

纳米锰基普鲁士白的制备及电化学储钠性能

陈 新¹ 徐 丽¹ 沈志龙² 刘双宇¹ 李 慧¹

王 博¹ 谢 健^{*2} 姜银珠² 刘海镇¹ 盛 鹏¹ 赵广耀¹

(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 浙江大学材料科学与工程学院, 杭州 310027)

摘要: 采用高温共沉淀法制备锰基菱方相的普鲁士白正极材料, 研究合成温度对产物微结构和电化学性能的影响。研究发现, 随着合成温度的提高, 产物的结晶度、颗粒尺寸和嵌钠容量明显提高。当合成温度为 90 °C 时, 产物在 15 mA·g⁻¹ 下首次充放电容量分别达到 142 和 139 mAh·g⁻¹。在 30 和 50 mA·g⁻¹ 分别循环 300 和 600 次时, 容量仍保持在 111 和 89 mAh·g⁻¹。

关键词: 钠离子电池; 正极材料; 普鲁士白; 电化学性能

中图分类号: TB34 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2018)07-1327-06

DOI: 10.11862/CJIC.2018.177

Preparation and Electrochemical Performance of the Nanostructure Mn-Based Prussian White

CHEN Xin¹ XU Li¹ SHEN Zhi-Long² LIU Shuang-Yu¹ LI Hui¹ WANG Bo¹

XIE Jian^{*2} JIANG Yin-Zhu² LIU Hai-Zhen¹ SHENG Peng¹ ZHAO Guang-Yao¹

(¹ State Key Laboratory of Advanced Transmission Technology, Global Energy Interconnection

Research Institute Co. Ltd., Beijing 102211, China)

(² School of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: Rhombohedral phase Mn-based Prussian white materials were synthesized by high-temperature coprecipitation method and the effect of synthesis temperature on the microstructure and electrochemical performance of the products was investigated. It is found that the crystallinity, particle size and Na-insertion capacity increase obviously with the increasing synthesis temperature. At a synthesis temperature of 90 °C, the first charge and discharge capacities of the product reach 142 and 139 mAh·g⁻¹ at 15 mA·g⁻¹. After 300 cycles at 30 mA·g⁻¹ and 600 cycles at 50 mA·g⁻¹, the discharge capacities are kept at 111 and 89 mAh·g⁻¹, respectively.

Keywords: sodium-ion batteries; cathode materials; Prussian white; electrochemical performance

0 引 言

随着能源和环境问题的日益严重, 开发清洁、可持续能源已成为全球范围内的研究热点^[1]。近年来, 国内外在太阳能、风能等清洁、可持续能源领域取得了迅猛发展, 而如何高效利用这类能源取决于

开发廉价、环保、长寿命的储能电池。铅酸电池作为储能电池目前已得到广泛使用, 但铅酸电池涉及环保问题。随着锂离子电池在新能源汽车中的广泛应用, 锂及其他贵重金属原料面临资源不足, 价格过高等不利因素^[2]。在此背景下, 一些新型、廉价、可持续的储能电池如钠离子电池、钾离子电池、镁离子

收稿日期: 2018-03-23。收修改稿日期: 2018-05-25。

国家电网公司科技项目(No.SGRIDGKJ[2017]328)资助。

*通信联系人。E-mail: xiejian1977@zju.edu.cn

电池、锂离子电池等成为研发的热点^[3-4]。特别是钠离子电池,由于其与锂离子电池具有相似的工作机理,及拥有充分、廉价的资源,尤其受到关注,目前已从基础研究逐渐过渡到产业化阶段^[5-10]。

尽管如此,钠离子电池的产业化目前仍面临众多问题,其一是开发合适的正极材料。由于钠离子具有较大的离子半径等不利因素,某些锂离子电池正极的对应材料,如 NaFePO_4 ^[11]、 Na_xCoO_2 ^[12]、 NaMn_2O_4 ^[13]、 $\text{NaNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ^[14]等作为钠离子电池正极时性能不理想,如低的容量,低的工作电压,短的循环寿命等。例如,橄榄石相的 LiFePO_4 材料目前已被广泛用作锂离子电池正极材料,但热力学稳定的钠柱石相 NaFePO_4 无电化学活性^[11]。相比之下,某些普鲁士蓝基材料由于具有开放的框架结构,有利于大尺寸离子如 Zn^{2+} ^[15]、 Mg^{2+} ^[16]、 Al^{3+} ^[17]的嵌入和脱出。因此,近年来普鲁士蓝基材料被广泛研究用作钠离子电池正极材料^[18-27]。在众多的普鲁士蓝基材料中,锰基材料由于相对高的工作电压,受到额外重视^[28-30]。研究发现,通过脱水^[29]、掺杂^[30-31]、导电材料包覆^[32]等方法可显著提高其循环性能。

钠基普鲁士蓝的化学式一般可写为 $\text{Na}_x\text{M1}[\text{M2}(\text{CN})_6]_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (其中 M1 和 M2 为过渡金属, $0 \leq x \leq 2$, $0 \leq y \leq 1$)。当 M1 为 Mn, M2 为 Fe 时即为本工作研究的锰基普鲁士白,由于钠含量较高呈现白色,因此称作普鲁士白。普鲁士蓝基材料一般在低温下通过共沉淀法制备,晶体结构中往往含有缺陷及较多结晶水,导致钠含量低于理论值,降低实际可得容量。研究表明,通过引入表面活性剂、提高反应温度等可提高晶体的完整度,从而提高产物的容量^[28,31,33]。在本研究中,采用共沉淀法制备锰基普鲁士白材料(Na-MnHCF),通过简单的提高共沉淀反应温度提高了产物的结晶性及钠含量,所得材料具有高的容量和长的循环稳定性。

1 实验部分

1.1 样品制备和结构表征

采用共沉淀法制备锰基普鲁士白材料(Na-MnHCF)。将 3 mmol 的十水亚铁氰化钠($\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich)和 0.24 mol 氯化钠(NaCl , 国药集团化学试剂有限公司)溶于含 100 mL 去离子水的烧杯中,充分搅拌均匀得到混合溶液,将混合溶液转移至容量为 500 mL 的烧瓶中,通过水浴锅将溶液加热到 50~90 °C。将 6 mmol 的一水硫酸锰

($\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich)溶于 100 mL 去离子水中,搅拌均匀后用蠕动泵逐滴加入到上述亚铁氰化钠和氯化钠混合溶液中,滴加速度为 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。滴加完毕后再陈化 2 h,陈化过程有利于提高产物结晶和减少晶格缺陷^[19],陈化时保持温度和搅拌速度不变。将白色沉淀充分离心洗涤,在 110 °C 真空干燥 18 h 得到普鲁士白材料。采用 X 射线衍射(XRD)对产物的物相作分析,所用仪器为理学电机 Rigaku D/Max-2550pc 粉末衍射仪, $\text{Cu K}\alpha$ 辐射($\lambda = 0.154 \text{ nm}$),工作电压为 40 kV,工作电流为 250 mA,扫描范围 $2\theta = 10^\circ \sim 60^\circ$ 。采用扫描电镜(SEM)对产物进行形貌分析及元素分析(EDX),所用仪器为日立 S-4800 扫描电子显微镜,加速电压为 200 kV。

1.2 电池组装与电化学性能测试

将普鲁士白材料粉末、聚偏氟乙烯(PVDF)粘结剂、导电炭黑(Super P)按质量之比 7:1:2 混合于 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)中,经充分搅拌得到电极浆料,将浆料涂布于铝箔上,经 110 °C 真空干燥 12 h 得到普鲁士白电极。以普鲁士白电极作为正极,以金属钠箔为负极,玻璃纤维(牌号 Whatman GF/D)为隔膜, $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaPF_6 的碳酸乙烯酯(EC)/碳酸二乙酯(DEC)溶液为电解液,以氟代碳酸乙烯酯(FEC)为电解液添加剂(体积为电解液体积的 5%),在充满氩气的手套箱中装配 CR2025 型纽扣电池。将所装配的电池静置 6 h 后,采用新威电池测试仪对电池进行恒电流充放电测试,电压范围为 2~4 V。在 VersaSTAT3 型电化学工作站上进行循环伏安(CV)测试,扫描电压范围 2~4.2 V (vs Na^+/Na),扫描速率 $0.1 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。在 VersaSTAT3 型电化学工作站上进行电化学阻抗谱(EIS)测试,频率范围 $10^{-2} \sim 10^5 \text{ Hz}$,振幅 10 mV。所有的电化学测试在室温条件下进行。

2 结果与讨论

图 1 为所得 Na-MnHCF 样品的 XRD 图,从图可知,所得的普鲁士白样品为菱方相结构。在低温制备条件下,普鲁士材料一般结晶为立方相结构,但通过改变合成条件,如加入表面活性剂得以得到钠含量更高的菱方相结构^[29,32,34],即在 25°和 35°的峰存在分峰现象,空间群由 $Fm\bar{3}m$ 转变为 $R\bar{3}m$,即晶体的对称性降低。本文通过将共沉淀反应在高温下进行,有利于提高钠含量,并使产物呈现菱方相,研究发现,室温下制备的样品分峰现象不明显,呈现立方到菱方的过度。随着合成温度的上升,普鲁士

白样品的结晶性呈上升趋势,表现为 25° 和 35° 处分峰更明显,且该峰与(202)峰相对强度增加。图 2 表明所得产物呈现白色。

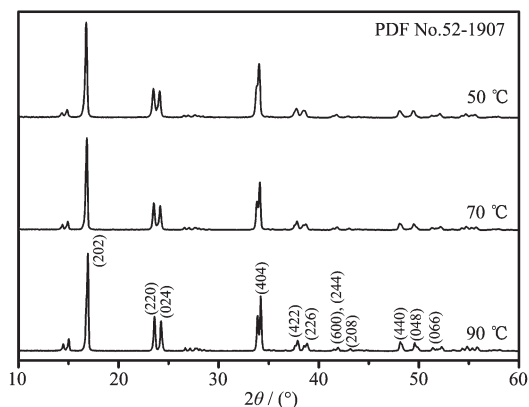


图 1 不同温度下合成的样品的 XRD 图

Fig.1 XRD patterns of the samples prepared at different temperatures

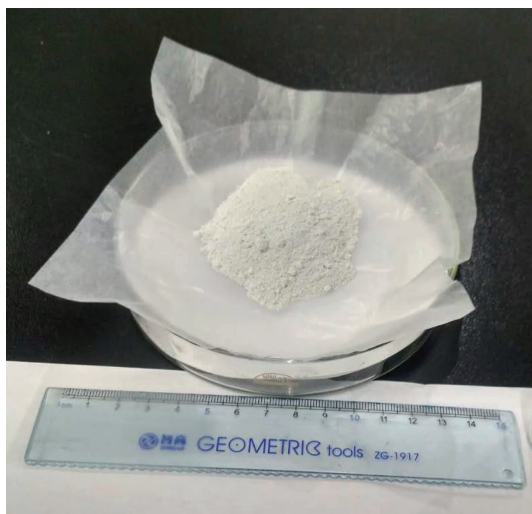


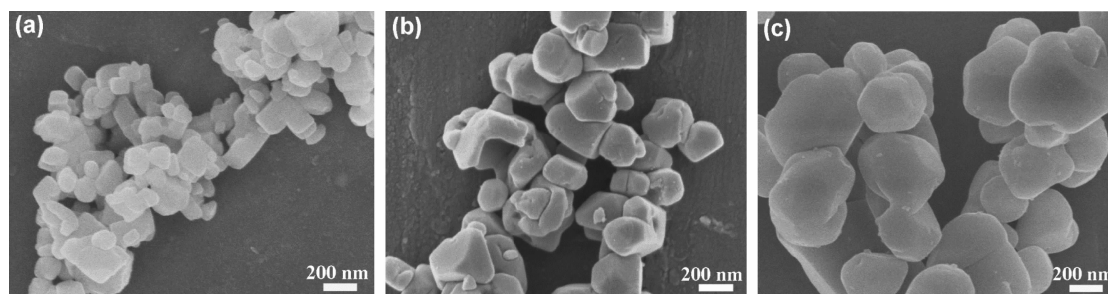
图 2 90 °C 下合成的普鲁士白粉末的外观照片

Fig.2 Appearance of the Prussian white powder prepared at 90 °C

图 3 为所得 Na-MnHCF 样品的 SEM 图,由图可知,样品尺寸为纳米级,并呈现无规则形状。而对于立方相普鲁士蓝材料,产物一般结晶为立方形状。在 50 °C 下合成的样品颗粒尺寸为 100~300 nm,颗粒尺寸分布不均匀。当反应温度提高到 70 °C 时,颗粒尺寸提高到 200~400 nm,且尺寸分布均匀度有所提高。在 90 °C 合成条件下,颗粒尺寸进一步提高到 300~500 nm,尺寸分布均匀度进一步提高,但仍处于纳米级,纳米级尺寸有利于钠离子的传输速率。由此可知,颗粒尺寸与合成温度由密切的联系,随着温度的升高,颗粒尺寸增加,而尺寸的增加有利于提高电极加工性能。

图 4 为不同温度下制备的普鲁士白样品在电流密度为 $15 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 下的充放电曲线。图 4a 表明 50 °C 下制备的样品首次充放电容量分别为 99 和 $96 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,远低于该材料的理论容量($170 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,基于 $\text{Na}_2\text{MnFe}(\text{CN})_6$),说明 50 °C 下制备的样品钠含量较低,结晶中存在较多的缺陷和结晶水。图 4b 表明,合成温度上升到 70 °C 时,首次充放电容量明显提高,分别为 135 和 $129 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,与较高的钠含量与较低的晶体缺陷度有关。当合成温度上升至 90 °C 时,首次充放电容量分别达到 142 和 $139 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,显示出高的容量及库伦效率(97.9%),与该材料高钠含量和低缺陷度密切相关(图 4c)。EDX 能谱分析表明,50, 70 和 90 °C 下 Na 和 Mn 的原子比分别为 1.2, 1.6 和 1.7,即随着合成温度的上升,钠含量增加和容量的增加相一致。图 4 表明所得普鲁士白样品的工作电压在 3.7 V 左右,高的工作电压可能与菱方相结构有关^[34]。

图 5 为在 90 °C 合成的普鲁士白样品的循环寿命。如图 5a 可知,在电流密度为 $30 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 下,首次放电容量为 $134 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,经过 300 次循环,容量仍



(a) 50, (b) 70 和 (c) 90 °C

图 3 不同温度下合成的样品的 SEM 图

Fig.3 SEM images of the samples prepared at different temperatures

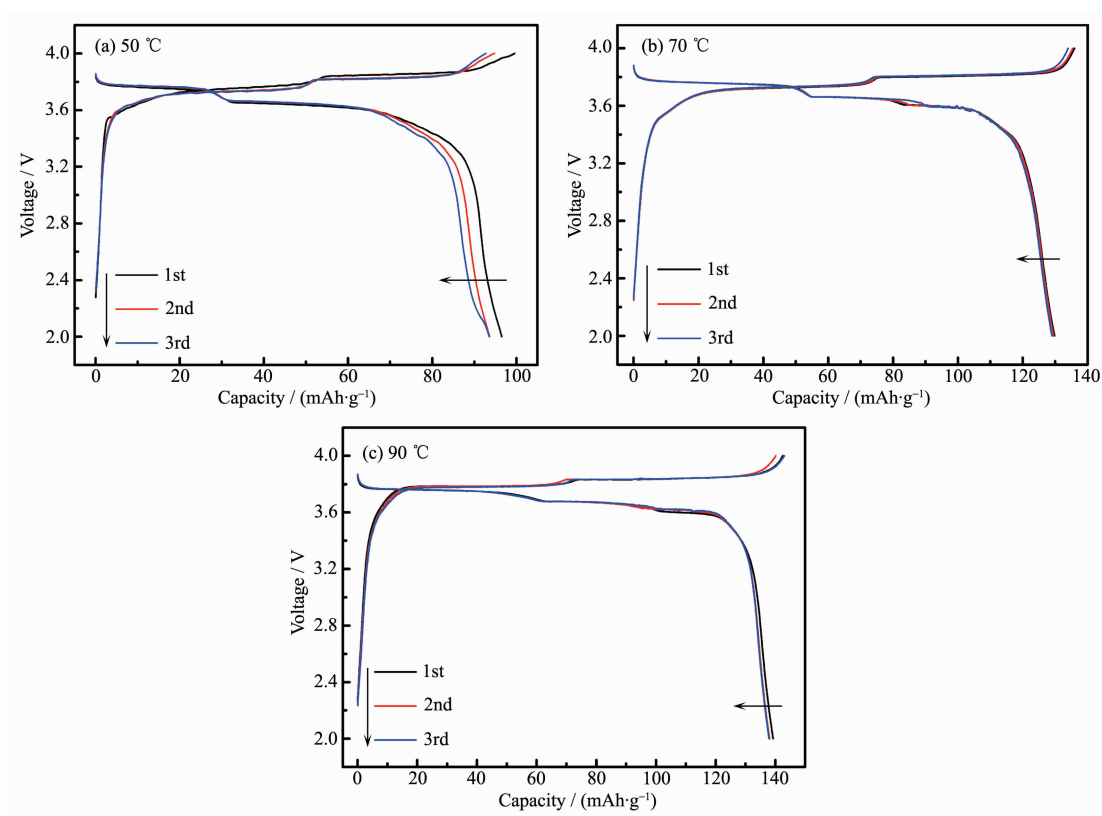


图 4 不同温度下合成的样品在 $15 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下的前 3 次充放电曲线

Fig.4 First three charge/discharge curves of the samples at $15 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ prepared at different temperatures

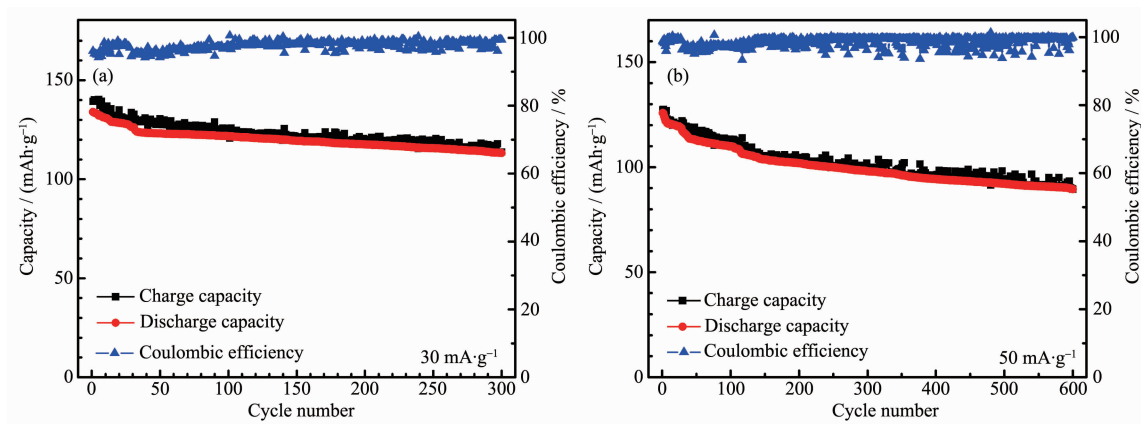


图 5 $90 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下合成样品在 (a) 30 和 (b) $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 下的循环寿命

Fig.5 Cycling performance of the sample prepared at $90 \text{ }^{\circ}\text{C}$ at (a) 30 and (b) $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$

有 $111 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 容量保持率达到 82% , 显示出优异的循环稳定性。如图 5b 所示, 在电流密度为 $50 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 下, 首次放电容量为 $125 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 经过 600 次循环, 容量仍保持在 $89 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$, 进一步表明该材料具有优异的循环稳定性。材料优异的循环稳定性与普鲁士材料内在的开放的框架结构有关, 该结构在反复的钠嵌入/脱出过程中可保持稳定。另外, 纳米结构也有利于快速的钠嵌入/脱出, 从而稳定该

框架结构。

图 6a 为 $90 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 下合成样品的循环伏安图。图中在 4.0 V 附近出现一个宽的氧化峰, 该峰对应于 2 个平台分离不太明显的充电曲线。在 $3.3 \sim 3.8 \text{ V}$ 之间出现 1 个较强的还原峰和 1 个较弱的还原峰, 各自对应于放电曲线上较高的电压平台和较低的电压平台。从图还可看出, 前 3 次 CV 曲线基本重合, 显示出高度的可逆性, 与充放电曲线相吻合。图 6b

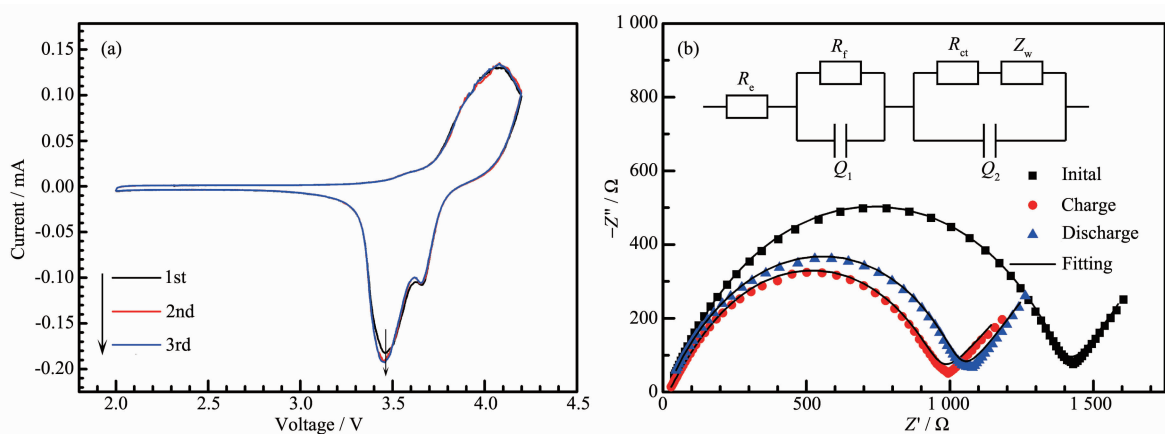


图 6 90 °C下合成样品的(a) CV 和(b) 不同充放电下的 EIS

Fig.6 (a) CV and (b) EIS of the sample prepared at 90 °C

表 1 电化学阻抗谱的拟合结果

Table 1 Fitting results of the EIS

State	R_e / Ω	R_f / Ω	Q_1		R_{ct} / Ω	Q_2	
			Y	n		Y	n
Initial	16.7	194	6.0×10^{-5}	0.61	1 183	4.9×10^{-6}	0.84
Charge	19.6	179	7.6×10^{-5}	0.57	754	7.8×10^{-6}	0.84
Discharge	15.5	199	2.7×10^{-5}	0.68	808	5.3×10^{-6}	0.86

为 90 °C下合成样品在不同充放电状态下的阻抗谱,每个图谱由高频和中频区的半圆和低频区的斜线组成,该阻抗谱可用图 6b 的插图的等效电路来拟合。在等效电路中, R_e 代表欧姆电阻, R_f 和 Q_1 分别代表固态电解质膜(SEI)电阻和对应的弛豫电容, R_{ct} 和 Q_2 分别代表电荷传输电阻和双电层电容, Z_w 代表钠离子的体相扩散电阻,阻抗谱的拟合结果见表 1。表中 Y 为恒相位元 Q_1 和 Q_2 的导纳响应, n 为角频率的指数。从表中可以看出,电极的起始状态的 R_{ct} 较大,可能与该材料低的电导率有关。充电后 R_{ct} 明显减少,再次嵌钠后 R_{ct} 又有所上升,但仍低于起始状态的值,说明经过充放电循环后,电极被活化^[26]。表 1 表明在不同的充放电状态下,SEI 电阻和欧姆电阻变化不大。

3 结 论

采用高温共沉淀法制备了纳米结构的普鲁士白材料,所得材料具有高的钠含量和低的缺陷度,用作钠离子电池正极材料时具有高的容量和较高的工作电压。随着合成温度的提高,产物的结晶性和颗粒尺寸增加,而晶格缺陷度降低,容量也随着上升。在 $15 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流下,90 °C下合成的样品的首次充放电容量分别达到 142 和 $139 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 。在

$30 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流下,经过 300 次循环,容量保持率为 82%,显示出优异的循环寿命,作为钠离子电池正极材料具有很好的应用前景。

参考文献:

- [1] Chu S, Cui Y, Liu N. *Nat. Mater.*, **2017**,**16**(1):16-22
- [2] Tarascon J M. *Nat. Chem.*, **2012**,**2**(6):510
- [3] Kubota K, Dahbi M, Hosaka T, et al. *Chem. Rec.*, **2018**,**18**(4):459-479
- [4] Wang Y R, Chen R P, Chen T, et al. *Energy Storage Mater.*, **2016**,**4**:103-129
- [5] Pan H L, Hu Y S, Chen L Q. *Energy Environ. Sci.*, **2013**,**6**(8):2338-2360
- [6] ZHANG Ning(张宁), LIU Yong-Chuang(刘永畅), CHEN Cheng-Cheng(陈程成), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2015**,**31**(9):1739-1750
- [7] Xiang X D, Zhang K, Chen J. *Adv. Mater.*, **2015**,**27**(36):5343-5364
- [8] Fang C, Huang Y H, Zhang W X, et al. *Adv. Energy Mater.*, **2016**,**6**(5):1501727
- [9] Chen S Q, Wu C, Shen L F, et al. *Adv. Mater.*, **2017**,**29**(48):1700431
- [10] Deng J Q, Luo W B, Chou S L, et al. *Adv. Energy Mater.*, **2018**,**8**(4):1701428

- [11]Moreau P, Guyomard D, Gaubicher J, et al. *Chem. Mater.*, **2010**,**22**(14):4126-4128
- [12]Blangero M, Carlier D, Pollet M, et al. *Phys. Rev. B*, **2018**,**77**(18):184116
- [13]Liu X Z, Wang X, Iyo A, et al. *J. Mater. Chem. A*, **2014**,**2**(36):14822-14826
- [14]WANG Yong(王勇), LIU Wen(刘雯), GUO Rui(郭瑞), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), **2018**,**34**(4):750-756
- [15]Zhang L Y, Chen L, Zhou X F, et al. *Adv. Energy Mater.*, **2015**,**5**(2):1400930
- [16]Sun X Q, Duffort V, Nazar L F. *Adv. Sci.*, **2016**,**3**(8):1600044
- [17]Li Z, Xiang K, Xing W T, et al. *Adv. Energy Mater.*, **2015**,**5**(5):1401410
- [18]Lee H W, Wang R Y, Pasta M, et al. *Nat. Commun.*, **2014**,**5**:5280(6 Pages)
- [19]Wu X Y, Wu C H, Wei C X, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**,**8**(8):5393-5399
- [20]Liu Y, Qiao Y, Zhang W X, et al. *Nano Energy*, **2015**,**12**:386-393
- [21]Lu Y H, Wang L, Cheng J G, et al. *Chem. Commun.*, **2012**,**48**(52):6544-6546
- [22]Ren W H, Qin M S, Zhu Z X, et al. *Nano Lett.*, **2017**,**17**(8):4713-4718
- [23]You Y, Wu X L, Yin Y X, et al. *Energy Environ. Sci.*, **2014**,**7**(5):1643-1647
- [24]You Y, Yao H R, Xin S, et al. *Adv. Mater.*, **2016**,**28**(33):7243-7248
- [25]Chen R J, Huang Y X, Xie M, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**,**8**(25):16078-16086
- [26]Huang Y X, Xie M, Zhang J T, et al. *Nano Energy*, **2017**,**39**:273-283
- [27]Yang D Z, Xu J, Liao X Z, et al. *Chem. Commun.*, **2015**,**51**(38):8181-8184
- [28]Wang L, Lu Y H, Liu J, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**,**52**(7):1964-1967
- [29]Song J, Wang L, Lu Y H, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**,**137**(7):2658-2664
- [30]Yang D Z, Xu J, Liao X Z, et al. *Chem. Commun.*, **2014**,**50**(87):13377-13380
- [31]Peng J, Wang J S, Yi H C, et al. *Adv. Energy Mater.*, **2018**,**8**(11):1702856
- [32]Li W J, Chou S L, Wang J Z, et al. *Nano Energy*, **2015**,**13**:200-207
- [33]You Y, Yu X Q, Yin Y X, et al. *Nano Res.*, **2015**,**8**(1):117-128
- [34]Ji Z, Han B, Liang H T, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**,**8**(49):33619-33625