

2012-04-28

NaxMyFe(CN)₆(M=Fe, Co, Ni): A New Class of Cathode Materials for Sodium Ion Batteries

Jiang-Feng QIAN

Min ZHOU

Yu-Liang CAO

Han-Xi YANG

Recommended Citation

Jiang-Feng QIAN, Min ZHOU, Yu-Liang CAO, Han-Xi YANG. NaxMyFe(CN)₆(M=Fe, Co, Ni): A New Class of Cathode Materials for Sodium Ion Batteries[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2012, 18(2): Article 2.

DOI: 10.61558/2993-074X.2888

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol18/iss2/2>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

$\text{Na}_x\text{M}_y\text{Fe}(\text{CN})_6$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$): 一类新颖的钠离子电池正极材料

钱江锋, 周 敏, 曹余良, 杨汉西*

(武汉大学化学与分子科学学院, 湖北 武汉 430072)

摘要: 应用化学沉淀法合成了3种普鲁士蓝类化合物 $\text{Na}_x\text{M}_y\text{Fe}(\text{CN})_6$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$), 并研究了以此类化合物作钠离子电池正极材料的可行性. XRD 和 SEM 分析表明, 合成的3种目标产物均具有典型的立方晶型结构, 粒子尺寸为20~50 nm. 循环伏安扫描和恒电流充放电测试表明, 这类化合物均能实现可逆的钠离子嵌入-脱嵌反应, 但不同的金属表现出不同的电化学性质. 如 M 为 Fe 或 Co , 材料中的 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4+}$ 和 $\text{Fe}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ 离子这两个电化学活性中心都能参与氧化还原反应, $\text{NaFeFe}(\text{CN})_6$ 和 $\text{Na}_2\text{CoFe}(\text{CN})_6$ 的首周可逆容量分别为113和120 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 且循环性能比较稳定. 由于这类结构中 Ni 离子不能参与氧化还原反应, $\text{Na}_2\text{NiFe}(\text{CN})_6$ 的可逆容量仅为64 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 但循环性能非常优异. 本工作的初步结果证明了普鲁士蓝类化合物具有良好的钠离子脱嵌能力, 有望成为一类价格低廉、环境友好的钠离子电池正极材料.

关键词: 钠离子电池; 普鲁士蓝类化合物; $\text{Na}_x\text{M}_y\text{Fe}(\text{CN})_6$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$)

中图分类号: O646

文献标识码: A

近年来, 大容量锂离子电池被视为未来电动汽车、储能电站等大规模储能电池的主要选择^[1-2], 其应用研究不断增加. 然而, 地球上的锂资源储量能否支持这类应用, 目前学术界大多持怀疑态度^[3]. 即使在一定时期内, 锂的储量尚可维持应用需求, 其高昂的材料成本也不利大规模应用. 因此, 发展资源丰富、成本低廉的先进电池体系, 是解决未来大规模储电应用的必然出路.

钠元素与锂同属一主族, 化学性质相似, 电极电势也比较接近, 且资源储量十分丰富. 若能构建性能良好的钠离子二次电池, 从资源和环境方面将比锂离子电池具有更大的应用潜力. 但是, 钠离子的离子半径(0.102 nm)较锂离子半径(0.076 nm)大30%, 其于固体晶格中通常较锂离子更稳定, 因此使得寻找合适的钠离子嵌入电极材料十分困难. 以嵌储钠正极材料为例, 迄今报道的含钠过渡金属氧化物(如 Na_xCoO_2 ^[4]、 Na_xMnO_2 ^[5]、 $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ ^[6])和过渡金属氟磷酸钠盐(如 NaVPO_4F ^[7]、 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ ^[8])均采用高温固相法合

成, 且其电化学容量及循环稳定性均不理想.

作者注意到, 普鲁士蓝类钠盐 $\text{Na}_x\text{M}_y[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ 等)为一大类含有变价过渡金属的配合物, 晶格中具有2个氧化还原活性位点($\text{M}^{n/n+1}$, $\text{Fe}^{2+/3+}$), 理论上可实现2个电子的氧化还原容量. 同时这类化合物还具有完整的立方晶型, 其三维空间结构存在大量配位空隙, 为钠离子的可逆脱嵌提供了通道^[9-13]. 据此, 作者制备了3种普鲁士蓝类钠盐($\text{NaFeFe}(\text{CN})_6$, $\text{Na}_2\text{CoFe}(\text{CN})_6$ 和 $\text{Na}_2\text{NiFe}(\text{CN})_6$), 并研究了以其作为钠离子电池正极材料的可行性. 结果表明, $\text{NaFeFe}(\text{CN})_6$, $\text{Na}_2\text{CoFe}(\text{CN})_6$ 与 $\text{Na}_2\text{NiFe}(\text{CN})_6$ 的可逆嵌钠容量分别达到113、120和64 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 且具有较好的循环性能. 这类化合物所表现出的可逆嵌钠能力为探索钠离子电池正极材料提供了新的途径.

1 实 验

将 FeCl_3 , $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 分别溶入去离子水, 缓慢滴入含等摩尔的 $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 的

水溶液中,即刻产生不溶性沉淀.继续搅拌反应 6 h 后,将沉淀产物离心分离,洗涤烘干待用.所得普鲁士蓝类产物分别标记为 NaFeFe(CN)₆、Na₂CoFe(CN)₆ 和 Na₂NiFe(CN)₆.

样品的晶体结构由 X-射线粉末衍射法测定,仪器为岛津 XRD-6000 型粉末衍射仪.形貌表征使用 Sirion 2000 扫描电子显微镜测试.样品中 Na、Fe、Co、Ni 的元素含量由 X 射线荧光光谱定量标定 (Bruker S4 PIONEER).

正极膜电极制备:将试样、乙炔黑(导电剂)和 PTFE(粘结剂)按质量比 70:20:10 称取,混合均匀后碾压成薄膜.将此薄膜真空干燥后压在铝网集流体上作为工作电极.材料的充放电容量使用 2032 型扣式电池测试,扣式电池以上述膜片为正极、金属钠片为负极,Celgard2400 型聚丙烯微孔膜作隔膜,电解液为 1 mol · L⁻¹ NaPF₆ EC + DEC (1:1, by volume),在充满氩气的手套箱中组装电池.充放电曲线是用 LAND 电池测试系统室温下作恒流充放电测试,电流密度 20 mAh · g⁻¹,充放电终止电压 2.0 ~ 4.2 V.循环伏安扫描采用粉末微电极,仪器为 CHI660a 型电化学工作站(上海辰华),扫描速率 1 mV · s⁻¹,电压区间 2.0 ~ 4.2 V.

2 结果与讨论

2.1 Na_xM_yFe(CN)₆ 样品的结构表征

普鲁士蓝类化合物 Na_xM_yFe(CN)₆ 呈现面心立方结构,如图 1 所示.晶格中金属与铁氰根按 Fe—C≡N—M 排列形成三维结构骨架,Fe 离子和金属 M 离子按立方体状排列,C≡N 根位于立方体的棱上.其中,氰根的 C 原子围绕 Fe,而 N 原子围绕 M 排列,Na⁺ 离子占据立方体空隙.立方体空隙的尺寸即特征晶格常数 *a* 为 0.508 05 nm^[14],如此大的空隙可以允许 Na⁺ 离子的快速通过,且 Fe—C≡N—M 立方体骨架结构稳定,充放电前后晶体晶格变化小,有望成为稳定的钠离子嵌入材料.

图 2 为上述 3 种合成样品的 X 射线衍射谱.如图可见,NaFeFe(CN)₆、Na₂CoFe(CN)₆ 和 Na₂NiFe(CN)₆ 三者的衍射峰位置一致,表现出普鲁士蓝类化合物的立方晶系特征.NaFeFe(CN)₆ 和 Na₂NiFe(CN)₆ 的衍射峰较弱且宽,说明其结晶性差,粒径很小.据谢乐公式计算,该样品的粒径分别为 18 nm 和 20 nm 左右.Na₂CoFe(CN)₆ 的结

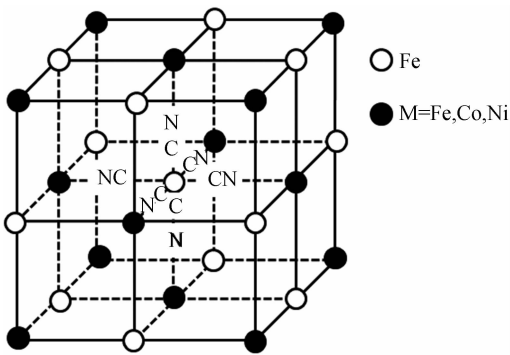


图 1 普鲁士蓝类配位化合物的晶体结构示意图
Fig. 1 Crystalline structure of Na_xM_yFe(CN)₆ (M = Fe, Co, Ni) compounds

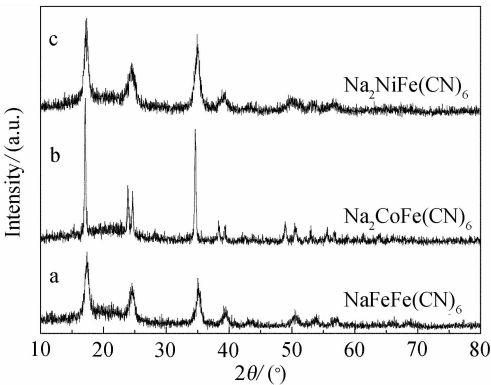


图 2 合成样品 NaFeFe(CN)₆ (a)、Na₂CoFe(CN)₆ (b) 和 Na₂NiFe(CN)₆ (c) 的 X 射线衍射谱
Fig. 2 X-ray diffraction patterns of the as-prepared materials of NaFeFe(CN)₆ (a), Na₂CoFe(CN)₆ (b) and Na₂NiFe(CN)₆ (c)

晶性较好,经计算粒径为 45 nm 左右,呈现出尖锐的衍射峰.各样品衍射峰理论模拟显示,以上 3 种材料的晶格常数 *a* 分别为 0.509 19 nm (M = Fe)、0.517 79 nm (M = Co) 和 0.511 87 nm (M = Ni),随其离子半径 (Co > Ni > Fe) 增大而增大.元素分析表明,各样品的 Na、Fe、Co、Ni 等元素含量均与理论预期一致,进一步证实了本文制备的样品属于普鲁士蓝类晶体.

2.2 Na_xM_yFe(CN)₆ 样品的形貌表征

图 3 为 3 种合成样品的 SEM 照片.如图可见,NaFeFe(CN)₆ 样品出现较明显的团聚现象,初级粒子的粒径约为 20 nm;Na₂CoFe(CN)₆ 样品粒径均匀 (~45 nm),形状规则,为单分散颗粒;Na₂NiFe(CN)₆ 样品也出现较严重的团聚现象,初级粒子的粒径为 20 nm 左右.以上结果表明,应用

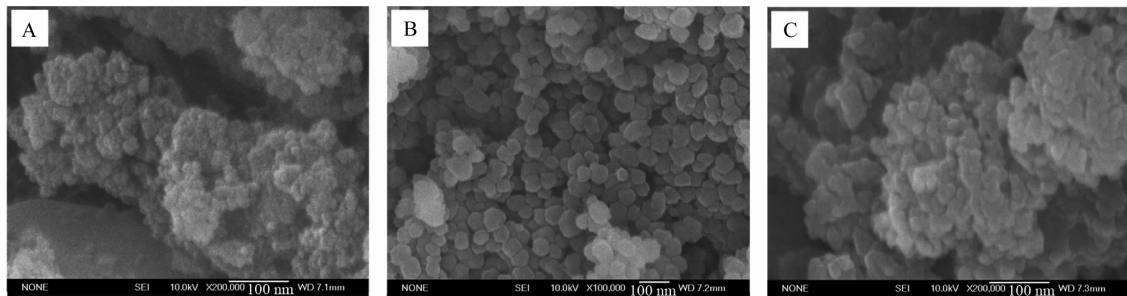


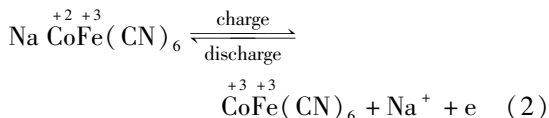
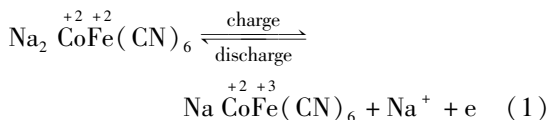
图3 合成样品 $\text{NaFeFe}(\text{CN})_6$ (A)、 $\text{Na}_2\text{CoFe}(\text{CN})_6$ (B) 和 $\text{Na}_2\text{NiFe}(\text{CN})_6$ (C) 的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of the as-prepared materials of $\text{NaFeFe}(\text{CN})_6$ (A), $\text{Na}_2\text{CoFe}(\text{CN})_6$ (B) and $\text{Na}_2\text{NiFe}(\text{CN})_6$ (C)

简单的溶液沉淀法即可直接制备出纳米级的 $\text{Na}_x\text{M}_y\text{Fe}(\text{CN})_6$ 材料,较小的粒径有望缩短钠离子的扩散路径,提高材料的电化学性能。

2.3 $\text{Na}_x\text{M}_y\text{Fe}(\text{CN})_6$ 的电化学性能表征

$\text{Na}_x\text{M}_y\text{Fe}(\text{CN})_6$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$) 化合物中 2 个过渡金属离子都有可能参与电化学反应。理论上,伴随 Na^+ 的脱嵌,可以实现 2 个及以上的电子转移。例如, $\text{Na}_2\text{CoFe}(\text{CN})_6$ 可能发生的反应为:



第 1 步为 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 氧化成 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, 伴随 1 个 Na^+ 的脱出;第 2 步为 Co^{2+} 氧化成 Co^{3+} , 同时又有 1 个 Na^+ 离子再从晶格中脱出。如果 2 个钠离子都能顺利实现脱嵌,则其理论容量高达 $170 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

图 4 给出上述 3 种合成样品在钠离子电解液中的循环伏安扫描曲线。就 $\text{NaFeFe}(\text{CN})_6$ 而言,理论上 $\text{NaFeFe}(\text{CN})_6$ 应包含 2 个 Fe 活性位点,即铁氰根中的 Fe 位点以及与 N 相配位的 Fe 位点。由于两者的配位环境不相同,故其峰电势难免相差甚远。如图 4A 的曲线出现 2 对氧化/还原峰,分别位于 $2.85 \text{ V}/3.00 \text{ V}$ 和 $3.30 \text{ V}/3.98 \text{ V}$ 处,各自表征铁氰根中 $\text{Fe}^{2+/3+}$ 的氧化/还原以及与 N 配位的 $\text{Fe}^{2+/3+}$ 离子的氧化/还原。值得注意的是,这 2 对峰在后续的扫描过程中基本没有衰减,表明该材料能实现可逆的钠离子脱嵌。

$\text{Na}_2\text{CoFe}(\text{CN})_6$ 的 CV 曲线(图 4B)同样出现 2 对氧化/还原峰,即亚铁氰根在较低电势处(3.28

$\text{V}/3.35 \text{ V}$)的氧化/还原,以及 $\text{Co}^{2+/3+}$ 在高电位处 $3.78 \text{ V}/3.84 \text{ V}$ 的氧化/还原。但其峰强度在后续扫描过程中不断减弱,说明该材料的结构发生了不可逆的变化。可能是由于 Co 从 +2 价氧化到 +3 价会改变其配位环境,破坏 $\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{M}$ 的结构骨架,造成材料的电化学性能变差。

尽管理论上 $\text{Na}_2\text{NiFe}(\text{CN})_6$ 也应具有 Fe 和 Ni 2 个活性位点,但在图 4C 中,曲线只在 $3.30 \text{ V}/3.22 \text{ V}$ 处出现 1 对可逆氧化还原峰($\Delta E = 80 \text{ mV}$, $E_{1/2} = 3.26 \text{ V}$),为亚铁氰根的氧化/还原。实验时即使将电压上限提高至电解液的分解电位(约 4.6 V),仍不能观察到 Ni^{2+} 的氧化还原,说明此化合物中 Ni 呈电化学惰性。

如上可知,随金属离子的不同, $\text{Na}_x\text{M}_y\text{Fe}(\text{CN})_6$ 的性质也表现出显著的差异。不同的 M 不仅影响了 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4+}$ 的峰电位和峰形,同时也决定了材料充放电过程中的结构稳定性。

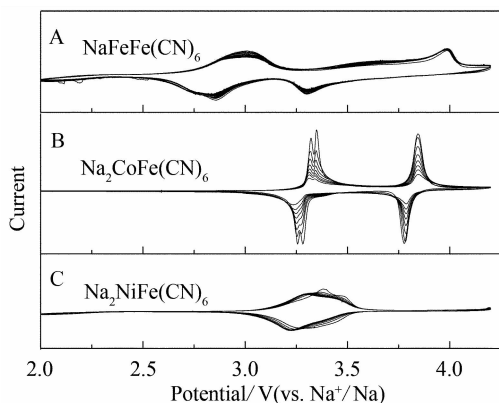


图4 合成样品 $\text{NaFeFe}(\text{CN})_6$ (A)、 $\text{Na}_2\text{CoFe}(\text{CN})_6$ (B) 和 $\text{Na}_2\text{NiFe}(\text{CN})_6$ (C) 的循环伏安曲线(扫描速率 $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)

Fig. 4 CV curves of the as prepared materials of $\text{NaFeFe}(\text{CN})_6$ (A), $\text{Na}_2\text{CoFe}(\text{CN})_6$ (B) and $\text{Na}_2\text{NiFe}(\text{CN})_6$ (C) (scan rate: $1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)

将上述 3 种合成样品作为工作电极,金属钠片为对电极,组装成扣式电池,其恒电流充放电性能如图 5 所示. $\text{NaFeFe}(\text{CN})_6$ 的充电和放电过程呈现 2 个电势平台,与该样品循环伏安扫描峰位一致. 首周放电容量为 $113 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,第 3 周容量基本稳定在 $105 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,循环 10 周后仍保持 $104 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,且充放电各周循环曲线重合很好,证明了 $\text{NaFeFe}(\text{CN})_6$ 具有很好的循环稳定性(图 5A).

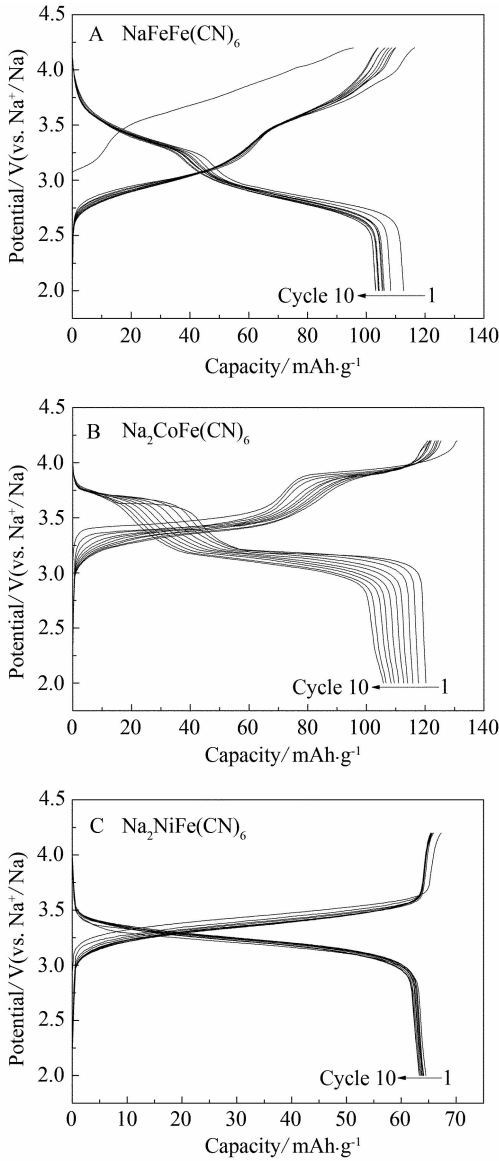


图 5 合成样品 $\text{NaFeFe}(\text{CN})_6$ (A), $\text{Na}_2\text{CoFe}(\text{CN})_6$ (B) 和 $\text{Na}_2\text{NiFe}(\text{CN})_6$ (C) 的恒电流充放电曲线(电流密度 $20 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$)

Fig. 5 Charge and discharge profiles of the as prepared materials of $\text{NaFeFe}(\text{CN})_6$ (A), $\text{Na}_2\text{CoFe}(\text{CN})_6$ (B) and $\text{Na}_2\text{NiFe}(\text{CN})_6$ (C) (current density: $20 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$)

$\text{Na}_2\text{CoFe}(\text{CN})_6$ 的充放电曲线(图 5B)也明显呈现 2 个电位平台,并与循环伏安扫描相吻合. 首周放电容量达到 $120 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,但后续循环却一直出现衰减,10 周后放电容量为 $106 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$. 据图 5B 可知,容量衰减主要发生在 3.8 V Co 的电位平台,表明 Co 的氧化还原会造成晶体结构坍塌,使 Co 从材料中溶解出来. 循环后的电池经拆开后发现钠负极片上有许多黑色的沉积物生成,也证实了 Co 的析出. 至于 $\text{Na}_2\text{NiFe}(\text{CN})_6$ (图 5C),其充放电可逆容量仅有 $64 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,说明在此电位区间 Ni 离子不能参与电化学反应,但惰性 Ni 离子的存在却可以维持充放电过程结构的稳定,使之具有优异的循环性能.

3 结 论

3 种普鲁士蓝类化合物,即 $\text{Na}_x\text{M}_y\text{Fe}(\text{CN})_6$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$),均具有可逆的钠离子脱嵌性能. 随着金属 M 的不同,3 种化合物表现出不同的电化学行为,其可逆储钠容量分别达到 $113 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ($\text{NaFeFe}(\text{CN})_6$), $120 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ($\text{Na}_2\text{CoFe}(\text{CN})_6$) 与 $64 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ($\text{Na}_2\text{NiFe}(\text{CN})_6$),并表现出良好的循环性能. 鉴于普鲁士蓝类化合物原料丰富、成本较低,因而有望成为一类实用化的钠离子电池正极材料.

参考文献(References):

[1] Tarascon J M, Armand M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries [J]. Nature, 2001, 414 (6861):359-367.

[2] Ai X P (艾新平), Yang H X (杨汉西). Electric vehicles and power batteries [J]. Journal of Electrochemistry (电化学), 2011, 17(2):123-133.

[3] Tarascon J M. Is lithium the new gold? [J]. Nature Chemistry, 2010, 2(6):510-510.

[4] Pollet M, Blangero M, Doumerc J P, et al. Structure and properties of alkali cobalt double oxides $\text{A}_{0.6}\text{CoO}_2$ ($\text{A} = \text{Li}, \text{Na}, \text{and K}$) [J]. Inorganic Chemistry, 2009, 48 (20):9671-9683.

[5] Cao Y, Xiao L, Wang W, et al. Reversible sodium ion insertion in single crystalline manganese oxide nanowires with long cycle life [J]. Advanced Materials, 2011, 23 (28):3155-3160.

[6] Komaba S, Murata W, Ishikawa T, et al. Electrochemical Na insertion and solid electrolyte interphase for hard-

- carbon electrodes and application to Na-ion batteries [J]. *Advanced Functional Materials*, 2011, 21 (20), 3859-3867.
- [7] Zhou H T (卓海涛), Wang X Y (王先友), Tang A P (唐安平), et al. Synthesis and electrochemical performance of $\text{NaV}_{1-x}\text{Cr}_x\text{PO}_4\text{F}$ [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals* (中国有色金属学报), 2006, 16 (7): 1276-1280.
- [8] Ellis B L, Makahnouk W R M, Makimura Y, et al. A multifunctional 3.5 V iron-based phosphate cathode for rechargeable batteries [J]. *Nature Materials*, 2007, 6 (10): 749-753.
- [9] Cao X W (曹晓卫), Wang R (王荣), Wang G H (王桂华), et al. In situ raman spectroelectrochemical characterization of the Prussian blue/platinum modified electrode [J]. *Journal of Electrochemistry* (电化学), 2001, 7(1): 71-73.
- [10] Jayalakshmi M, Scholz F. Performance characteristics of zinc hexacyanoferrate/Prussian blue and copper hexacyanoferrate/Prussian blue solid state secondary cells [J]. *Journal of Power Sources*, 2000, 91(2): 217-223.
- [11] Feldman B J, Melroy O R. Ion flux during electrochemical charging of Prussian blue films [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1987, 234(1/2): 213-227.
- [12] Imanishi N, Morikawa T, Kondo J, et al. Lithium intercalation behavior of iron cyanometallates [J]. *Journal of Power Sources*, 1999, 81-82: 530-534.
- [13] Eftekhari A. Potassium secondary cell based on Prussian blue cathode [J]. *Journal of Power Sources*, 2004, 126(1/2): 221-228.
- [14] Itaya K, Uchida I, Neff V D. Electrochemistry of polynuclear transition metal cyanides: Prussian blue and its analogues [J]. *Accounts of Chemical Research*, 1986, 19(6): 162-168.

$\text{Na}_x\text{M}_y\text{Fe}(\text{CN})_6$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$): A New Class of Cathode Materials for Sodium Ion Batteries

QIAN Jiang-feng, ZHOU Min, CAO Yu-liang, YANG Han-xi *

(College of Chemistry and Molecular Science, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

Abstract: Three types of Prussian blue compounds, $\text{Na}_x\text{M}_y\text{Fe}(\text{CN})_6$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$), were prepared simply by solution precipitation method and tested as cathode materials for sodium-ion batteries. X-ray diffraction and SEM measurements demonstrated that the prepared materials, namely, $\text{NaFeFe}(\text{CN})_6$, $\text{Na}_2\text{CoFe}(\text{CN})_6$ and $\text{Na}_2\text{NiFe}(\text{CN})_6$, exhibited a perfect cubic structure with a particle size of several tens nanometers. Cyclic voltammetric and galvanostatic cycling tests revealed very different electrochemical behaviors of these three materials. The specific capacities of $\text{NaFeFe}(\text{CN})_6$ and $\text{Na}_2\text{CoFe}(\text{CN})_6$ could reach 113 and 120 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively, indicating that both $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ and $\text{Fe}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ ions in the Prussian blue lattices were electrochemically activated. However, Ni ions in the Prussian blue lattice were found to be electrochemically inactive. Therefore, the $\text{Na}_2\text{NiFe}(\text{CN})_6$ delivered a specific capacity of only 64 $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ but with quite stable cyclability. These preliminary results suggest a possible use of the Prussian blue compounds as low cost and environmentally benign cathode materials for sodium-ion batteries.

Key words: sodium-ion batteries; Prussian blue compounds; $\text{Na}_x\text{M}_y\text{Fe}(\text{CN})_6$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$)