-b) HQ-FeHCF and (c-d) LQ-FeHCF

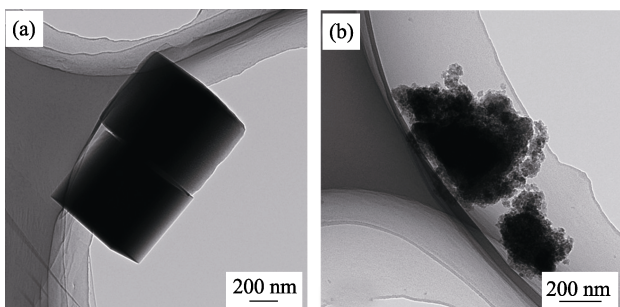


图 3 (a)HQ-FeHCF 和(b)LQ-FeHCF 的 TEM 照片
Fig. 3 TEM images of (a) HQ-FeHCF and (b) LQ-FeHCF

征,这与图 2 中 LQ-FeHCF 的 SEM 照片相吻合,表明 LQ-FeHCF 结晶性差、质量低、缺陷多。

2.2 电化学性能测试

首先,采用三电极体系测试了 HQ-FeHCF 和 LQ-FeHCF 在 Na-H₂O-PEG 电解液中的电化学性能。图 4(a)为 HQ-FeHCF 和 LQ-FeHCF 在 Na-H₂O-PEG 电解液中的循环伏安曲线,扫描速率为 1 mV·s⁻¹。从图中可以清晰地观察到 HQ-FeHCF 出现两对独立的氧化还原峰,表明发生了两次氧化还原反应,对应了两个 Na⁺的可逆嵌入/脱出^[37]。第一对氧化还原峰出现在 0.03 和 0.28 V,对应于与碳原子相连接的高自旋 Fe^{III}/Fe^{II}离子的还原和氧化,第二对氧化还原峰出现在 1.12 和 1.26 V,对应于与氮原子键合的低自旋 Fe^{III}/Fe^{II}离子的还原和氧化^[35, 38]。在相同扫速下,LQ-FeHCF 与 HQ-FeHCF 的 CV 曲线相类似。图 4(b)为 HQ-FeHCF 和 LQ-FeHCF 在 1C (1C=120 mA·g⁻¹)倍率下的恒流充放电曲线。从图中可明显看出, HQ-FeHCF 在充放电过程中各出现 2 个电压平台,表明 Na⁺的嵌入/脱出是分两步完成的,这与图 4(a)中出现的两对氧化还原峰相对应。LQ-FeHCF 显示出与 HQ-FeHCF 相类似的充放电曲线,但其放电容量明显小于 HQ-FeHCF。图 4(c)是 HQ-FeHCF 和 LQ-FeHCF 的倍率性能,从图中可看

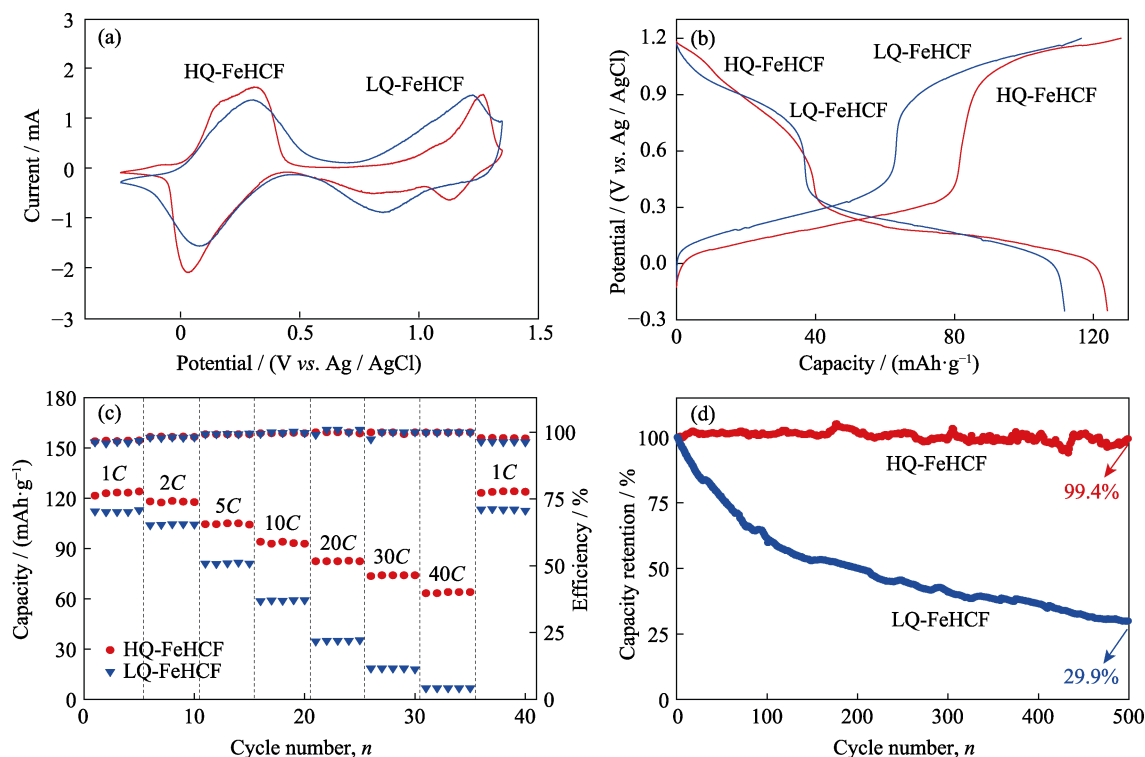


图 4 (a)HQ-FeHCF 和 LQ-FeHCF 在 Na-H₂O-PEG 电解液中以 1 mV·s⁻¹ 的扫速测得的循环伏安曲线; (b)HQ-FeHCF 和 LQ-FeHCF 在 1C 倍率下的充放电曲线; (c)HQ-FeHCF 和 LQ-FeHCF 的倍率性能; (d)HQ-FeHCF 和 LQ-FeHCF 的循环性能

Fig. 4 (a) Cyclic voltammogram (CV) curves of HQ-FeHCF and LQ-FeHCF at the sweep rate of 1 mV·s⁻¹ in the electrolyte of Na-H₂O-PEG; (b) Charge and discharge curves of HQ-FeHCF and LQ-FeHCF at 1C; (c) Rate performance of HQ-FeHCF and LQ-FeHCF; (d) Cycling performance of HQ-FeHCF and LQ-FeHCF

出 HQ-FeHCF 在 1C、2C、5C、10C、20C、30C 和 40C 倍率下的比容量分别为 124、118、105、94、83、74 和 63 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 值得注意的是, 当再次回到 1C 时, 容量又恢复到 124 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 显示了极佳的倍率性能。HQ-FeHCF 之所以有如此好的倍率性能, 有两个原因: 第一, 采用本文中的方法所合成出的 HQ-FeHCF 材料质量高、空位缺陷少, 从而确保了 Na^+ 的高效传输; 第二, 材料的大通道结构缩短了 Na^+ 的传输路径。此外, 通过添加 PVP 缓慢合成的 HQ-FeHCF 结构十分稳定, 大倍率下的充放电循环也没有使 HQ-FeHCF 的结构坍塌从而出现电化学性能下降。LQ-FeHCF 在 1C、2C、5C、10C、20C、30C 和 40C 倍率下的比容量分别为 112、104、81、59、35、18 和 7 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 整体倍率性能较之 HQ-FeHCF 要差, 特别是在大倍率下, 差距尤为明显, 这是因为 LQ-FeHCF 没有稳定的结构, 且其晶体内存在大量的 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 空位缺陷和结晶水, 阻碍了 Na^+ 的脱嵌从而导致 LQ-FeHCF 在大倍率下比容量极低。

循环稳定性是水系钠离子电池在实际应用中的一个重要参数。5C 倍率下 HQ-FeHCF 和 LQ-FeHCF 的循环性能如图 4(d) 所示。LQ-FeHCF 在第一个循环中的放电容量为 87 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 但是其容量随着循环次数的增加而快速下降, 100 个循环后, 其容量保持率为 61%, 500 个循环后, 其容量只有 26 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 对应的容量保持率为 29.9%。HQ-FeHCF 则显示出了极其优异的循环稳定性, 100 个循环后, HQ-FeHCF 的容量没有明显的下降, 维持着 100% 的容量保持率, 直到第 500 次循环, 容量保持率仍高达 99.4%。值得注意的是, HQ-FeHCF 的循环稳定性不仅远超 LQ-FeHCF, 甚至优于文献[30, 38]报道的有机系 FeHCF 阴极材料。

为进一步验证 HQ-FeHCF 在 $\text{Na-H}_2\text{O-PEG}$ 电解液中的稳定性, 分别将循环 100 圈和 500 圈后的极片进行 SEM 观察。如图 5 所示, 图 5(a~b) 为 HQ-FeHCF 在 $\text{Na-H}_2\text{O-PEG}$ 电解液中 5C 恒流充放电 100 次后的 SEM 照片, 从图中可清晰看出, 每个 HQ-FeHCF 纳米立方体颗粒都保持了高度完整性, 几乎没有任何结构的破坏, 颗粒表面无缺陷产生。图 5(c~d) 为 HQ-FeHCF 在 $\text{Na-H}_2\text{O-PEG}$ 电解液中 5C 恒流充放电 500 次后的 SEM 照片, 每个 HQ-FeHCF 纳米立方体颗粒同样保持高度完整, 无任何结构变形或坍塌。将循环 500 次后的极片进行 TG 测试, 如图 6 所示, HQ-FeHCF 结晶水的含量为 13%, 较循环前无明显变化; LQ-FeHCF 结晶水的含量为 20%, 较循环前增加了 2%。

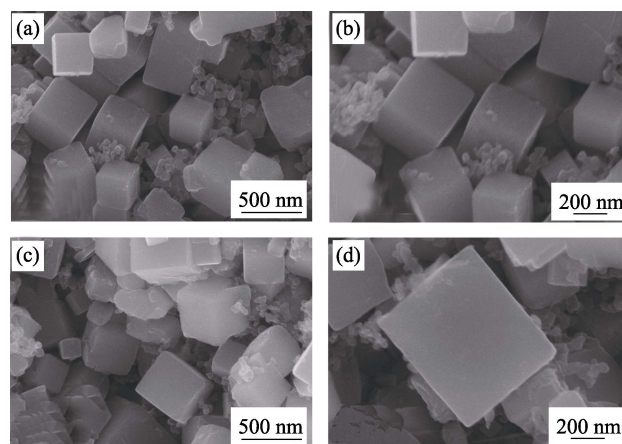


图 5 循环(a~b)100 次和(c~d)500 次后 HQ-FeHCF 的 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of HQ-FeHCF after (a-b)100 and (c-d) 500 cycles

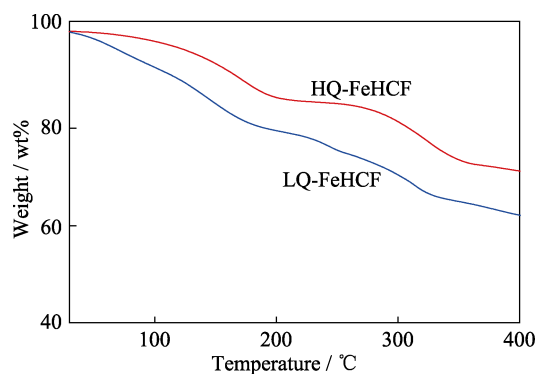


图 6 循环 500 次后 HQ-FeHCF 和 LQ-FeHCF 的 TG 曲线

Fig. 6 TG curves of HQ-FeHCF and LQ-FeHCF after 500 cycles

采用非原位 XRD 技术研究了 HQ-FeHCF 材料在电化学反应过程中的相变机制。图 7 是在不同充放电状态下材料的 XRD 图谱, a~e 为充电过程, f~i 为放电过程, 其中圆点处标记的为 Ti 的衍射峰。以虚线框中的一组衍射峰为例, 从图中可明显看出 a~e 过程中 XRD 衍射峰向 2θ 增大方向偏移, 由 24.3° 增大到 24.6° , 这是因为充电过程 Na^+ 从 HQ-FeHCF

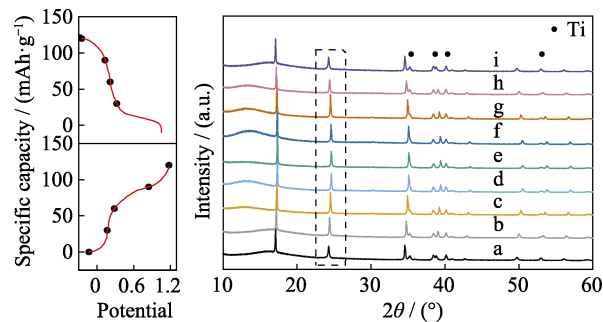


图 7 不同荷电状态下 HQ-FeHCF 的 XRD 图谱

Fig. 7 Ex situ XRD patterns of HQ-FeHCF material at various states of charge and discharge

中脱出从而引起晶格收缩。此过程中的晶胞体积变化约为 8.1%。f-i 过程中 XRD 衍射峰向 2θ 减小方向偏移, 又重新回到 24.3° , 这是因为在放电过程中 Na^+ 又重新嵌入 HQ-FeHCF 从而引起晶格膨胀。值得注意的是, a 和 i 衍射峰的位置高度重合, 表明 Na^+ 在 HQ-FeHCF 材料中的脱嵌是高度可逆的, 并且 Na^+ 的可逆脱嵌并不会破坏材料的晶体结构, 也说明 HQ-FeHCF 在 Na-H₂O-PEG 电解液中的稳定性高。

NASICON 型 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 具有适合钠离子扩散的开放型三维结构, 因此 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 既可以用作有机系钠离子电池电极材料, 也可以用作水系钠离子电池电极材料。通过先前的方法制得 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$, 采用循环伏安法(CV)和恒流充放电研究了其在 Na-H₂O-PEG 电解液中的电化学性质。图 8(a)显示了 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 在 $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫速下的 CV 曲线, 在 -0.64 和 -0.79 V (vs. Ag / AgCl) 处有一对尖锐的氧化还原峰, 对应着 Na^+ 的嵌入/脱出, 并伴随着 Ti^{3+} 和 Ti^{4+} 之间的可逆转换。 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 的电压分布如图 8(b) 所示, -0.69 V (vs. Ag/AgCl) 处平坦的放电平台表明 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 是良好的水系钠离子电池负极材料。

基于 HQ-FeHCF 和 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 良好的电化学

性能, 组装了以 HQ-FeHCF 为正极, $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 为负极, $\text{NaClO}_4\text{-H}_2\text{O-PEG}$ 为电解液的水系钠离子全电池。图 8(b)显示了正极、负极和全电池在 1C 倍率下的电压曲线, 从图中可看出全电池的工作电压高达 1.9 V 。高的工作电压有利于提高全电池的能量密度, 基于活性物质的质量计算所得到的全电池能量密度高达 $126 \text{ Wh} \cdot \text{kg}^{-1}$, 超越了多数之前所报道的以锰氧化物、磷酸盐以及普鲁士蓝为正极材料的水系钠离子全电池能量密度, 具体对比如表 3 所示。如图 8(c)所示, 在 1C、2C、5C、10C、20C 和 30C 的倍率下, 全电池的容量分别为 117、113、110、86、68 和 57 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 显示出优异的倍率性能。图 8(d)为 5C 倍率下全电池的循环性能。在前 70 次循环中, 全电池的容量略有增加, 库伦效率从第一圈的 96% 逐渐升高为接近 100% 的水平。随后的 70 次循环中, 容量开始缓慢下降, 直到第 140 圈, 全电池的容量保持率为 92%, 且库伦效率一直维持接近 100% 的水平。尽管全电池的截止充电电压高达 2 V , 远远超过了水的理论分解电压(1.23 V), 但还能维持高库伦效率, 显示了 Na-H₂O-PEG 电解液在水系钠离子电池中的优势。

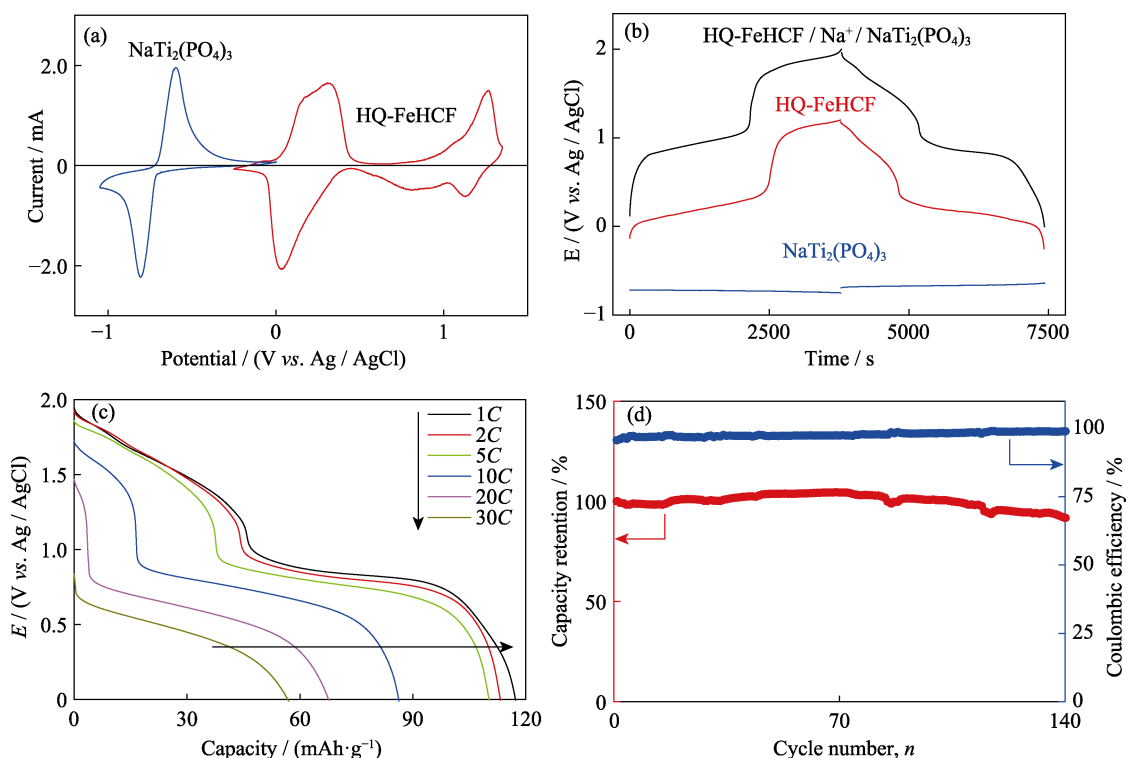


图 8 (a)HQ-FeHCF 和 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 在 Na-H₂O-PEG 电解液中以 $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫速测得的循环伏安曲线;

(b)1C 倍率下正极、负极和全电池的恒流充放电曲线;全电池的(c)倍率性能和(d)循环性能

Fig. 8 (a) Cyclic voltammogram (CV) curves of HQ-FeHCF and $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ at the sweep rate of $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ in the electrolyte of Na-H₂O-PEG; (b) Galvanostatic charge-discharge profiles at 1C for full cell, cathode, and anode in the electrolyte of Na-H₂O-PEG; (c) Rate performance and (d) cycling performance of full cell

表 3 不同水系钠离子全电池的能量密度对比
Table 3 Energy density of different aqueous sodium-ion batteries

Cathode	Anode	Energy density/ ($\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Ref.
$\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$	$\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$	33	[39]
$\text{Na}_2\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$	43	[13]
$\text{Na}_2\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$	48	[40]
NaMnO_2	$\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$	30	[12]
$\text{K}_{0.27}\text{MnO}_2$	$\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$	55	[41]
NaFePO_4	$\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$	61	[42]
$\text{Na}_2\text{VTi}(\text{PO}_4)_3$	$\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$	68	[43]
$\text{Na}_3\text{MnTi}(\text{PO}_4)_3$	$\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$	82	[44]
$\text{Na}_{0.66}\text{Mn}_{0.66}\text{Ti}_{0.34}\text{O}_2$	$\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$	76	[45]
$\text{Na}_2\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.6}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$	121	[46]
$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$	$\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$	126	This work

3 结论

本研究通过简单便捷的水热法, 成功合成出高质量、低缺陷的 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ 纳米材料。XRD 测试结果表明材料为面心立方(fcc)结构, 属于 $Fm-3m$ 空间点群。SEM 和 TEM 测试结果表明, 所合成出的 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ 结晶性优异, 材料呈典型的立方体结构, 边长约 500 nm, 材料表面光滑均匀且无严重堆积现象。相比用传统方法合成的低质量 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, 本文合成的 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ 有效减少了空位缺陷并且调节了材料中的结晶水, 从而使得材料具有优异的电化学性能: 1C 倍率下的比容量高达 $124 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 2C、5C、10C、20C、30C 和 40C 倍率下的比容量分别为 124、118、105、94、83、74 和 $64 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, 表现出优异的倍率性能; 以 5C 倍率循环 500 次, 容量保持率接近 100%, 表现出极佳的循环稳定性。以 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ 和磷酸钛钠分别为正负极的全电池的工作电压高达 1.9 V, 能量密度可达到 $126 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。在 5C 倍率下恒流充放电 140 次后全电池容量保持率为 92%, 且库伦效率接近 100%。以这种环保、便捷的方法合成的 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ 有望用作水系钠离子电池的正极材料。

参考文献:

- [1] CHEN L, SHAO H Z, ZHOU X F, *et al.* Water-mediated cation intercalation of open-framework indium hexacyanoferrate with high voltage and fast kinetics. *Nature Communications*, 2016, **7**: 11982.
- [2] ZHANG L Y, CHEN L, ZHOU X F, *et al.* Towards high-voltage aqueous metal-ion batteries beyond 1.5 V: the zinc/zinc hexacyanoferrate system. *Advanced Energy Materials*, 2015, **5**(2): 1400930.
- [3] ZU C X, LI H. Thermodynamic analysis on energy densities of batteries. *Energy & Environmental Science*, 2011, **4**(8): 2614–2624.
- [4] SUO L M, HU Y S, LI H, *et al.* A new class of solvent-in-salt electrolyte for high-energy rechargeable metallic lithium batteries. *Nature Communications*, 2013, **4**: 1481.
- [5] SUO L M, BORODIN O, GAO T, *et al.* "Water-in-salt" electrolyte enables high-voltage aqueous lithium-ion chemistries. *Science*, 2015, **350**(6263): 938–943.
- [6] YAN J, WANG J, LIU H, *et al.* Rechargeable hybrid aqueous batteries. *Journal of Power Sources*, 2012, **216**: 222–226.
- [7] WANG Y G, YI J, XIA Y Y. Recent progress in aqueous lithium-ion batteries. *Advanced Energy Materials*, 2012, **2**(7): 830–840.
- [8] LUO J Y, CUI W J, HE P, *et al.* Raising the cycling stability of aqueous lithium-ion batteries by eliminating oxygen in the electrolyte. *Nature Chemistry*, 2010, **2**(9): 760–765.
- [9] LUO J Y, XIA Y Y. Aqueous lithium-ion battery $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ with high power and energy densities as well as superior cycling stability. *Advanced Functional Materials*, 2007, **17**(18): 3877–3884.
- [10] WANG Y G, LOU J Y, WU W, *et al.* Hybrid aqueous energy storage cells using activated carbon and lithium-ion intercalated compounds III capacity fading mechanism of $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ at different pH electrolyte solutions. *Journal of the Electrochemical Society*, 2007, **154**(3): A228–A234.
- [11] KIM D J, JUNG Y H, BHARATHI K K, *et al.* An aqueous sodium ion hybrid battery incorporating an organic compound and a Prussian blue derivative. *Advanced Energy Materials*, 2014, **4**(12): 1400133.
- [12] HOU Z G, LI X N, LIANG J W, *et al.* An aqueous rechargeable sodium ion battery based on a $\text{NaMnO}_2\text{-NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ hybrid system for stationary energy storage. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, **3**(4): 1400–1404.
- [13] WU X Y, CAO Y L, AI X P, *et al.* A low-cost and environmentally benign aqueous rechargeable sodium-ion battery based on $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3\text{-Na}_2\text{NiFe}(\text{CN})_6$ intercalation chemistry. *Electrochemistry Communications*, 2013, **31**: 145–148.
- [14] SUN X Q, DUFFORT V, MEHDI B L, *et al.* Investigation of the mechanism of Mg insertion in birnessite in nonaqueous and aqueous rechargeable Mg-ion batteries. *Chemistry of Materials*, 2016, **28**(2): 534–542.
- [15] CHENG Y W, LUO L L, ZHONG L, *et al.* Highly reversible zinc-ion intercalation into chevrel phase Mo_6S_8 nanocubes and applications for advanced zinc-ion batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, **8**(22): 13673–13677.
- [16] TROCOLI R, LA MANTIA F. An aqueous zinc-ion battery based on copper hexacyanoferrate. *ChemSusChem*, 2015, **8**(3): 481–485.
- [17] XU C J, LI B H, DU H D, *et al.* Energetic zinc ion chemistry: the rechargeable zinc ion battery. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2012, **51**(4): 933–935.
- [18] WANG X W, WANG F X, WANG L Y, *et al.* An aqueous rechargeable $\text{Zn}/\text{Co}_3\text{O}_4$ battery with high energy density and good cycling behavior. *Advanced Materials*, 2016, **28**(24): 4904–4911.
- [19] LIU Z, PULLETIKURTHI G, ENDRES F. A prussian blue/zinc secondary battery with a bio-ionic liquid-water mixture as electrolyte. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, **8**(19): 12158–12164.
- [20] ZHAO J W, LI Y Q, PENG X, *et al.* High-voltage $\text{Zn}/\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$ aqueous rechargeable battery by virtue of "water-in-salt" electrolyte. *Electrochemistry Communications*, 2016, **69**: 6–10.
- [21] LU K, SONG B, ZHANG J T, *et al.* A rechargeable Na-Zn hybrid aqueous battery fabricated with nickel hexacyanoferrate and nanostructured zinc. *Journal of Power Sources*, 2016, **321**: 257–263.
- [22] HU P, WANG T S, ZHAO J W, *et al.* Ultrafast alkaline Ni/Zn bat-

- tery based on Ni-foam-supported Ni_3S_2 nanosheets. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, **7**(48): 26396–26399.
- [23] KE L L, DONG J, LIN B, *et al.* A $\text{NaV}_3(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ hierarchical nanofiber in high alignment: exploring a novel high-performance anode for aqueous rechargeable sodium batteries. *Nanoscale*, 2017, **9**(12): 4183–4190.
- [24] WU X Y, SUN M Y, GUO S M, *et al.* Vacancy-free prussian blue nanocrystals with high capacity and superior cyclability for aqueous sodium-ion batteries. *ChemNanoMat*, 2015, **1**(3): 188–193.
- [25] YUAN S, ZHU Y H, LI W, *et al.* Surfactant-free aqueous synthesis of pure single-crystalline SnSe nanosheet clusters as anode for high energy- and power-density sodium-ion batteries. *Advanced Materials*, 2017, **29**(4): 6.
- [26] JIANG P, SHAO H Z, CHEN L, *et al.* Ion-selective copper hexacyanoferrate with an open-framework structure enables high-voltage aqueous mixed-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, **5**(32): 16740–16747.
- [27] LU Y H, WANG L, CHENG J G, *et al.* Prussian blue: a new framework of electrode materials for sodium batteries. *Chemical Communications*, 2012, **48**(52): 6544–6546.
- [28] YOU Y, YU X Q, YIN Y X, *et al.* Sodium iron hexacyanoferrate with high Na content as a Na-rich cathode material for Na-ion batteries. *Nano Research*, 2015, **8**(1): 117–128.
- [29] WESSELLS C D, HUGGINS R A, CUI Y. Copper hexacyanoferrate battery electrodes with long cycle life and high power. *Nature Communications*, 2011, **2**: 550.
- [30] WANG L, LU Y H, LIU J, *et al.* A superior low-cost cathode for a Na-ion battery. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2013, **52**(7): 1964–1967.
- [31] YOU Y, WU X L, YIN Y X, *et al.* High-quality prussian blue crystals as superior cathode materials for room-temperature sodium-ion batteries. *Energy & Environmental Science*, 2014, **7**(5): 1643–1647.
- [32] YUE Y F, BINDER A J, GUO B K, *et al.* Mesoporous prussian blue analogues: template-free synthesis and sodium-ion battery applications. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2014, **53**(12): 3134–3137.
- [33] WESSELLS C D, PEDDADA S V, HUGGINS R A, *et al.* Nickel hexacyanoferrate nanoparticle electrodes for aqueous sodium and potassium ion batteries. *Nano Letters*, 2011, **11**(12): 5421–5425.
- [34] ZHANG L, WU H B, MADHAVI S, *et al.* Formation of Fe_2O_3 microboxes with hierarchical shell structures from metal-organic frameworks and their lithium storage properties. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, **134**(42): 17388–17391.
- [35] WU X Y, LUO Y, SUN M Y, *et al.* Low-defect prussian blue nanocubes as high capacity and long life cathodes for aqueous Na-ion batteries. *Nano Energy*, 2015, **13**: 117–123.
- [36] WU X Y, WU C H, WEI C X, *et al.* Highly crystallized $\text{Na}_2\text{CoFe}(\text{CN})_6$ with suppressed lattice defects as superior cathode material for sodium-ion batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, **8**(8): 5393–5399.
- [37] PADIGI P, THIEBES J, SWAN M, *et al.* Prussian green: a high rate capacity cathode for potassium ion batteries. *Electrochimica Acta*, 2015, **166**: 32–39.
- [38] YANG D Z, XU J, LIAO X Z, *et al.* Prussian blue without coordinated water as a superior cathode for sodium-ion batteries. *Chemical Communications*, 2015, **51**(38): 8181–8184.
- [39] LI Z, YOUNG D, XIANG K, *et al.* Towards high power high energy aqueous sodium-ion batteries: the $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3/\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ system. *Advanced Energy Materials*, 2013, **3**(3): 290–294.
- [40] WU X Y, SUN M Y, SHEN Y F, *et al.* Energetic aqueous rechargeable sodium-ion battery based on $\text{Na}_2\text{CuFe}(\text{CN})_6$ - $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ intercalation chemistry. *ChemSusChem*, 2014, **7**(2): 407–411.
- [41] LIU Y, QIAO Y, ZHANG W X, *et al.* High-performance aqueous sodium-ion batteries with $\text{K}_{0.27}\text{MnO}_2$ cathode and their sodium storage mechanism. *Nano Energy*, 2014, **5**: 97–104.
- [42] FERNANDEZ-ROPERO A J, SAUREL D, ACEBEDO B, *et al.* Electrochemical characterization of NaFePO_4 as positive electrode in aqueous sodium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 2015, **291**: 40–45.
- [43] WANG H B, ZHANG T R, CHEN C, *et al.* High-performance aqueous symmetric sodium-ion battery using NASICON-structured $\text{Na}_2\text{VTi}(\text{PO}_4)_3$. *Nano Research*, 2018, **11**(1): 490–498.
- [44] GAO H C, GOODENOUGH J B. An aqueous symmetric sodium-ion battery with NASICON-structured $\text{Na}_3\text{MnTi}(\text{PO}_4)_3$. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2016, **55**(41): 12768–12772.
- [45] WANG Y S, MU L Q, LIU J, *et al.* A novel high capacity positive electrode material with tunnel-type structure for aqueous sodium-ion batteries. *Advanced Energy Materials*, 2015, **5**(22): 8.
- [46] LI W F, ZHANG F, XIANG X D, *et al.* Electrochemical properties and redox mechanism of $\text{Na}_2\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.6}\text{Fe}(\text{CN})_6$ nanocrystallites as high-capacity cathode for aqueous sodium-ion batteries. *Journal of Physical Chemistry C*, 2017, **121**(50): 27805–27812.