

# 基于低含水量普鲁士蓝正极的准固态钠离子电池

王琨鹏<sup>1</sup>, 刘兆林<sup>2</sup>, 林存生<sup>2</sup>, 王治宇<sup>1,2</sup>

(1. 大连理工大学 化工学院, 精细化工国家重点实验室, 大连 116024; 2. 中节能万润股份有限公司 新材料开发分公司, 烟台 265503)

**摘要:** 与锂离子电池相比, 钠离子电池具有成本低、低温性能与安全性更佳等优势, 在成本与可靠性敏感的应用领域备受瞩目。高容量、低成本的普鲁士蓝类材料(PBAs)是极具前景的钠离子电池正极材料, 但结构中存在的结晶水导致电池性能快速衰减, 是限制其应用的瓶颈。本研究提出了一种简便易行的热处理策略, 以高效脱除 PBAs 正极材料中的结晶水, 340 次循环后的容量保持率由 73%提升到 88%。利用原位技术揭示了 PBAs 正极在充放电过程中, 其晶体结构由三方向立方发生不可逆转变是造成首次库仑效率损失的机制, 并针对性地提出在正极中添加  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  钠补偿剂可以解决这一问题。在此基础上, 采用高离子电导率、高电化学稳定性的聚乙二醇二丙烯酸酯(PEGDA)准固态电解质, 匹配添加  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  钠补偿剂的低含水量 PBAs 正极与硬碳(HC)负极, 构建了高性能准固态钠离子电池。此类电池在  $20\sim 500\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  电流密度下的比容量为  $58\sim 105\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ , 并可稳定循环超过 200 次。研究表明高效脱除结晶水, 可以显著提高 PBAs 正极的稳定性与比容量。

**关键词:** 钠离子电池; 准固态电池; 普鲁士蓝正极; 原位分析

中图分类号: TQ152 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2024)09-1005-08

## Development of Quasi-solid-state Na-ion Battery Based on Water-minimal Prussian Blue Cathode

WANG Kunpeng<sup>1</sup>, LIU Zhaolin<sup>2</sup>, LIN Cunsheng<sup>2</sup>, WANG Zhiyu<sup>1,2</sup>

(1. State Key Lab of Fine Chemicals, School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China; 2. Branch of New Material Development, Valiant Co., Ltd., Yantai 265503, China)

**Abstract:** In comparison to Li-ion batteries, Na-ion batteries offer the benefits of low cost, good low-temperature performance, and safety, attracting great attention in the cost- and reliability-sensitive applications. With high capacity and low cost, Prussian blue-like materials (PBAs) stand as promising cathode materials for Na-ion batteries. However, the presence of crystalline water within their structure induces fast performance decay of the battery, serving as a critical bottleneck limiting their application. This work reports a facile thermal treatment strategy to effectively remove crystalline water from PBAs cathode materials, improving capacity retention from 73% to 88% after 340 cycles. The *in-situ* analysis uncovers that the initial loss of Coulombic efficiency of PBAs cathode is a result of its irreversible

收稿日期: 2024-02-04; 收到修改稿日期: 2024-04-02; 网络出版日期: 2024-04-19

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFB4101600, 2022YFB4101605); 国家自然科学基金(52372175); 大连市科技创新基金(2023JJ12GX020); 中央高校基本科研业务费(DUT22LAB125)  
National Key R&D Program of China (2022YFB4101600, 2022YFB4101605); National Natural Science Foundation of China (52372175); Innovation and Technology Fund of Dalian (2023JJ12GX020); Fundamental Research Funds for the Central Universities (DUT22LAB125)

作者简介: 王琨鹏(2000–), 男, 硕士研究生. E-mail: kpwang@mail.dlut.edu.cn

WANG Kunpeng (2000–), male, Master candidate. E-mail: kpwang@mail.dlut.edu.cn

通信作者: 王治宇, 教授. E-mail: zywang@dlut.edu.cn

WANG Zhiyu, professor. E-mail: zywang@dlut.edu.cn

transformation from a trigonal form to cubic phase during the charging and discharging process. This issue can be addressed by introducing of  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  to compensate the irreversible Na loss in the cathode. On this basis, a high-performance quasi-solid-state Na-ion battery is built by pairing a low-water-content PBAs cathode with  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  additive and a hard carbon (HC) anode within a poly(ethylene glycol) diacrylate (PEGDA)-based quasi-solid-state electrolyte with high ionic conductivity and electrochemical stability. This battery exhibits the specific capacities ranging from 58 to  $105 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  at current densities from 20 to  $500 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ , capable of sustaining stable cycling for over 200 cycles. This study underscores the significant improvement in stability and capacity of PBAs cathode materials by the efficient removal of crystalline water in them.

**Key words:** Na-ion battery; quasi-solid-state battery; Prussian blue cathode; *in-situ* analysis

发展高性能电池技术是我国能源结构转型升级, 推动低碳清洁经济, 实现“碳中和、碳达峰”目标的重大战略需求。锂离子电池是当前应用最广泛的高效电池体系之一, 但锂元素在地壳中的丰度仅为 0.0065%, 我国锂资源储量仅占全球 7%, 近七成的碳酸锂依赖进口, 未来难以满足储能与动力电池领域的巨大需求。钠元素在地壳中的丰度比锂高 400 倍以上, 我国钠储量约占全球储量的 22%, 从原料成本来看, 钠离子电池成本较锂离子电池可降低 30%~40%。此外, 与锂离子电池相比, 钠离子电池的低温性能更好, 工作温度范围更广, 安全性更高。这些得天独厚的优势使其在成本敏感、安全性要求高的储能应用方面备受关注<sup>[1]</sup>。

在“双碳”目标的推动下, 2020 年中国对储能与动力电池的需求已达 158.5 GWh, 2025 年预计世界对电池的需求将进入 TWh 时代。随着电池技术进步, 电池的能量密度飞速提升, 对电池安全性的要求也日益凸显。传统锂/钠离子电池使用易泄漏的液态有机电解液, 其降低了电池的可靠性<sup>[2-3]</sup>。使用高热电稳定性、高机械强度、无泄漏风险的固态电池是解决可靠性问题的可行方向<sup>[4-5]</sup>, 但其存在固态电解质密度高、离子电导率低、与电极“固-固”界面接触差等问题<sup>[6]</sup>。介于液态与固态之间的准固态电解质的稳定性与安全性比液态电解质更好, 在离子电导率、柔韧性及界面兼容性等方面则优于固态电解质<sup>[7-9]</sup>。这些优势, 使基于其构建的准固态电池成为先进电池技术领域可行性更高的焦点方向之一。

普鲁士蓝类化合物(PBAs)是目前备受关注的钠离子电池正极材料, 开放型的骨架结构以及丰富的储钠位点使其具有高理论比容量( $170 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ )和较好的离子传输性能<sup>[10-11]</sup>。在固态电池中, PBAs 不仅可以作为正极材料, 还可以作为固体电解质<sup>[12-13]</sup>。然而, PBAs 一般通过溶液沉淀法制备, 此过程会在其结

构中形成  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  空位缺陷与大量结晶水, 阻碍  $\text{Na}^+$  嵌入 PBAs 晶格, 限制其储钠容量。此外, PBAs 中的结晶水在电池反应过程中会逐渐释入电解液, 导致电池性能快速衰减、副反应、胀气等问题<sup>[11,14]</sup>。这些问题都限制了 PBAs 在固态电池中的应用, 也使其难与大部分水敏感的无机固态电解质匹配使用。通过热处理<sup>[15]</sup>、慢速共沉淀<sup>[16]</sup>、抑制  $\text{Fe}^{2+}$  氧化<sup>[17]</sup>、化学刻蚀<sup>[18]</sup>、元素掺杂<sup>[19-20]</sup>等策略可以有效抑制 PBAs 中空位缺陷和结晶水的形成, 但相关技术过程复杂, 难以精细控制, 获得的 PBAs 正极的性能也有待提升。针对以上问题, 本研究提出一种简易高效的热处理方法以降低 PBAs 中结晶水的含量, 提升其储钠稳定性。通过原位聚合技术, 发展了高离子电导率、高电化学稳定性的聚乙二醇二丙烯酸酯(PEGDA)基准固态电解质。在此基础上, 将低含水量 PBAs 正极与硬碳(HC)负极在 PEGDA 基准固态电解质中匹配, 并通过在正极中添加  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  作为自牺牲式钠补偿剂, 构建了高性能的准固态钠离子电池, 利用原位分析技术揭示了 PBAs 正极与 HC 负极的动态储钠机制。

## 1 实验方法

### 1.1 低含水量 PBAs 正极的制备

将 116 mmol 柠檬酸钠与 24 mmol  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  溶于 400 mL 脱氧去离子水中。将 116 mmol 柠檬酸钠与 26 mmol  $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  溶于 400 mL 脱氧去离子水中。将含有  $\text{FeSO}_4$  的溶液缓慢加入含有  $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$  的溶液中, 恒温搅拌反应 6 h 后使用乙醇与脱氧去离子水离心洗涤产物 3 次, 并在  $120^\circ\text{C}$  真空中干燥 24 h, 得到结晶水含量较高的 PBAs(Hw-PBAs)。将其置于氩气保护的管式炉中, 在  $270^\circ\text{C}$  焙烧 2 h 后获得低含水量 PBAs(Lw-PBAs), 升温速率为  $0.5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

## 1.2 样品表征

使用场发射扫描电子显微镜(SU8220, Field-emission scanning electron microscope, FESEM)分析样品形貌结构;使用 X 射线光电子能谱仪(Thermo ESCALAB 250, X-ray photoelectron spectrometer, XPS)、电感耦合等离子体发射光谱仪(Optima 2000DV, PerkinElmer, Inductively coupled plasma optical emission spectrometer, ICP-OES)分析样品化学组成。使用粉末 X 射线衍射仪(Bruker D8 Advance, X-ray diffractometer, XRD,  $\text{Cu K}\alpha$ )与激光拉曼光谱(中科凯利, Raman spectrometer)进行电池原位分析。使用热重分析仪(Mettler Toledo 8510e, Thermogravimetric analyzer, TGA)在氩气气氛中分析样品结晶水含量,升温速率为  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

## 1.3 电池组装与电化学性能测试

### 1.3.1 液态钠离子半电池组装

组装 CR2016 纽扣电池进行测试。将普鲁士蓝正极材料(Hw-PBAs 或 Lw-PBAs)、科琴黑(KB)和聚偏二氟乙烯(PVDF)黏结剂按 8:1:1 的质量比均匀混合,加入 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)作为溶剂和分散剂,将所得浆料均匀涂布在涂碳铝箔上作为正极,活性物质载量为  $3\sim 4\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。使用金属钠片作为对电极及参比电极。电解液为  $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NaClO}_4$  与质量分数 5.0%氟代碳酸乙烯酯(FEC)的 DMC/EC 溶液(DMC:碳酸二甲酯,EC:碳酸乙烯酯,体积比 1:1)。在充满氩气的手套箱(水含量 $<10^{-7}$ ,氧含量 $<10^{-7}$ ,体积比)中组装电池。

### 1.3.2 液态钠离子全电池组装

使用上述方法制备正极,HC(中科海钠)作为负极,正负极 N/P 比控制在 1.1~1.2。使用上述电解液,在充满氩气的手套箱(水含量 $<10^{-7}$ ,氧含量 $<10^{-7}$ )中组装电池。

### 1.3.3 准固态电解质的制备

将 PEGDA 与上述液态电解液混合,二者质量比为 7:93。加入质量分数 5.0%的偶氮二异丁腈(AIBN)作为聚合引发剂,形成准固态电解质的前驱体溶液。此溶液在  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  加热 10 h 后可形成准固态电解质。

### 1.3.4 准固态钠离子全电池组装

将正极材料、 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  补钠剂、KB 导电剂和 PVDF 黏结剂按 6.4:1.6:1.0:1.0 的质量比均匀混合,加入 NMP 作为溶剂和分散剂,将所得浆料均匀涂布在涂碳铝箔上作为正极,活性物质载量为  $3\sim 4\text{ mg}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。使用 HC 作为负极,正负极 N/P 比控制在 1.1~1.2。在电池中加入准固态电解质的前驱体溶

液,将电池封装后,在  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  加热 10 h,得到准固态电池。在充满氩气的手套箱(水含量 $<10^{-7}$ ,氧含量 $<10^{-7}$ )中组装电池。

### 1.3.5 电池性能测试

使用 IVIUM Vertex.C.EIS 电化学工作站,通过电化学阻抗谱(Electrochemical impedance spectroscopy, EIS)测试准固态电解质的离子电导率,测试频率范围为 1 Hz~1000 kHz,扰动电压振幅为 5.0 mV。通过线性扫描伏安法(Linear sweep voltammetry, LSV)测试准固态电解质的电化学稳定窗口,扫速为  $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。使用 Land CT2001A 电池测试仪,通过恒流充放电方法研究材料及电池性能,半电池电压窗口为 2.0~3.8 V(vs.  $\text{Na}/\text{Na}^+$ ),全电池电压窗口为 1.5~3.8 V,电流密度为  $10\sim 500\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 。测试循环稳定性时,首先将电池在  $50\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  电流密度下循环 5 次,然后在不同电流密度下进行循环稳定性测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 形貌结构与组成分析

图 1(a)中 Hw-PBAs 的 TGA 曲线存在两个急剧失重的区域:1)室温~ $270\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,2) $440\sim 580\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。前一区域中,室温至  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  的失重(质量分数 3.1%)由吸附水的脱除引起; $120\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$  的失重(质量分数 6.10%)由 PBAs 框架结构中间隙水的脱除引起; $200\sim 270\text{ }^{\circ}\text{C}$  的失重(质量分数 6.89%)则对应于 PBAs 中结晶水的脱除过程。因此,选择  $270\text{ }^{\circ}\text{C}$  热处理以脱除 Hw-PBAs 中的水分。在此温度下热处理后,所获的 Lw-PBAs 在室温~ $270\text{ }^{\circ}\text{C}$  仅失重约 1.18%,比 Hw-PBAs 降低了 92.67%;在  $200\sim 270\text{ }^{\circ}\text{C}$  失重约 0.74%,比 Hw-PBAs 降低了 89.26%。以上结果表明热处理可高效脱除 PBAs 中不同类型的水分,获得的低含水量 PBAs 具有良好的热稳定性。

图 1(b)为 Hw-PBAs 和 Lw-PBAs 的 XRD 谱图。Hw-PBAs 位于  $2\theta=17.0^{\circ}$ 、 $24.0^{\circ}$ 、 $34.4^{\circ}$  的衍射峰分别对应于(012)、(220)和(024)晶面。在热处理后,(024)晶面对应的衍射峰消失,表明结晶水被成功除去,(012)和(220)晶面对应的衍射峰位置向高角度移动,表明去除结晶水后晶胞体积减小。此外,在  $2\theta=27.1^{\circ}$ 、 $30.7^{\circ}$ 、 $36.9^{\circ}$  处出现新的衍射峰,表明热处理后形成了三方晶系结构。SEM 分析(图 1(c~e))表明 Hw-PBAs 和 Lw-PBAs 具有类似的立方体形貌,平均尺寸在  $2\sim 3\text{ }\mu\text{m}$ 。热处理后获得的 Lw-PBAs 颗粒表面略显粗糙(图 1(f)),但得益于较低的热处理温度,并未发生明显的熔聚和团聚。通过 ICP-OES

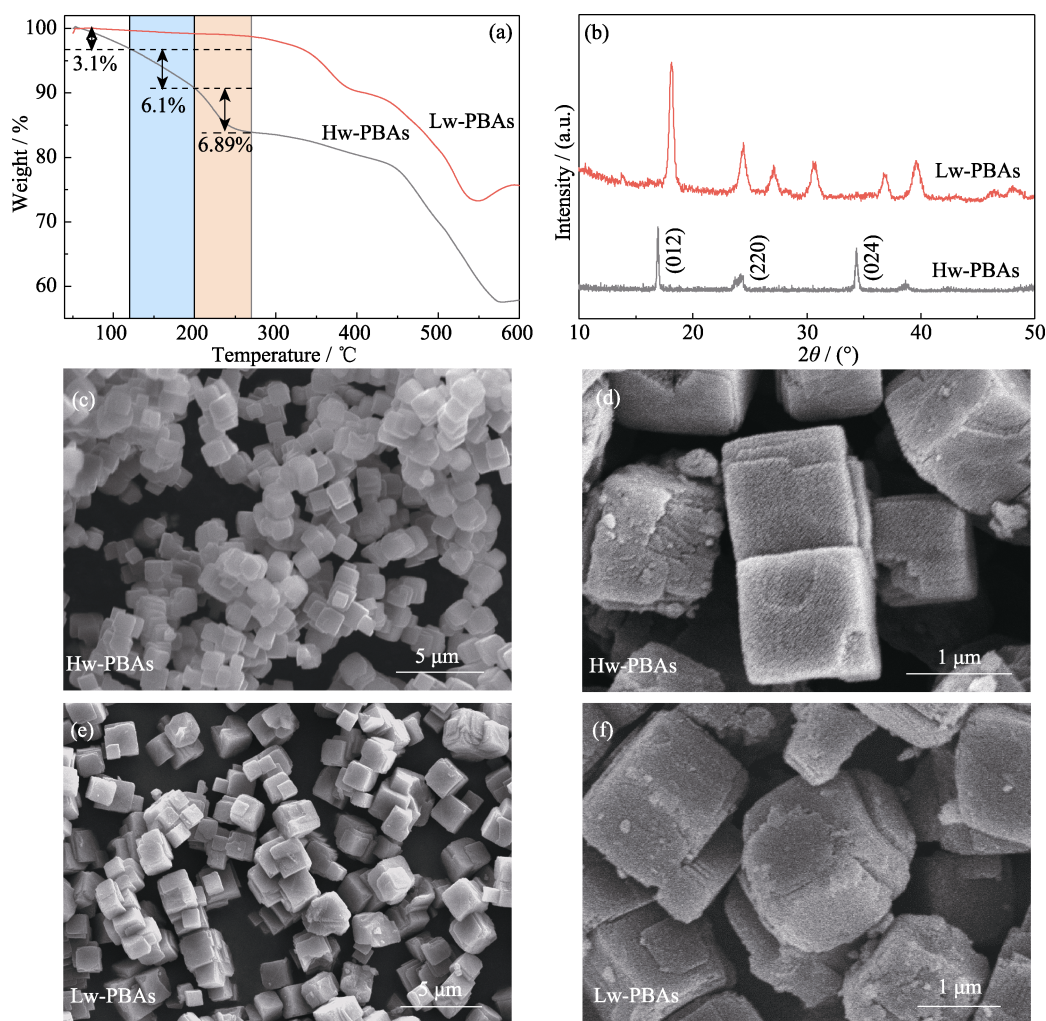


图 1 PBAs 正极的热重与形貌结构分析

Fig. 1 TGA, morphology and structure analyses of PBAs cathode

(a) TGA curves and (b) XRD patterns of Hw-PBAs and Lw-PBAs; (c-f) SEM images of (c, d) Hw-PBAs and (e, f) Lw-PBAs

分析金属元素含量、TGA 测量水含量, 估算 Lw-PBAs 的组成为  $\text{Na}_{1.91}\text{Fe} \cdot [\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3.2\text{H}_2\text{O}$ 。

为进一步探究 Hw-PBAs 和 Lw-PBAs 的化学组成与结构, 对其进行 XPS 分析。在 Hw-PBAs 的高分辨率 Fe2p XPS 谱图中, 位于结合能 708.6 和 721.4 eV 处的两个特征峰分别对应于  $\text{Fe}^{(\text{II})}$  和  $\text{Fe}^{(\text{III})}$  (图 2(a))。Lw-PBAs 中同样存在  $\text{Fe}^{(\text{II})}$  和  $\text{Fe}^{(\text{III})}$ , 但  $\text{Fe}^{(\text{III})}$  的比例大幅增加 (图 2(b))。这是由于在热处理过程中,  $[\text{NaH}_2\text{O}]^+$  从 PBAs 结构中脱除, 为维持价态平衡, Lw-PBAs 中  $\text{Fe}^{(\text{II})}$  发生部分氧化。在 Hw-PBAs 的高分辨率 O1s XPS 谱图中, 位于结合能 536.0、533.7、531.9 和 529.7 eV 处的特征峰分别对应于间隙水、配位水、表面羟基和 PBAs 晶格中的氧物种 (图 2(c))。热处理后, 配位水对应的特征峰消失, 表明这一过程可以高效脱除 Lw-PBAs 中的配位水 (图 2(d))。在此过程中, PBAs 表面的 Fe 与羟基反应形成铁氧化物, 造成结合能 530.0 eV 处的 Fe-O 特征峰大幅度增强。

## 2.2 电化学性能

图 3(a) 是以 Hw-PBAs 和 Lw-PBAs 为正极的钠离子半电池在  $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  电流密度下的恒电流充放电循环曲线, 电压窗口为 2.0~3.8 V (vs.  $\text{Na}/\text{Na}^+$ )。Lw-PBAs 正极充放电循环 340 次后, 仍可保持  $91 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  的高比容量, 容量保持率为 88%, 平均单次充放电容量损失率仅为 0.035%, 表现出优异的循环稳定性。在相同充放电条件下, 未脱除结晶水的 Hw-PBAs 正极容量保持率仅为 73%, 显示出脱除结晶水对提高 PBAs 正极循环稳定性的重要作用。图 3(b) 是 Lw-PBAs 正极在  $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  电流密度下的恒电流充放电曲线, 表现出典型的双电压平台特征: (1) 3.2 V 左右的电压平台对应低自旋  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  (与 C 配位) 的氧化还原过程; (2) 2.9 V 左右的电压平台对应高自旋  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  (与 N 配位) 的氧化还原过程。在 3.2 V 左右出现电压平台, 表明脱除结晶水有利于强化 PBAs 中低自旋  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  的氧化还原反应, 这有助于提升其储钠比容量。在随后的循

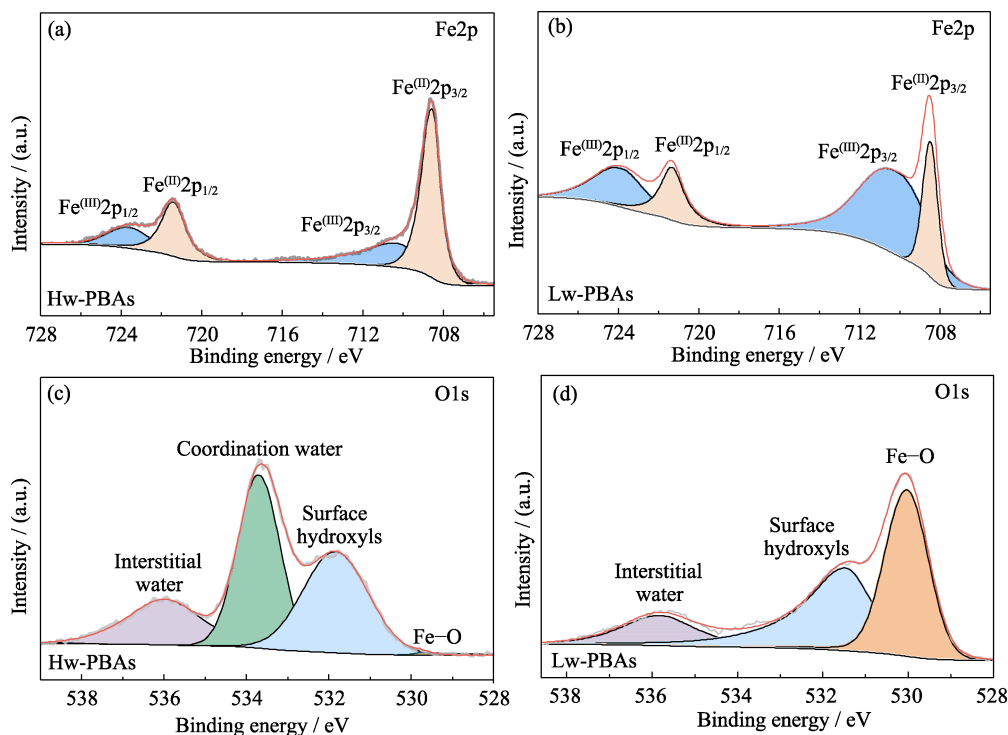


图2 PBAs 正极的化学组成分析

Fig. 2 Chemical composition of PBAs cathode

(a, b) Fe2p XPS spectra of (a) Hw-PBAs and (b) Lw-PBAs; (c, d) O1s XPS spectra of (c) Hw-PBAs and (d) Lw-PBAs

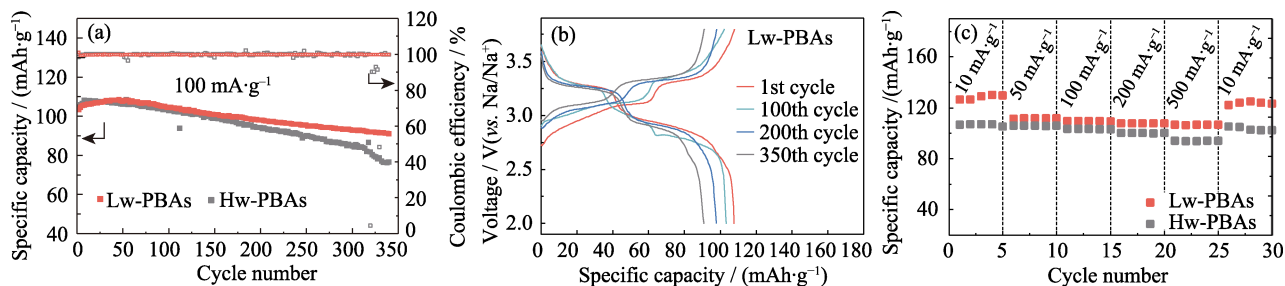


图3 PBAs 正极在钠离子半电池中的电化学性能

Fig. 3 Electrochemical performance of PBAs cathode in Na-ion half cell

(a) Cycling performance of Lw-PBAs and Hw-PBAs cathodes at a current density of  $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ ;(b) Charge-discharge curves of Lw-PBAs cathode at  $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ ;(c) Rate capability of Lw-PBAs and Hw-PBAs cathodes at various current densities from  $10 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  to  $500 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ ;The voltage window is  $2.0\text{--}3.8 \text{ V}$  (vs.  $\text{Na}/\text{Na}^+$ ) for all half-cell tests; Colorful figures are available on website

环过程中, Lw-PBAs 正极的充放电曲线基本保持一致, 表现出良好的结构稳定性。在  $10$ 、 $50$ 、 $100$ 、 $200$  和  $500 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  电流密度下, Lw-PBAs 正极可保持  $126$ 、 $112$ 、 $110$ 、 $108$  和  $107 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  的高可逆比容量(图 3(c))。特别是在  $500 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  大电流密度下, Lw-PBAs 正极具有优异的容量保持率, 比容量比 Hw-PBAs 提升约  $13.4\%$ 。当电流密度回降至  $10 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  后, Lw-PBAs 正极的比容量可恢复到  $125 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 接近初始比容量, 表明其在快速储钠过程中可以维持优异的结构稳定性。

### 2.3 储钠机制原位分析

将 Lw-PBAs 正极与 HC 负极匹配, 使用  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaClO}_4$  与质量分数  $5.0\%$  FEC 的 DMC/EC

溶液为液态电解液(LE), 组装全电池(Lw-PBAs|LE|HC, 图 4(a))。利用原位分析技术研究全电池正负极材料在充放电反应中的动态结构变化。Lw-PBAs 正极的原位 XRD 分析表明: 充电电压提高到  $3.2 \text{ V}$  后, 其  $(110)$  与  $(104)$  对应的衍射峰逐渐合并, 形成一个宽峰(图 4(b))。此现象对应于  $\text{Na}^+$  从 Lw-PBAs 正极中脱出的过程, 导致其晶体结构由三方结构向立方结构转变<sup>[21]</sup>。在放电过程中, 未观察到此宽峰重新分裂为  $(110)$  与  $(104)$  的衍射峰, 表明相变过程不可逆, 从而造成首次库仑效率损失。此外, HC 负极在首次充放电过程中, 表面形成的固体电解质界面 (Solid-state electrolyte interphase, SEI) 膜导致不可逆锂损失 ( $18\%$ ), 这也是造成全电池首次库仑效率损



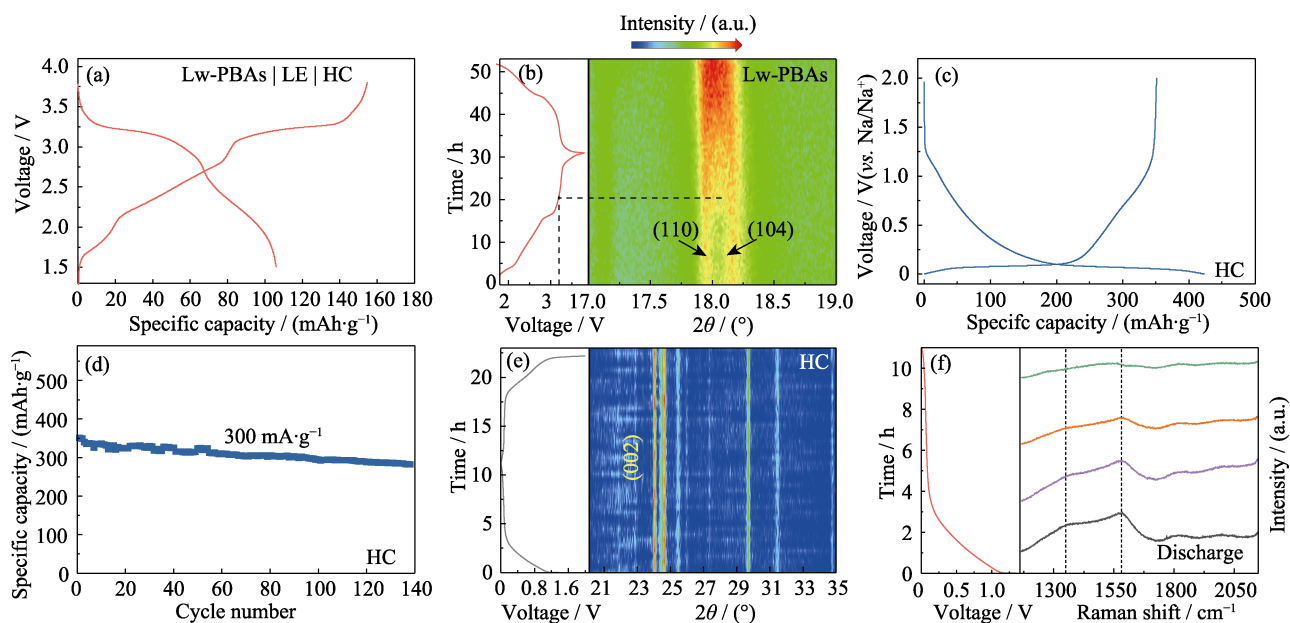


图 4 Lw-PBAs 正极与 HC 负极的储钠机制的原位分析

Fig. 4 *In-situ* analysis of Na storage mechanism for Lw-PBAs cathode and HC anode

(a) Charge-discharge curves of Lw-PBAs|LE|HC full cell; (b) *In-situ* XRD pattern of Lw-PBAs cathode during the operation of full cell; (c) Charge-discharge curves for the first cycle and (d) cycling stability of HC anode at a current density of  $300 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ ; (e) *In-situ* XRD pattern and (f) *in-situ* Raman spectra of HC anode during the operation of full cell; Colorful figures are available on website

失的原因之一(图 4(c, d))。

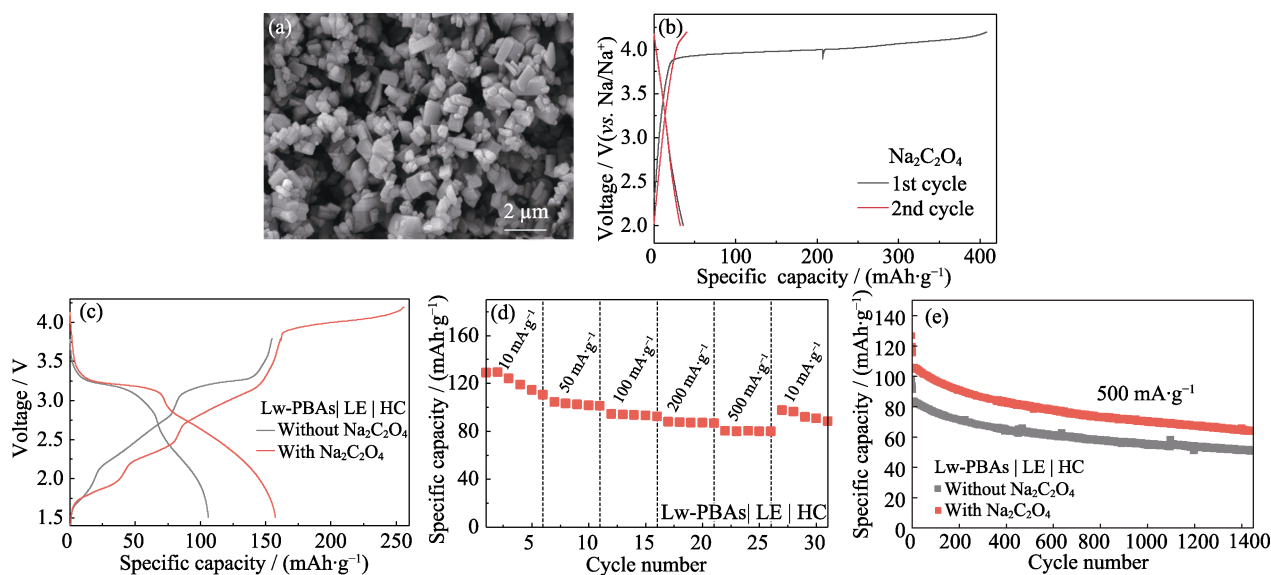
在 HC 负极的原位 XRD 谱图中, 充放电过程中未观察到明显的(002)峰位移, 表明  $\text{Na}^+$  未插入石墨化结构层间, 也未观察到来自钠金属的衍射峰(图 4(e))。因此, HC 负极的储钠容量可能源于  $\text{Na}^+$  在 HC 丰富的缺陷位及孔隙内的吸附与填充, 而非  $\text{Na}^+$  插层或金属钠析出<sup>[22]</sup>。为进一步研究 HC 中的储钠反应机制, 对充放电过程中的 HC 负极进行了原位 Raman 分析(图 4(f))。HC 负极在  $1350$  和  $1594 \text{ cm}^{-1}$  处出现明显的 Raman 特征峰。其中波数为  $1350 \text{ cm}^{-1}$  的特征峰对应于芳香碳构型伸缩振动(G 模), 波数为  $1594 \text{ cm}^{-1}$  的特征峰对应于无序缺陷碳结构(D 模)。使用 D 模和 G 模的强度比( $I_D/I_G$ )可以衡量碳材料的缺陷程度与无序度。在放电过程中, HC 负极的  $I_D/I_G$  随着  $\text{Na}^+$  的不断嵌入而下降, 表明  $\text{Na}^+$  在其缺陷位处显著的吸附行为是 HC 负极储钠容量的主要来源。

## 2.4 准固态全电池的构建与性能

使用 Lw-PBAs 正极与 HC 负极构建的钠离子全电池的首次库仑效率仅为 67.3%(图 4(a))。针对这一问题, 在 Lw-PBAs 正极中使用环保低毒、空气稳定性好的  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  作为自牺牲式钠补偿剂, 以提升全电池的首次库仑效率<sup>[23]</sup>。商业化  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  的粒径在数百微米以上, 电化学活性较差, 因此对其进行重结晶处理以获得数微米粒径的  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (图 5(a))。微米级  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  于  $2.0 \sim 4.2 \text{ V}$  电压窗口内, 可在首次充电过程中释放  $407 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  的高比容量, 有效补偿了

正极的首次不可逆容量损失(图 5(b))。添加  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (质量分数 20%) 的 Lw-PBAs|LE|HC 全电池的初始放电比容量可达  $158 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ , 比未添加  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  的全电池提升了 92.7%(图 5(c))。添加  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  的 Lw-PBAs|LE|HC 全电池在 10、50、100、200 和  $500 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  电流密度下, 可保持 110、101、92、87 和  $80 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  的可逆比容量(图 5(d))。在  $500 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  大电流密度下, 稳定循环 1400 次后, 添加  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  的 Lw-PBAs|LE|HC 全电池可保持  $64 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  的比容量, 比未添加  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  的全电池提升了 25.4%(图 5(e))。

在此基础上, 将 PEGDA 与  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaClO}_4$  与质量分数 5.0% FEC 的 DMC/EC 电解液混合, 以 AIBN 为热聚合引发剂, 开发了高性能的准固态电解质(GPE)。相比于 LE, GPE 具有不易泄漏、挥发性低等优势, 在  $4.9 \text{ V}$  (vs.  $\text{Na}/\text{Na}^+$ ) 的高电压下仍可保持稳定, 具有宽电化学稳定窗口(图 6(a))。相比于固态电解质, GPE 离子电导率和界面兼容性更高, 室温离子电导率为  $3.51 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ (图 6(b))。进一步同低含水量的 Lw-PBAs 正极与 HC 负极匹配, 构建了准固态钠离子全电池(Lw-PBAs|GPE|HC)。在  $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  电流密度下, Lw-PBAs|GPE|HC 准固态电池的首次放电比容量达  $147.8 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ (图 6(c))。在 20、50、100、200 和  $500 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  电流密度下, 可保持 105、94、82、70 和  $58 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$  的比容量(图 6(d))。在  $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  电流密度下, 可稳定循环超过 200 次, 库仑效率接近 100%(图 6(e))。

图5  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  钠补偿剂对 Lw-PBAs 正极电化学性能的影响Fig. 5 Effect of  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  on the electrochemical performance of Lw-PBAs cathode

(a) SEM image and (b) charge-discharge curves of  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  with micrometer size at a current density of  $180 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ ; (c) Charge-discharge curves of Lw-PBAs|LE|HC full cells with or without adopting  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  at a current density of  $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ ; (d) Rate performance of Lw-PBAs|LE|HC full cell with  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  at various current densities from 10 to  $500 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ ; (e) Cycling stability of Lw-PBAs|LE|HC full cell with or without using  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  at large current density of  $500 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ ; The voltage window is 1.5–3.8 V for all full-cell tests; Colorful figures are available on website

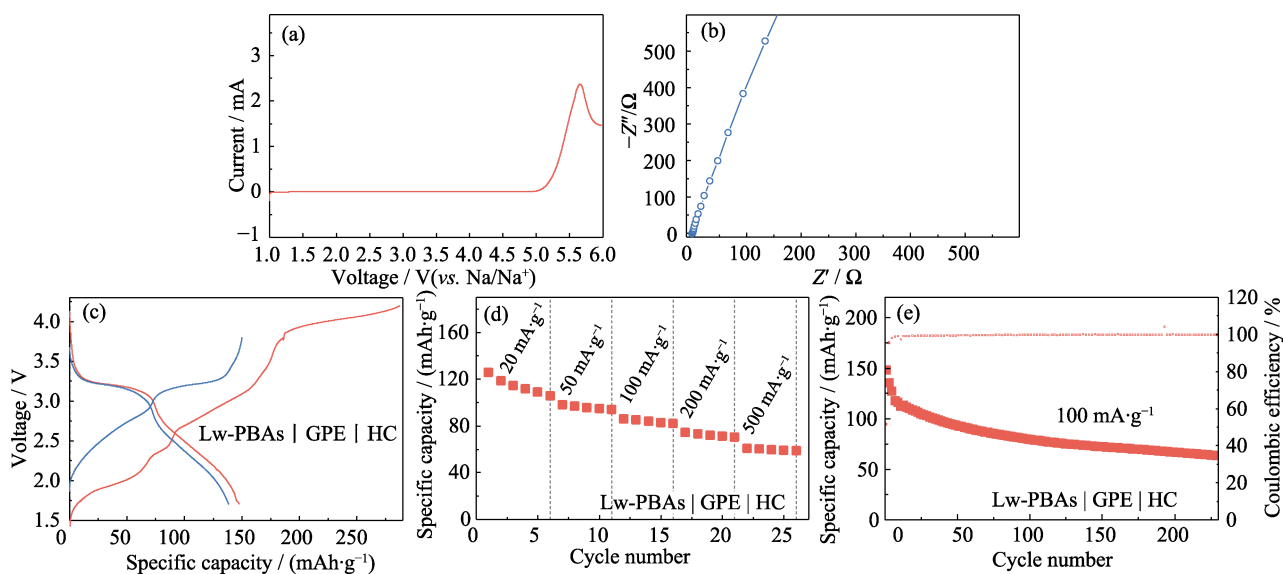


图6 基于 Lw-PBAs 正极与 PEGDA 基准固态电解质构建的准固态钠离子全电池的电化学性能

Fig. 6 Electrochemical performance of quasi-solid-state full cell based on Lw-PBAs cathode and PEGDA-based GPE

(a) LSV curve at a scan rate of  $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ; (b) EIS spectrum; (c) Charge-discharge curves at a current density of  $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ ; (d) Rate performance at current densities of 20– $500 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ ; (e) Cycling performance at  $100 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ ; The voltage window is 1.5–3.8 V for all full-cell tests

### 3 结论

本研究通过简易高效的热处理方法, 制备了低含水量 PBAs 正极材料。发现脱除结晶水不仅将 PBAs 正极在 340 次循环后的容量保持率由 73% 提升到 88%, 而且也有利于强化 PBAs 中低自旋  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  的氧化还原反应, 从而提升其储钠比容量。利用原位 Raman 及原位 XRD 技术揭示了 PBAs 正

极与 HC 负极的动态储钠机制。分析表明  $\text{Na}^+$  从 PBAs 正极中脱出的过程使其晶体结构由三方向立方发生不可逆转变, 从而造成首次库仑效率损失, 而在其缺陷位处吸附  $\text{Na}^+$  是 HC 负极储钠容量的主要来源。在正极中添加  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  钠补偿剂(质量分数 20%)后, PBAs 正极的首次放电容量提升了 92.7%。基于 PEGDA 在 AIBN 引发下的热聚合, 开发了室温离子电导率为  $3.51 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、电化学稳定窗口拓宽至 4.9 V(vs.  $\text{Na}/\text{Na}^+$ ) 的高性能准固态电解质。在此基

基础上, 融合添加  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  钠补偿剂的低含水量 PBAs 正极、HC 负极与 PEGDA 基准固态电解质, 构建了在  $100\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  电流密度下稳定循环超过 200 次的准固态钠离子电池。研究表明高效脱除结晶水是提高 PBAs 正极循环稳定性, 实现高性能准固态钠离子电池创制的必要手段。

## 参考文献:

- [1] WANG W L, GANG Y, PENG J, *et al.* Effect of eliminating water in Prussian blue cathode for sodium-ion batteries. *Adv. Funct. Mater.*, 2022, **32(25)**: 2111727.
- [2] MENG X Y, LIU Y Z, WANG Z Y, *et al.* A quasi-solid-state rechargeable cell with high energy and superior safety enabled by stable redox chemistry of  $\text{Li}_2\text{S}$  in gel electrolyte. *Energy Environ. Sci.*, 2021, **14(4)**: 2278.
- [3] CHE H Y, CHEN S L, XIE Y Y, *et al.* Electrolyte design strategies and research progress for room-temperature sodium-ion batteries. *Energy Environ. Sci.*, 2017, **10(5)**: 1075.
- [4] LI W K, ZHAO N, BI Z J, *et al.*  $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$  ceramic electrolytes for Na-ion battery: preparation using spray-drying method and its property. *J. Inorg. Mater.*, 2022, **37(2)**: 189.
- [5] LI D, LEI C, LAI H, *et al.* Recent advancements in interface between cathode and garnet solid electrolyte for all solid state Li-ion batteries. *J. Inorg. Mater.*, 2019, **34(7)**: 694.
- [6] KIM K J, BALAISH M, WADAGUCHI M, *et al.* Solid-state Li-metal batteries: challenges and horizons of oxide and sulfide solid electrolytes and their interfaces. *Adv. Energy Mater.*, 2021, **11(1)**: 2002689.
- [7] GAO H, GUO B, SONG J, *et al.* A composite gel-polymer/glass-fiber electrolyte for sodium-ion batteries. *Adv. Energy Mater.*, 2015, **5(9)**: 1402235.
- [8] LIU Y Z, MENG X Y, SHI Y, *et al.* Long-life quasi-solid-state anode-free batteries enabled by Li compensation coupled interface engineering. *Adv. Mater.*, 2023, **35(42)**: e2305386.
- [9] DU G Y, TAO M L, LI J, *et al.* Low-operating temperature, high-rate and durable solid-state sodium-ion battery based on polymer electrolyte and Prussian blue cathode. *Adv. Energy Mater.*, 2020, **10(5)**: 1903351.
- [10] PENG J, ZHANG W, LIU Q N, *et al.* Prussian blue analogues for sodium-ion batteries: past, present, and future. *Adv. Mater.*, 2022, **34(15)**: 2108384.
- [11] LU Y H, WANG L, CHENG J G, *et al.* Prussian blue: a new framework of electrode materials for sodium batteries. *Chem. Commun.*, 2012, **48(52)**: 6544.
- [12] SÄNGELAND C, MOGENSEN R, BRANDELL D, *et al.* Stable cycling of sodium metal all-solid-state batteries with polycarbonate-based polymer electrolytes. *ACS Appl. Poly. Mater.*, 2019, **1(4)**: 825.
- [13] KIM T, AHN S H, SONG Y Y, *et al.* Prussian blue-type sodium-ion conducting solid electrolytes for all solid-state batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2023, **62(42)**: e202309852.
- [14] SONG J, WANG L, LU Y H, *et al.* Removal of interstitial  $\text{H}_2\text{O}$  in hexacyanometallates for a superior cathode of a sodium-ion battery. *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, **137(7)**: 2658.
- [15] LIU Y, FAN S, GAO Y, *et al.* Isostructural synthesis of iron-based Prussian blue analogs for sodium-ion batteries. *Small*, 2023, **19(43)**: e2302687.
- [16] WANG W, GANG Y, HU Z, *et al.* Reversible structural evolution of sodium-rich rhombohedral Prussian blue for sodium-ion batteries. *Nat. Commun.*, 2020, **11**: 980.
- [17] 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 Res.*, 2014, **8(1)**: 117.
- [18] REN W H, QIN M S, ZHU Z X, *et al.* Activation of sodium storage sites in Prussian blue analogues via surface etching. *Nano Lett.*, 2017, **17(8)**: 4713.
- [19] ZHANG H, GAO Y, PENG J, *et al.* Prussian blue analogues with optimized crystal plane orientation and low crystal defects toward  $450\text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$  alkali-ion batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2023, **62(27)**: e202303953.
- [20] ZHANG Z H, AVDEEV M, CHEN H C, *et al.* Lithiated Prussian blue analogues as positive electrode active materials for stable non-aqueous lithium-ion batteries. *Nat. Commun.*, 2022, **13**: 7790.
- [21] JIANG M, HOU Z, MA H, *et al.* Resolving deactivation of low-spin Fe sites by redistributing electron density toward high-energy sodium storage. *Nano Lett.*, 2023, **23(22)**: 10423.
- [22] TANG Z, ZHANG R, WANG H Y, *et al.* Revealing the closed pore formation of waste wood-derived hard carbon for advanced sodium-ion battery. *Nat. Commun.*, 2023, **14**: 6024.
- [23] NIU Y B, GUO Y J, YIN Y X, *et al.* High-efficiency cathode sodium compensation for sodium-ion batteries. *Adv. Mater.*, 2020, **32(33)**: e2001419.