

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2023.03.006

## 普鲁士蓝类似物衍生负极材料储钾电化学性能研究

都玲玲<sup>1</sup>, 夏雅兵<sup>2</sup>, 苏芸<sup>1,3\*</sup>, 王雁<sup>3</sup>, 王亚清<sup>3</sup>, 王斌<sup>3</sup>

(1. 新乡学院 3D 打印学院, 新乡 453000; 2. 新乡职业技术学院 数控技术系, 新乡 453000; 3. 新乡学院 物理与电子工程学院, 新乡 453000)

**摘要:** 通过常温离子交换制备出多孔普鲁士蓝类似物 (FeZnCo-PB), 然后高温退火处理获得衍生材料 (FeZnCo-PB-500), 并将其作为钾离子电池负极材料。对目标产物进行了 SEM、TEM、XRD、BET 表征, 研究了 FeZnCo-PB-500 电极材料的形貌和结构。FeZnCo-PB-500 负极材料展现出优异的储钾性能 (长循环稳定性和高倍率性能)。在 100 和 1000 mA/g 的电流密度下, FeZnCo-PB-500 电极分别循环 200 圈和 400 圈后可逆容量还能分别达到 236 mAh/g 和 151 mAh/g。

**关键词:** 普鲁士蓝类似物; 衍生材料; 纳米球; 负极; 钾离子电池

**中图分类号:** TQ15

**文献标志码:** A

## Electrochemical properties of Prussian blue analog-derived anode materials for potassium storage

Du Lingling<sup>1</sup>, Xia Yabing<sup>2</sup>, Su Yun<sup>1,3\*</sup>, Wang Yan<sup>3</sup>, Wang Yaqing<sup>3</sup>, Wang Bin<sup>3</sup>

(1. School of 3D Printing, Xinxiang University, Xinxiang 453000, China; 2. Department of CNC Technology, Xinxiang Vocational and Technical College, Xinxiang 453000, China; 3. School of Physics and Electronic Engineering, Xinxiang University, Xinxiang 453000, China)

**Abstract:** Porous Prussian blue analogs (FeZnCo-PB) was prepared by ion exchange at room temperature, and then annealed at high temperature to obtain derivative materials (FeZnCo-PB-500), which were used as anode materials for potassium ion batteries. The target product was characterized by SEM, TEM, XRD and BET, and the morphology and structure of FeZnCo-PB-500 electrode were studied. The FeZnCo-PB-500 anode material exhibits excellent potassium storage performance (long-cycle stability and high-rate capability). At current densities of 100 and 1000 mA/g, the FeZnCo-PB-500 electrode can achieve reversible capacities as high as 236 mAh/g and 151 mAh/g after 200 and 400 cycles, respectively.

**Keywords:** Prussian blue analogs; derived materials; nanospheres; anode; potassium ion batteries

随着科技的发展, 智能手机、笔记本和电动汽车的广泛使用, 具有优异电化学性能的储能系统在人

们生活中发挥着非常重要的作用<sup>[1-4]</sup>。因此, 近年来钠离子电池、钙离子电池、钾离子电池等各种储能系

收稿日期: 2022-03-25

修回日期: 2022-04-08

作者简介: 都玲玲 (1984—), 女, 工程硕士, 讲师, 主要从事新能源研究及应用, email: dulingling111@126.com

通信作者: 苏芸 (1985—), 女, 工学博士, 讲师, 主要从事新能源研究及应用, email: suyun0925@163.com

基金项目: 国家自然科学基金委国家自然科学基金联合基金 (U1904198), 河南省科技攻关计划 (202102210001), 河南省自然科学基金青年基金项目 (202300410015), 河南省教育厅高等学校重点科研项目计划 (21B430014)

统被广泛研究<sup>[5-7]</sup>。商业化的锂离子电池是较为成熟的储能系统,但是有限的锂资源极大地限制了其可持续应用,需要研究者们开发新的储能器件<sup>[8-10]</sup>。最近,由于钾资源丰富且易形成稳定的插钾石墨( $\text{KC}_8$ )、电解质成本低、弱路易斯酸性,钾离子电池(PIBs)被广泛的关注。由于钾离子电池在循环过程中会产生枝晶会导致循环性能差,寻找合适的电极材料至关重要的<sup>[11-14]</sup>。

目前石墨、氮掺杂石墨烯、金属氧化物、碳纳米管、金属磷化物和金属硒化物是研究较多的钾离子电池负极材料。大多数碳材料的储钾可逆容量低于 $220 \text{ mAh/g}$ <sup>[15]</sup>。大的钾离子半径难嵌入电极材料,导致慢的动力学和低电化学活性<sup>[16-17]</sup>。在嵌钾和脱钾的过程中,石墨电极存在大的体积膨胀和产生钾枝晶,从而导致循环性差<sup>[18]</sup>。因此,开发可以高效储钾的新型负极材料成为当前研究的重点之一。

通过简单的常温离子交换法制备多孔 $\text{FeZnCo-PB-500}$ ,然后进行热处理获得低成本的 $\text{FeZnCo-PB-500}$ ,展现出了优异的储钾性能(长循环稳定和高可逆容量)。结果表明,在 $100 \text{ mA/g}$ 和 $1000 \text{ mA/g}$ 电流密度下,分别循环200和400圈后, $\text{FeZnCo-PB-500}$ 电极还能分别保持236和 $151 \text{ mAh/g}$ 可逆容量,且表现出了优异的倍率性能。因此,通过常温离子交换法和热处理法制备的新型电极具有极大的广阔潜力。

## 1 实验

### 1.1 试剂与仪器

PVP(聚乙烯吡咯烷酮)、NMP(N-甲基吡咯烷酮)、钴氰化钾、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnCl}_2$ 和PVDF(聚偏氟乙烯),均为分析纯,购自国药集团化学试剂有限公司;乙炔黑、铜箔、钾块、KFSI电解液、玻璃纤维膜均为电池级,购自苏州多多化学科技有限公司。

采用扫描电子显微镜(FESEM, JSM-6700F型,日本JEOL公司)和透射电镜(TEM, JEM-200CX型,日本JEOL公司)对材料的形貌进行表征。采用热重分析仪(TG, STA 409 PG/P型,德国耐驰仪器公司),X射线衍射仪(XRD, SmartLab型,日本理学公司)和比表面积测试仪(BET, ASAP 2460型,麦克默瑞提克公司)对样品进行结构表征。上海辰华仪器有限公司的CHI-760e电化学工作站测试循环伏安曲线(CV,扫速 $0.1 \text{ mV/s}$ )和交流阻抗(EIS,测

试范围 $0.01 \text{ Hz} \sim 100 \text{ kHz}$ )。

### 1.2 $\text{FeZnCo-PB}$ 的制备

将PVP(1.2 g)和钴氰化钾(0.664 g)加到的去离子水(40.0 mL)中搅拌(10 min),形成均匀的分散溶液A。分散溶液B是将 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0.556 g)加入40.0 mL的去离子水中搅拌10 min获得。分散溶液C是将 $\text{ZnCl}_2$ (0.684 g)加入40.0 mL的去离子水中搅拌10 min获得。将溶液B缓慢加入到溶液A中搅拌30 min,接着将溶液C缓慢加入上述混合溶液中继续搅拌30 min,静止24 h。随后用去离子水离心洗涤3次,放入烘箱中,在 $80^\circ\text{C}$ 下烘干12 h,获得 $\text{FeZnCo-PB}$ 。

### 1.3 $\text{FeZnCo-PB-500}$ 的制备

$\text{FeZnCo-PB-500}$ 通过一步锻烧碳化处理获得。具体来说,将 $\text{FeZnCo-PB}$ 在氮气气氛下加热至 $500^\circ\text{C}$ ,其升温速率控制为 $2^\circ\text{C/min}$ ,并保温3 h,随后自然冷却至室温。随后用HCl(5 mol/L)浸泡24 h,清洗至中性。最后,放入烘箱中 $80^\circ\text{C}$ ,12 h烘干获得 $\text{FeZnCo-PB-500}$ 。

### 1.4 电化学性能测试

采用NMP作为溶剂,将 $\text{FeZnCo-PB-500}$ 、乙炔黑和PVDF(质量比为7:2:1)混合。然后用均浆机进行匀浆,浆液均匀点涂在铜箔上,随后真空干燥12 h( $80^\circ\text{C}$ )。电解液是 $1.0 \text{ mol/L}$  KFSI(溶剂为 $\text{EC}:\text{DEC} = 1:1$ )。在手套箱中组装扣式电池,以钾片为对电极,并采用蓝电CT2001A系统对扣式电池进行测试( $5 \text{ mV} \sim 3.0 \text{ V}$ )。

## 2 结果与讨论

### 2.1 材料形貌和结构表征

利用简单的离子交换法了合成普鲁士蓝类似物( $\text{FeZnCo-PB}$ ),然后通过高温退火处理得到多孔纳米球结构的衍生材料( $\text{FeZnCo-PB-500}$ )。图1(a)和图1(b)分别为 $\text{FeZnCo-PB}$ 的扫描电镜和透射电镜图,可以清晰的看到其呈现均匀的纳米球状形貌,而且其表面比较光滑。图1(c)和图1(d)为 $\text{FeZnCo-PB-500}$ 形貌图, $\text{FeZnCo-PB-500}$ 表面明显比没有经过退火处理的粗糙,表明高温热处理使其表面相对粗糙。另外, $\text{FeZnCo-PB-500}$ 保持了较好的纳米球状形貌,表明高温退火处理没有破坏其结构,为充放电过程提供缓冲空间,从而具有较好的循环稳定性。

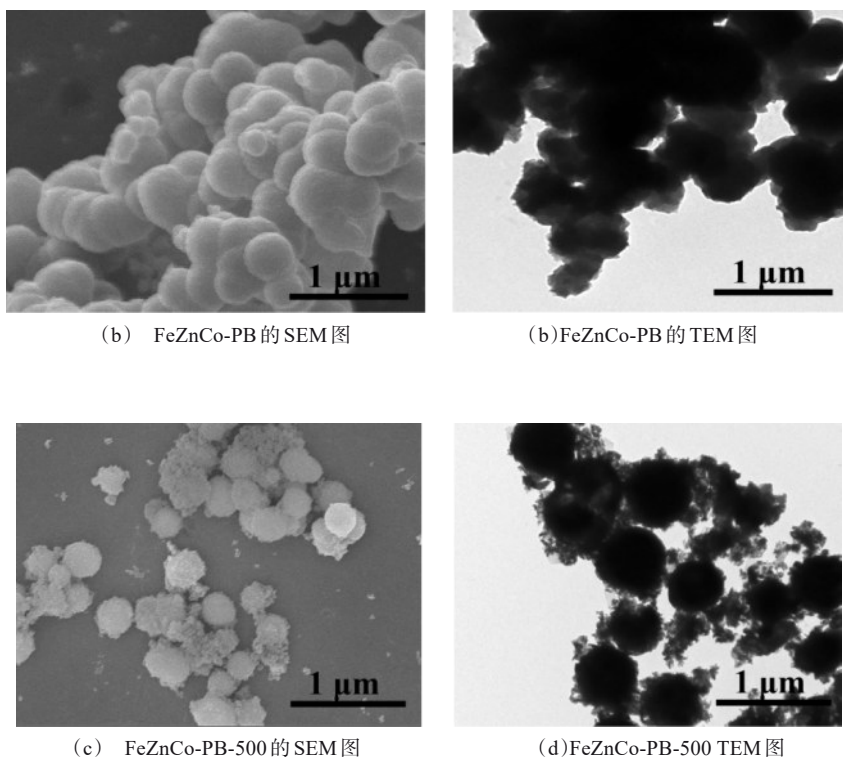


图 1 FeZnCo-PB 和 FeZnCo-PB-500 的 SEM 和 TEM 形貌图

Fig.1 SEM and TEM morphologies of FeZnCo-PB and FeZnCo-PB-500

我们对 FeZnCo-PB 和 FeZnCo-PB-500 材料进行了 XRD 表征,如图 2(a)所示。XRD 中可以看出通过离子交换制备得到的 FeZnCo-PB 具有很好的晶体结构<sup>[16]</sup>。高温退火处理后获得的 FeZnCo-PB-500 晶体结构也保持较好。同时,在  $2\theta=20^\circ$  处产生了一个较明显的碳峰,表明 FeZnCo-PB-500 具有较好的导电性。在氮气条件下 FeZnCo-PB 热重测试结果如图 2(b)所示。从热重曲线可以看到 FeZnCo-PB 前  $200^\circ\text{C}$  的质量损失,主要为结晶水和吸附水的蒸发。随后质量的损失,主要归属于基体的分解形成多孔结构。 $600^\circ\text{C}$  前的快速失重主要是材料结构会破坏,因此我们选择了  $500^\circ\text{C}$  的退火温度。

如图 2(c)所示,为了探究反应高温退火处理对样品比表面积的影响,分别对 FeZnCo-PB 和 FeZnCo-PB-500 做了比表面积分析。结果表明,FeZnCo-PB 和 FeZnCo-PB-500 的比表面积分别为  $354$  和  $298\text{ m}^2/\text{g}$ ,说明高温退火处理使样 FeZnCo-PB 比表面积略微减小。FeZnCo-PB-500 较大的比表面积有利于其在电解液中的浸润,同时也为钾离子的运输提供通道,提高了材料的储钾性能。根据 IUPAC 规

则可知,FeZnCo-PB 和 FeZnCo-PB-500 的  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线为 IV 型等温线,说明其具有介孔结构<sup>[19]</sup>。从图 2(d)可以看出 FeZnCo-PB-500 的孔径分布呈现出介孔结构,孔径分布在  $3\text{ nm}$  左右。另外,FeZnCo-PB-500 存在少量  $12\text{ nm}$  以上的孔,这有利于促进钾离子的扩散。

## 2.2 电化学性能分析

图 3a 为 FeZnCo-PB-500 电极在  $100\text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$  的电流密度下,前 3 圈充放电曲线。FeZnCo-PB-500 电极初始放电/充电比容量为  $1146/312\text{ mAh/g}$ 。但是 FeZnCo-PB-500 电极展现出了较低的库仑效率 ( $27.2\%$ ),主要归因于固体电解质界面(SEI)膜的形成和发生了一些不可逆的副反应<sup>[20]</sup>。图 3b 为  $0.1\text{ mV/s}$  的扫描速率下,FeZnCo-PB-500 电极前 3 圈的 CV 曲线。在首圈循环中出现  $1.3\text{ V}$  的强阴极峰,但在第 2 圈和第 3 圈循环中消失。在  $0.3\text{ V}$  附近宽的阴极峰可归因于钾离子逐步嵌入电极中。在第 1 圈的阳极扫描过程中, $0.7$ 、 $1.4$  和  $1.7\text{ V}$  附近的宽峰源于从电极中提取钾的过程<sup>[21]</sup>。在随后的 2 圈循环中, CV 曲线几乎重叠,表明储钾过程具有较好的可

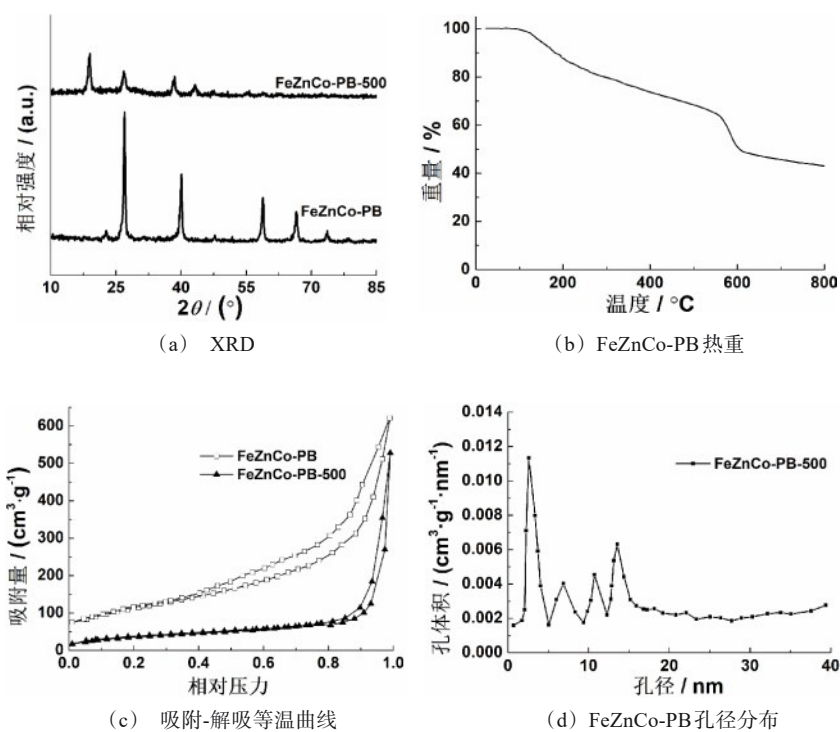


图2 FeZnCo-PB和FeZnCo-PB-500的结构表征

Fig.2 Structural characterization of FeZnCo-PB and FeZnCo-PB-500

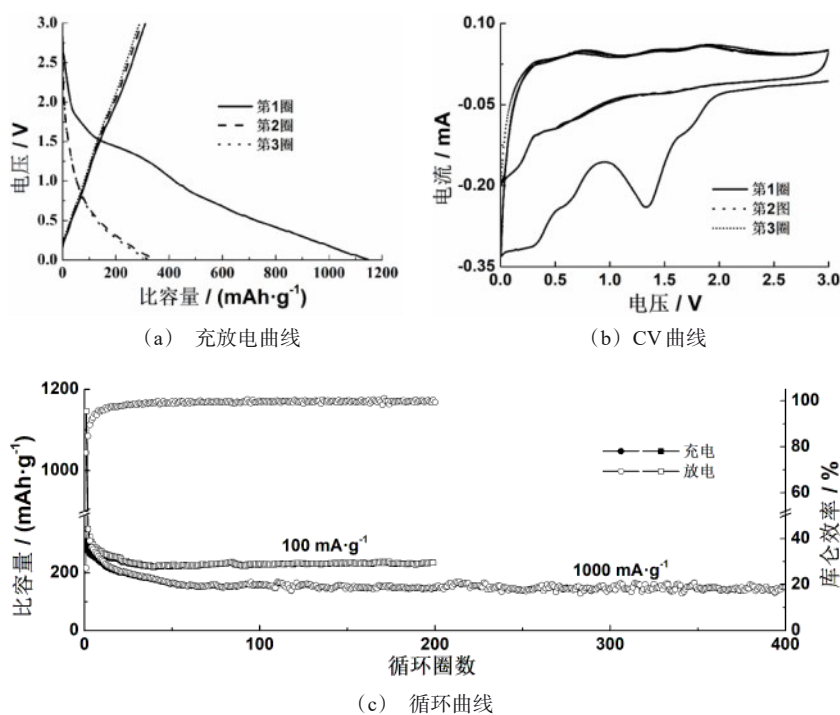


图3 FeZnCo-PB-500 电化学性能

Fig.3 Electrochemical properties of FeZnCo-PB-500



逆性。图3c为FeZnCo-PB-500电极的循环曲线。在100 mA/g电流密度下循环200圈,FeZnCo-PB-500电极还能维持236 mAh·g<sup>-1</sup>的可逆容量。在随后的循环过程中,FeZnCo-PB-500的库仑效率维持在95%~100%之间。同时,在1000 mA/g的大电流密度下循环400圈,FeZnCo-PB-500电极的可逆容量还能维持151 mAh/g,表明其具有较好的长循环稳定性。同样,Qian等人<sup>[22]</sup>合成了一种铁镍普鲁士蓝类似物,通过退火处理获得的电极材料也展现出了较为优异的储钾性能(100 mA/g的电流密度下,循环500圈后能保持286.3 mAh/g的可逆容量),表明

鲁士蓝类似物衍生材料是一种非常有潜力的钾离子负极材料。

图4a为FeZnCo-PB-500电极的倍率性能测试结果。在25、50、100、1000和5000 mA/g电流密度下,可逆容量分别为324、279、224、186和123 mAh/g。当电流密度恢复到100 mA g<sup>-1</sup>时,可逆容量可以恢复到224 mAh/g,表明FeZnCo-PB-500负极具有较好的倍率性能。如图4b为FeZnCo-PB-500电极的EIS图,可以看出电极循环1/50圈后的电荷转移阻抗为3500/1800 Ω,这表明电极材料会逐渐活化<sup>[16]</sup>。

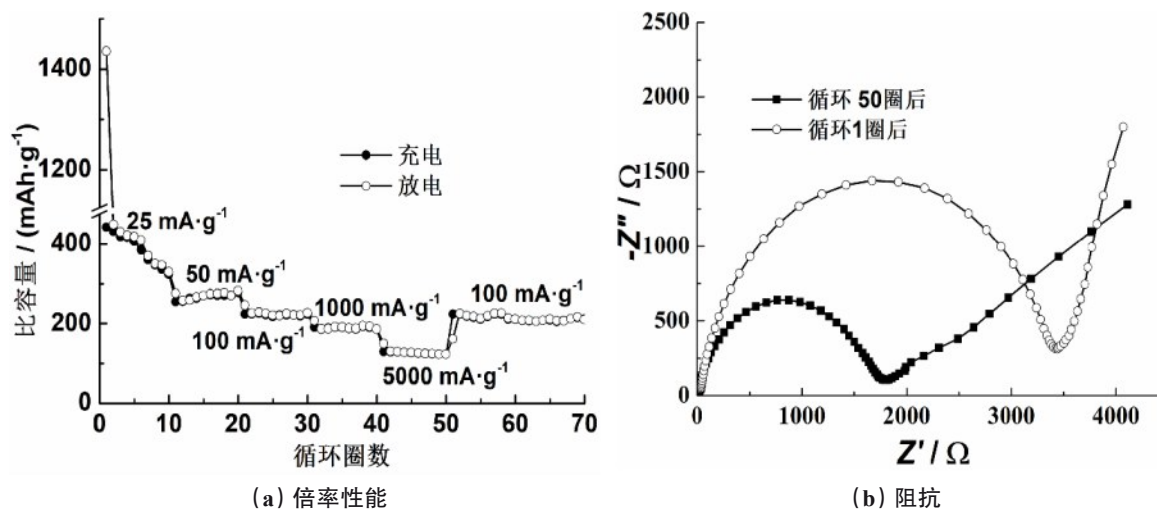


图4 FeZnCo-PB-500的倍率性能和电化学阻抗

Fig. 4 Rate performance and electrochemical impedance of FeZnCo-PB-500

### 3 结语

通过常温离子交换反应成功的制备普鲁士蓝类似物,随后通过高温退火获得了多孔纳米球(FeZnCo-PB-500),并将其作为钾离子电池负极材料。在100 mA/g电流密度下,FeZnCo-PB-500电极材料循环200圈后,还能维持高达236 mAh/g的可逆容量。另外,在1000 mA/g电流密度下循环400圈后,其容量还能保持在151 mAh/g。FeZnCo-PB-500呈现的多孔纳米球,为钾离子的传输提供了便捷通道和体积膨胀提供了缓冲空间,使其展现出了优异的储钾性能。

### 参考文献

[1] Chen X D, Zhang H, Liu J H, et al. Vanadium-based

cathodes for aqueous zinc-ion batteries: Mechanism, design strategies and challenges[J]. Energy Storage Materials, 2022, 50: 21-46.

- [2] Chen X D, Lv L P, Sun W W, et al. Ultrasmall MoC nanoparticles embedded in 3D frameworks of nitrogen-doped porous carbon as anode materials for efficient lithium storage with pseudocapacitance[J]. Journal Materials Chemistry A, 2018, 6(28): 13705-13716.
- [3] 苏展, 于金山, 董浩, 等. 花状Ni(OH)<sub>2</sub>的制备及其电化学性能研究[J]. 电镀与精饰, 2022, 44(2): 16-19.
- [4] Chen X D, Sun W W, Wang Y. Covalent organic frameworks for next-generation batteries[J]. ChemElectro-Chem, 2020, 7(19): 3905-3926.
- [5] 苏展, 于金山, 裴锋, 等. 溶剂热法制备形貌可控的NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>超电材料及其性能研究[J]. 电镀与精饰, 2021, 43(12): 1-6.
- [6] 张永霞, 王玫, 方华, 等. Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/碳纳米管复合膜的超级

- 电容器性能[J]. 电镀与精饰, 2020, 42(02): 1-4.
- [7] Chen X D, Zhang H, Ci C G, et al. Few-layered boronic ester based covalent organic frameworks/carbon nanotube composites for high-performance K-organic batteries[J]. ACS Nano, 2019, 13(3): 3600-3607.
- [8] 范庆科, 孟庆华. V-Ti-Ni-Co-Ce 钒基电池合金电化学性能的研究[J]. 电镀与精饰, 2019, 41(11): 6-9.
- [9] 曾仔明, 赵青, 巩家旭, 等. 水热法制备绒花状  $\text{NiCo}_2\text{O}_4$  及其电容性能研究[J]. 材料保护, 2019, 52(11): 85-90.
- [10] 马群, 史艳华, 迟嘉鹏, 等. 阳极电沉积 Mn-Mo 氧化物/石墨烯复合材料及其电化学性能[J]. 材料保护, 2018, 51(10): 66-69, 83.
- [11] Wang N N, Chu C X, Xu X, et al. Comprehensive new insights and perspectives into Ti-based anodes for next-generation alkaline metal ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) ion batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8(27): 1801888.
- [12] Kim H, Kim J C, Bianchini M, et al. Recent progress and perspective in electrode materials for K-ion batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2017, 8(9): 1702384.
- [13] Chen X D, Li Y S, Wang L, et al. High lithium affinity chemically-exfoliated 2D covalent organic frameworks [J]. Advanced Materials, 2019, 31(29): 1901640.
- [14] Yang J L, Ju Z C, Jiang Y, et al. Enhanced capacity and rate capability of nitrogen/oxygen dual-doped hard carbon in capacitive potassium-ion storage[J]. Advanced Materials, 2018, 30: 1700104.
- [15] Chen X D, Xu Y J, Du F H, et al. Covalent organic framework derived boron/oxygen codoped porous carbon on CNTs as an efficient sulfur host for lithium-sulfur batteries[J]. Small Methods, 2019, 3(11): 1900338.
- [16] Chen X D, Zhang H, Yan P, et al. Bipolar fluorinated covalent triazine framework cathode with high lithium storage and long cycling capability[J]. RSC Advances, 2022, 12(18): 11484-11491.
- [17] Xiong P X, Wu J X, Zhou M F, et al. Bismuth-antimony alloy nanoparticle@porous carbon nanosheet composite anode for high-performance potassium-ion batteries[J]. ACS Nano, 2020, 14(1): 1018-1026.
- [18] Cao B, Zhang Q, Liu H, et al. Graphitic carbon nanocage as a stable and high power anode for potassium-ion batteries[J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8(25): 1801149.
- [19] Yang Z P, Chen X D, Yan P, et al. Novel metal organic frameworks derived nitrogen-doped porous carbon-covered  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanoparticle composites as anode materials for efficient lithium storage[J]. Ionics, 2022, 28(9): 4149-4158.
- [20] Wang W, Zhou J H, Wang Z P, et al. Short-range order in mesoporous carbon boosts potassium-ion battery performance[J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8(5): 1701648.
- [21] Liu T C, Chen X D, Zhan C C, et al. Selective lithium deposition on 3D porous heterogeneous lithiophilic skeleton for ultrastable lithium metal anodes[J]. Chem-NanoMat, 2020, 6(8): 1200-1207.
- [22] Chen X X, Zeng S Y, Muheiyati H, et al. Double-shelled Ni-Fe-P/N-doped carbon nanobox derived from a prussian blue analogue as an electrode material for K-ion batteries and Li-S batteries[J]. ACS Energy Letter, 2019, 4(7): 1496-1504.