

钒基普鲁士蓝类似物 VHCF 用于水系铜电池正极

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2023.03.009

文小雨¹ 张昌凡²
向楷雄^{3,4} 周伟⁵
陈晗⁵

1. 湖南工业大学
包装与材料工程学院
湖南 株洲 412007
2. 湖南工业大学
交通工程学院
湖南 株洲 412007
3. 株洲冶炼集团
博士后工作站
湖南 株洲 412007
4. 中南大学
冶金工程博士后流动站
湖南 长沙 410083
5. 长沙学院
材料与环境工程学院
湖南 长沙 410022

摘要: 针对开发高性能水系铜电池电极材料的迫切需求,通过简易的共沉淀法制备钒基普鲁士蓝类似物铁氰化钒(VHCF)用作水系铜电池正极,考察反应温度及转速对 VHCF 样品表面形貌及微观结构的影响,探究不同 VHCF 样品在电化学性能上的差异,并分析 VHCF 样品的铜离子储存机理。研究表明:通过适当提升反应温度及搅拌器的转速,可以制备出 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 含量高,粒径小且结构稳定的立方相 VHCF;丰富的 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 可以为 Cu^{2+} 离子提供更多的化学活位点,较小的粒径有利于提高 Cu^{2+} 离子的扩散速率,与普鲁士蓝骨架结合更稳定的结晶水则能改善电池循环稳定性;电化学反应过程中, Cu^{2+} 离子会取代 VHCF 骨架中的 V^{5+} 离子形成不可逆新相。VHCF 正极在 0.1 A/g 电流密度下的首次放电比容量高达 146.5 mA·h/g,循环 500 次后,保留了 56.1 mA·h/g 的可逆容量;在 1.0 A/g 的大电流密度下的放电比容量仍有 60.1 mA·h/g。因此,钒基普鲁士蓝类似物 VHCF 在水系铜电池中的应用,为设计及发展水系铜电池高性能电极材料提供了新的可能性。

关键词: 普鲁士蓝类似物;铁氰化钒;水系电池;铜电池;正极材料

中图分类号: TM911

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2023)03-0065-11

引文格式: 文小雨,张昌凡,向楷雄,等.钒基普鲁士蓝类似物 VHCF 用于水系铜电池正极[J].包装学报,2023,15(3):65-75.

1 研究背景

随着能源危机和环境恶化日益严重,开发并使用清洁、低成本、可再生能源已迫在眉睫。然而,风能、太阳能、潮汐能、地热能等新能源受气候、纬度位置、地形等自然条件的限制,在时间和空间上出现供需严重失衡。对此,大力发展电化学储能系统是目前公认的最有效的解决策略。在众多的储能设备中,可充电锂离子电池由于其高能量密度、高功率容量、

成熟的技术和完整的产业链,几乎主导了便携式电子设备、电动汽车和大型储能设备的市场。但是,锂离子电池面临着安全性低、锂储量低、成本高等问题,发展下一代可替代锂离子电池的储能设备十分重要^[1-4]。目前,水系可充电电池因其成本低、安全性高、环境友好和离子导电率良好等独特优势,吸引了众多研究者的关注。铝、锰、锌、铁和铜(Cu)等多价金属在水系电解质中相对稳定,且具有多电子转移特性,使其直接用作水系可充电电池的负极时,

收稿日期: 2022-11-04

基金项目: 湖南省研究生科研创新基金资助项目(CX20211073)

作者简介: 文小雨(1996-),女,湖南岳阳人,湖南工业大学博士生,主要研究方向为新能源储能材料,
E-mail: 2992972214@qq.com

通信作者: 张昌凡(1960-),男,湖北武昌人,湖南工业大学教授,博士生导师,主要从事复杂工业过程控制、机车状态监测、包装材料及装备、协同控制研究, E-mail: zhangchangfan@263.net

可以提供较高的比容量^[5-8]。在这些金属中,金属Cu因其反应电位高(比标准氢电极高0.34 V)、理论比容量高(844 mA·h/g和7558 mA·h/cm³)以及天然储容量大的特点脱颖而出^[9-10]。

WU X. Y. 等^[11]报道了Cu²⁺作为电荷载流子水系二次电池,在储能方面具有优异的氧化还原活性,并通过非原位X射线衍射(Ex-situ X-ray powder diffractometer, Ex-situ XRD)及X射线吸收近边结构测试结果,揭示了硫电极以S ↔ CuS ↔ Cu₂S的顺序转换,进行四电子反应。所构建的铜-硫电池展现了杰出的电化学性能:在100 mA/g的电流密度下具有高达3044 mA·h/g的比容量;在12.5 A/g的大电流密度下,循环1200次后仍保留了初始容量的72%。此外,ZHANG J. S. 等^[12]以电化学性能为基础结合结构和光谱分析,系统地研究了阴离子交换对CuS_{1-x}Se_x动力学性能的影响。指出CuS_{1-x}Se_x中S与Se的阴离子交换不仅抑制了相变,而且通过降低能垒加速了电子和离子的传输,从而实现稳定的铜离子储存,显著提高电化学性能。自支撑式CuS_{0.5}Se_{0.5}纳米片可提供高达491 mA·h/g的比容量,并在20 A/g的极高电流密度下保留80%的可逆容量,其电化学性能远优于CuS。尽管如此,水系铜电池的发展仍处于初始阶段,进一步开发高性能电极材料并探索铜离子储能机理是其得以发展的关键。

普鲁士蓝类似物(Prussian blue analogues, PBAs)具有开放的三维骨架结构,在维持自身结构稳定的同时有利于可逆的离子嵌入/脱出,因此被广泛应用于电化学储能领域。PBAs的化学通式为A_xM_a[M_b(CN)₆]_y·zH₂O,其中A为嵌入在骨架间隙的阳离子,包括Li⁺、Na⁺、K⁺等;M_a和M_b则是可以取代普鲁士蓝框架中的Fe²⁺和Fe³⁺且不破坏基本面心立方晶体结构的过渡金属离子,如Ni²⁺、Cu²⁺、Mn²⁺、Co²⁺和Co³⁺等^[13-16]。目前,选择合适的M_a元素来进一步提高电极材料的电化学性能,保证电池的稳定性,是普鲁士蓝类似物在电化学储能领域的研究热点。过渡金属元素钒V可以表现出多种氧化状态(+2~+5),在电化学过程中多种价态之间可能会发生可逆的氧化还原反应,提供优异的电化学活性,因此V被视为极具潜力的M_a元素。XING J. J. 等^[17]以草酸为还原剂,通过一步水热法成功合成新型K-V-Fe普鲁士蓝类似物纳米立方(K-V-Fe PBAs NCs),用作水系钒离子电池正极材料。所得K-V-Fe

PBAs NCs电极有效结合了V的优异电化学活性与PBAs稳定的结构特性,从而保证了其较高的电化学储钒能力和优良的循环稳定性。在2 A/g的电流密度下,K-V-Fe PBAs NCs具有高到92.85 mA·h/g的比容量,经过2000次循环后,容量保留率为91.44%。

截至目前,钒基普鲁士蓝类似物在水系铜电池的应用鲜有报道。因此,合成既有优异电化学活性又有杰出结构稳定性的钒基普鲁士蓝类似物,对选择和优化水系铜电池电极材料具有重要意义。

本文首次报道钒基普鲁士蓝类似物铁氰化钒(ferrocyanide vanadium, VHCF)用作水系铜电池正极。综合分析扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)、XRD、热重分析(thermogravimetry analysis, TG)、傅里叶变换红外光谱(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)、元素分析、电感耦合等离子体发射光谱法(inductively coupled plasma optical emission spectrometry, ICP-OES)及X射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)表征结果,确定合成VHCF样品最优的工艺参数。结合恒电流充放电(galvanostatic charge-discharge, GCD)、循环伏安(cyclic voltammetry, CV)、交流阻抗(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)等电化学测试及Ex-situ XRD测试,分析VHCF样品在水系铜电池中的储能方式。

2 实验

2.1 试剂与材料

所有试剂均为分析纯。铁氰化钾(K₃Fe(CN)₆),上海阿拉丁化学有限公司。三氯化钒(VCl₃)上海麦克林生化科技有限公司。硫酸铜(CuSO₄)、无水乙醇,上海毕得医药科技有限公司。去离子水为实验室自制。纽扣电池壳,CR2025,武汉格瑞斯新能源有限公司。玻璃纤维,济南贝亚特化工科技有限公司。不锈钢箔、铜箔,东莞市天申金属材料有限公司。乙炔黑,河北墨钰化工有限公司。聚偏二氟乙烯(polyvinylidene fluoride, PVDF),广州化学试剂厂。1-甲基-2-吡咯烷酮(N-methylpyrrolidone, NMP),天津市天力化学试剂有限公司。

2.2 仪器与设备

分析天平,ME204,湖南天河科技有限公司。多头磁力搅拌器,HJ-4A,常州珑境贸易有限公司。台式高速离心机,TG16-WS,瑞赛强电子仪器商行。

集热式恒温加热磁力搅拌器 (DF-101S 型)、电动搅拌器 (LC-OES-120SH), 上海力晨邦西仪器科技有限公司。鼓风干燥箱 (DHG-9140A)、真空干燥箱 (DZF-6020), 上海精宏实验设备有限公司。纽扣电池压片机 (MSK-T-07)、涂片机 (AFA-I)、切片机 (MSK-T10)、封装机 (MSK-110D), 深圳科晶智达科技有限公司。X 射线衍射仪, Ultima IV 型, 日本理学株式会社。场发射扫描电子显微镜, Sigma300, 德国蔡司集团。热重-差式扫描量热同步热分析仪, TGA/DSC3+, 美国梅特勒-托利多集团。红外吸收光谱, TENSOR27, 德国布鲁克光谱仪器公司。X 射线光电子能谱仪, AXIS SUPRA+, 日本岛津公司。电化学工作站, CHI-660F, 上海辰华仪器有限公司。充放电测试仪, BTS-5V/10 mA, 深圳新威尔电子有限公司。

2.3 样品制备

1) VHCF-1 的制备

采用简易的共沉淀法制备 VHCF-1 材料。首先, 在室温下经磁力搅拌器的作用, 分别将 1.646 g $K_3Fe(CN)_6$ 和 3.146 g VCl_3 完全溶解于 50 mL 去离子水中。接着, 在转速为 900 r/min 的集热式恒温加热搅拌器作用下, 将 $K_3Fe(CN)_6$ 溶液缓慢地滴入 VCl_3 溶液中。待两种溶液完全混合, 升温至 60 °C, 并持续搅拌 6 h 至充分反应。随后, 以 8000 r/min 的转速离心得到深绿色沉淀, 并利用无水乙醇和去离子水多次洗涤沉淀。最后, 将沉淀物置于 60 °C 的真空干燥箱过夜干燥, 得到最终产物 VHCF-1。

2) VHCF-2 的制备

同样采用共沉淀法制备 VHCF-2 材料。首先, 在室温下分别配置体积为 50 mL, 浓度为 0.1 mol/L 的 $K_3Fe(CN)_6$ 溶液和 0.2 mol/L 的 VCl_3 溶液。接着, 将 $K_3Fe(CN)_6$ 溶液缓慢地滴入 VCl_3 溶液中, 同时在磁力搅拌器上剧烈搅拌至反应充分。6 h 以后, 以 8000 r/min 的转速离心得到绿色沉淀, 并利用无水乙醇和去离子水多次洗涤沉淀。最后, 将沉淀物置于 60 °C 的真空干燥箱过夜干燥, 得到最终产物 VHCF-2。

3) 电池电极的制备

将活性物质 (VHCF-1/VHCF-2)、导电剂 (乙炔黑)、黏结剂 (聚偏二氟乙烯) 按 8 : 1 : 1 的质量比置于玛瑙研钵中研磨至无颗粒感, 再滴入适量的 N-甲基吡咯烷酮溶剂研磨成均匀的电极浆料。将电极浆料用涂布机涂覆在不锈钢铜箔上, 压制成

厚度为 20 μm 的电极片, 然后将电极片置于 60 °C 的真空干燥箱干燥 12 h, 最后裁切成直径 14 mm 的小圆片待用。

2.4 材料表征与电化学测试

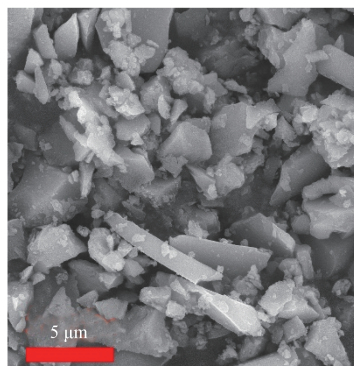
采用 XRD 表征 VHCF-1/VHCF-2 的物相结构; 采用 SEM 对材料的表面形貌进行表征; 采用 FTIR 光谱分析材料的官能团及化学结构; 采用 TG 分析测定材料组成成分的含量; 采用 XPS 表征材料的表面化学成分及元素价态; 采用元素分析及电感耦合等离子体发射光谱仪分析材料组成元素的含量。电化学性能测试则是在 CR2025 型纽扣电池上进行, 该电池以制备的电极片作为正极, 金属铜箔作为负极, 以 1 mol/L 的 $CuSO_4$ 水溶液为电解液, 玻璃纤维为隔膜。利用充放电测试仪对电池进行 GCD、倍率性能、循环性能测试。使用电化学工作站进行 CV 测试和 EIS 测试, 频率为 0.1~10⁵ Hz。此外, 利用 Ex-situ XRD 测试分析 VHCF 样品在电化学反应过程中的物相转化过程。

3 结果与分析

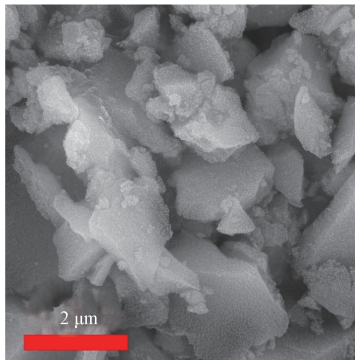
3.1 材料微观结构及表面形貌

3.1.1 VHCF 样品的 SEM 分析

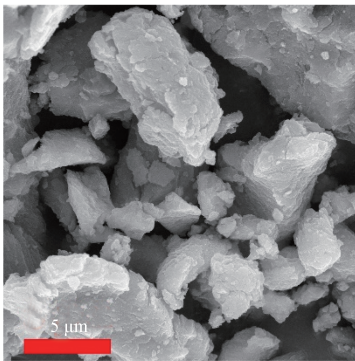
图 1 是 VHCF 样品在不同放大倍数下的 SEM 图像。从 SEM 图可以看出, VHCF-1 及 VHCF-2 样品均呈现出大小不一、形状不规则的块状形貌。图 1 a 和 1 b 中 VHCF-1 样品的颗粒粒径在 2~5 μm 之间, 而 VHCF-2 样品的颗粒大小则在 2~10 μm 范围内 (图 1 c 和 1 d), 这是由于在材料制备过程中, 适当提高反应温度及搅拌速度有利于提高晶粒的生长速率, 从而促进小粒径颗粒的生成, 而小粒径能够增大材料与电解液的接触面积, 进而有效提高电化学反应过程中的离子扩散速率。



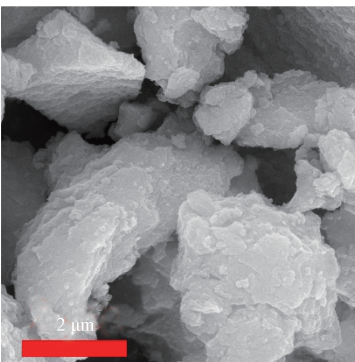
a) VHCF-1 放大 10 000 倍



b) VHCF-1 放大 30 000 倍



c) VHCF-2 放大 10 000 倍



d) VHCF-2 放大 30 000 倍

图 1 VHCF 样品的 SEM 图像

Fig. 1 SEM images of VHCF samples

3.1.2 VHCF 样品的 XRD 分析

图 2 是 VHCF 样品的 XRD 图谱。通过与标准卡片 PDF#42-1440 的对比, 可以发现 VHCF-1 和 VHCF-2 样品的衍射峰与立方相的钒基普鲁士类似物 VHCF 基本吻合。其中, 17.4° 处有十分尖锐的特征峰, 对应于 VHCF 的 (200) 晶面, 位于 24.7° 与 35.4° 较弱的特征峰则分别属于 VHCF 的 (220) 和 (400) 晶面。此外, XRD 图谱中没有其他杂质峰的出现, 说明 VHCF-1 和 VHCF-2 样品均为纯相 VHCF^[17]。

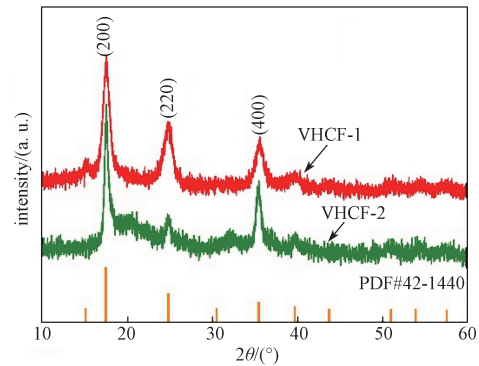


图 2 VHCF 样品的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of VHCF samples

3.1.3 VHCF 样品的 FTIR 分析

采用 FTIR 分析 VHCF 样品可能存在的官能团及化学结构, 结果如图 3 所示。由图可知, 在 2081 cm^{-1} 处检测到一个尖锐的吸收峰 $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$, 这是由于普鲁士蓝类似物框架中 $\text{C}\equiv\text{N}$ 键拉伸振动造成的。在 3444 cm^{-1} 和 1614 cm^{-1} 处的吸收峰分别对应于 $\text{O}-\text{H}$ 键的伸缩振动峰 $\nu(\text{O}-\text{H})$ 及弯曲振动峰 $\delta(\text{O}-\text{H})$ ^[18], 这说明 VHCF 样品中可能存在吸收水 / 结晶水。

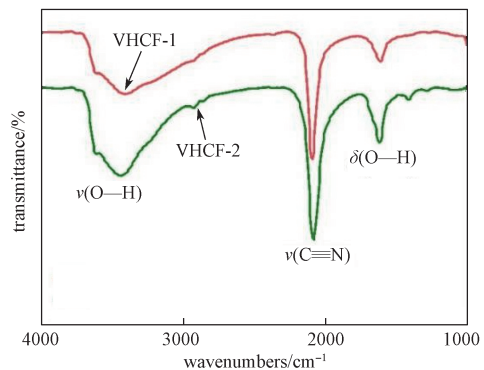


图 3 VHCF 样品的 FTIR 谱

Fig. 3 FTIR patterns of VHCF samples

3.1.4 VHCF 样品的 TG 分析

为了深入分析 VHCF 样品中吸收水 / 结晶水的含量, 在氮气氛围下进行了热重分析, 结果如图 4 所示。由图可知, 当温度低于 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 时, VHCF-1 和 VHCF-2 样品均出现明显的质量损失。这是吸收水 / 结晶水蒸发而造成的结果, 这也进一步证实了 FTIR 光谱中 $\nu(\text{O}-\text{H})$ 和 $\delta(\text{O}-\text{H})$ 峰的存在^[19]。通过计算, VHCF-1 和 VHCF-2 样品在此温度区间的质量损失分别为 24.38% 和 29.39%。这说明 VHCF-1 和 VHCF-2 样品中, 每一个 VHCF 单元体分别有 5.2 个和 6.7 个 H_2O 分子。

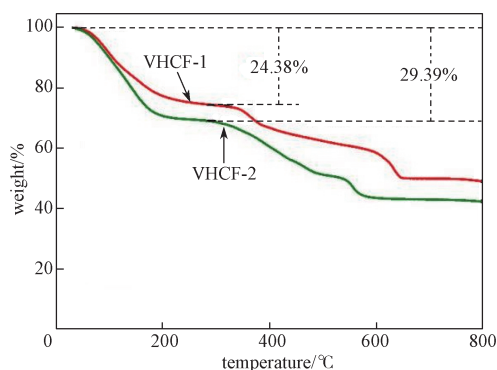


图4 VHCF 样品的 TG 分析曲线

Fig. 4 TG analysis curves of VHCF samples

3.1.5 VHCF 样品的 XPS 分析

通过 XPS 分析进一步测定了 VHCF 样品表面的化学组成及元素价态, 结果如图 5 所示。

从图 5a 的 XPS 总图谱可知, 结合能位于 285.4, 397.9, 517.5, 532.5, 709.3 eV 的特征峰分别对应于 C 1s、N 1s、V 2p、O 1s 和 Fe 2p 峰, 说明 VHCF-1 和 VHCF-2 样品由 C、N、V、O 和 Fe 元素组成^[12]。

在 V 2p 的高分辨率 XPS 图谱(图 5b)中, 结合能为 516.8, 523.9 eV 的拟合峰, 分别对应于 V—O 基团中 V^{5+} 的 $V 2p^{3/2}$ 和 $V 2p^{1/2}$ 态。

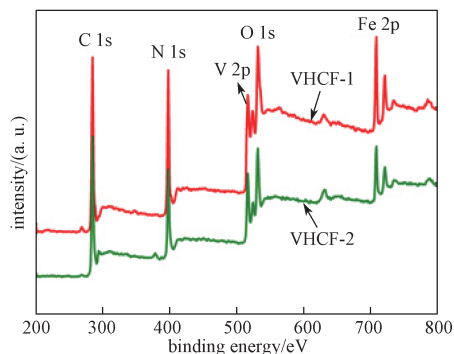
在 Fe 2p 的高分辨率 XPS 图谱(图 5c)中, 在结合能为 708.5 eV 处有一个尖锐的拟合峰, 它指向

$[Fe(CN)_6]^{4-}$ 的 $Fe 2p^{3/2}$ 态; 结合能为 715.4, 721.6 eV 的两个拟合峰则指向 Fe^{3+} 的 $Fe 2p^{3/2}$ 和 $Fe 2p^{1/2}$ 态, 这说明 VHCF 样品中存在 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 两种价态的铁离子。

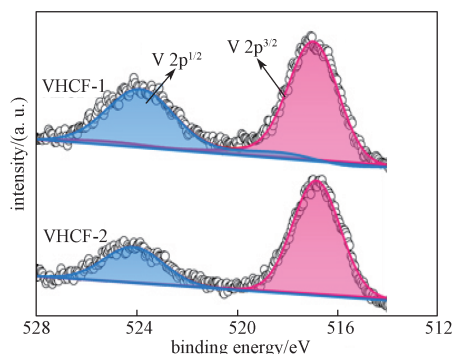
在 C 1s 的高分辨率 XPS 图谱(图 5d)中, 284.8, 286.3, 288.7 eV 的结合能分别指向 C—C、C—N 和 O—C=O 官能团。

N 1s 的高分辨率 XPS 图谱(图 5e)是由 $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 中的 C—N 键(397.7 eV)、吡啶 -N 的 C—N 键(399.1 eV)和吡啶 -N 中的氧化 -N(402.1 eV)组成, 其中吡啶 -N 指的是普鲁士蓝骨架中空位缺陷产生的边缘 N 原子^[17-19]。

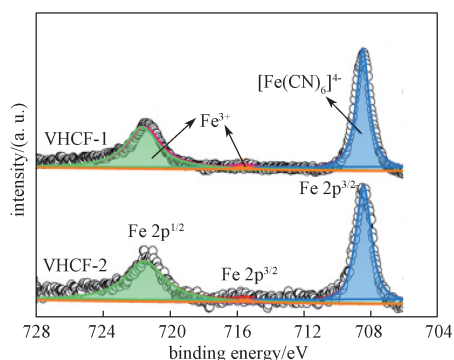
在 O 1s 的高分辨率 XPS 图谱(图 5f)中, 结合能为 530.8 eV 的拟合峰对应于 V—O 中 O^{2-} 态。结合钒原子的化学状态分析, 可以推断钒原子以 VO_2^+ 的离子形式存在于普鲁士蓝骨架中。此外, 结合能为 531.9 eV 的拟合峰对应于 O—H 键; 结合能约为 534.5 eV (VHCF-1) 的拟合峰则对应 H_2O , 证实了结晶水的存在^[20]。值得注意的是, 与 VHCF-2 样品相比, VHCF-1 样品的 O—H 峰的面积明显更大, H_2O 峰向更高的结合能偏移, 说明 VHCF-1 样品中结晶水与普鲁士蓝骨架之间的吸附力更强, 结合得更稳定, 有利于提高材料在电化学性能测试中的结构稳定性。



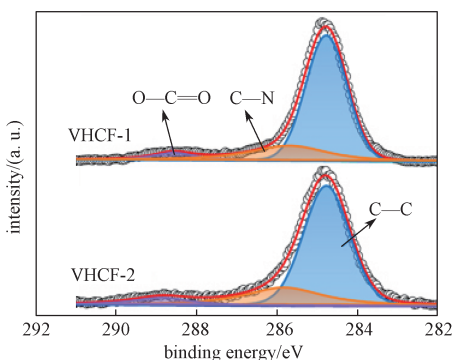
a) XPS 总图谱



b) V 2p 的高分辨率图谱



c) Fe 2p 的高分辨率图谱



d) C 1s 的高分辨率图谱

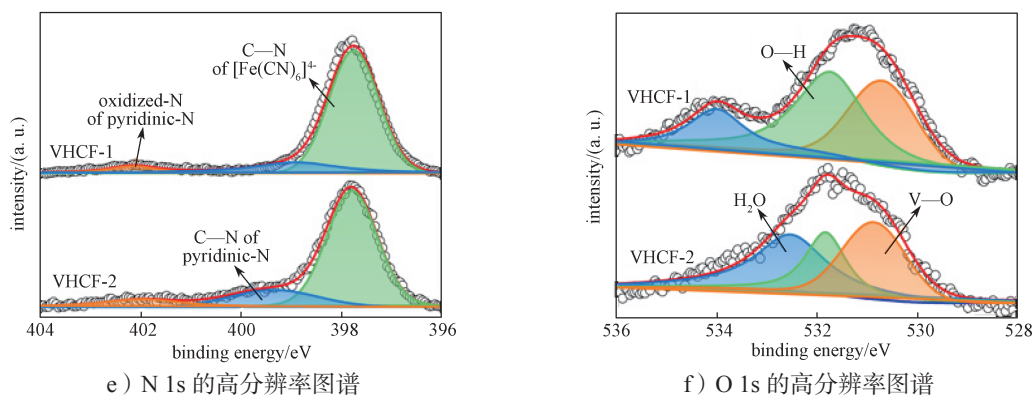


图5 VHCF样品的XPS分析结果
Fig. 5 XPS analysis results of VHCF sample



彩图

综合TG分析、元素分析及ICP-OES测试,明确了VHCF样品的主要化学组成及各组分相应的含量,结果如表1所示。通过计算可知,VHCF-1样品和VHCF-2样品精准的化学式分别为 $VFe_{0.07}[Fe(CN)_6]_{1.08} \cdot 5.2H_2O$ 和 $VFe_{0.05}[Fe(CN)_6]_{0.55} \cdot 6.7H_2O$,且VHCF-1样品具有更多的 $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 及更少的结晶水。这为后续电化学反应过程中 Cu^{2+} 的嵌入提供了更多的活位点及空间,从而提高了材料的比容量^[21]。

表1 VHCF样品的化学组成分析结果

Table 1 Chemical compositions analysis results of VHCF samples %

样品名称	组成成分及质量分数				
	V	Fe	C	N	H ₂ O
VHCF-1	13.51	17.06	20.60	24.03	24.80
VHCF-2	17.53	11.55	13.61	15.88	41.43

3.2 材料的电化学性能

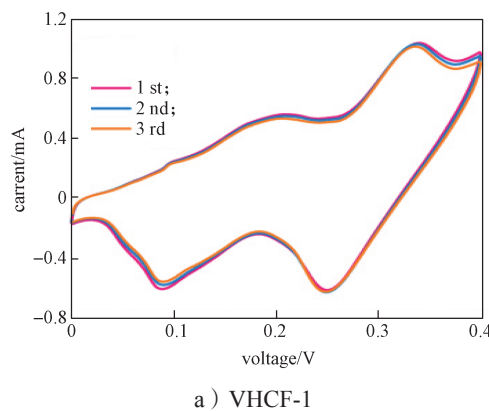
3.2.1 VHCF电极的CV测试

室温下,VHCF-1和VHCF-2电极在0~0.4V的电压范围内,以0.1mV/s的扫描速率进行CV测试,前3圈的CV曲线如图6所示。

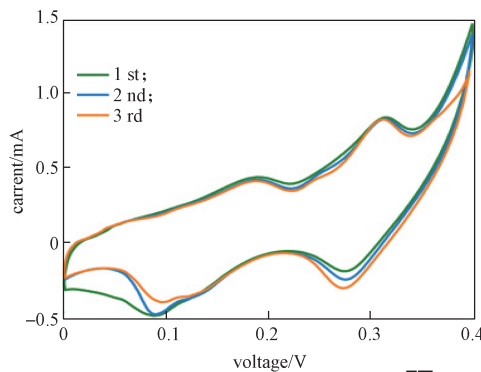
从图6a可知,VHCF-1电极在0.09V和0.25V出现了两个明显的还原峰,对应 Cu^{2+} 嵌入开放式普鲁士蓝骨架中,并进一步取代了 V^{5+} ^[20];在0.20V和0.34V有两个相对较宽的氧化峰,对应于普鲁士蓝骨架间隙中 Cu^{2+} 的脱出过程。此外,随着循环的进行,CV曲线基本保持不变,说明VHCF-1电极具有良好的可逆性。

从图6b可知,VHCF-2电极展现了与VHCF-1电极相似的CV曲线,但是VHCF-2电极在0.38V附近出现了十分明显的极化现象。在相同的扫描速率

下,VHCF-1电极的CV曲线面积明显比VHCF-2电极的CV曲线面积大,说明VHCF-1电极的电化学活性和储铜能力优于VHCF-2电极。



a) VHCF-1



b) VHCF-2

图6 VHCF电极的CV曲线

Fig. 6 CV curves of VHCF electrodes



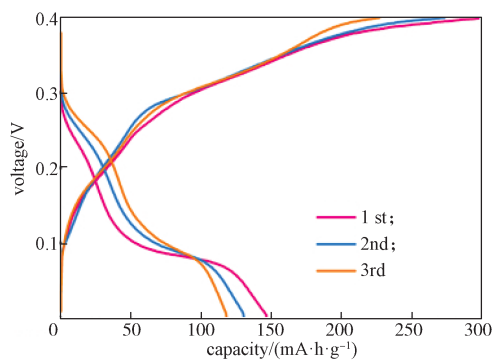
彩图

3.2.2 VHCF电极的GCD测试

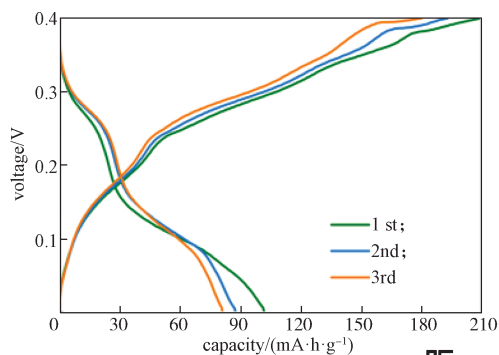
图7是VHCF-1和VHCF-2电极在0~0.4V的电压范围内,以0.1A/g的电流密度进行GCD测试的结果。

从图 7a 可以看出, VHCF-1 电极在 0.09 V 和 0.25 V 左右有两个十分明显的放电平台, 对应 Cu^{2+} 嵌入 VHCF-1 电极中; 在 0.20 V 和 0.35 V 左右则出现了斜长的充电平台, 对应 Cu^{2+} 从电极中脱出。此外, VHCF-1 电极的首次放电比容量为 146.5 mA·h/g, 充电比容量为 300.0 mA·h/g, 相应的库伦效率为 48.9%。在第三次充放电过程中, VHCF-1 电极表现出 118.4 mA·h/g 的放电比容量及 227.1 mA·h/g 的充电比容量, 库伦效率上升至 52.1%。

从图 7b 可以看出, VHCF-2 电极在 0.1 V 和 0.25 V 出现两个倾斜的放电平台, 在 0.17 V 及 0.38 V 附近有斜长的充电平台, 与 CV 曲线的两对氧化还原峰完美对应。VHCF-2 电极的首次放电比容量为 102.1 mA·h/g, 充电比容量为 209.7 mA·h/g, 相应的库伦效率为 48.7%; 随着充放电过程的进行, VHCF-2 电极的充 / 放电比容量都有所下降, 且库伦效率下降至 42.0%。



a) VHCF-1 电极



b) VHCF-2 电极

图 7 VHCF 电极的 GCD 曲线

Fig. 7 GCD curves of VHCF electrodes



彩图

因此, 虽然 VHCF-1 与 VHCF-2 电极具有相似的充放电平台电压, 但是 VHCF-1 电极的充放电平台更为平稳, 且充放电比容量更大。这说明颗粒更小

且 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 更多的 VHCF-1 样品, 为 Cu^{2+} 提供了更多的扩散通道及嵌入活位点, 有利于提高电池的容量。

3.2.3 VHCF 电极的循环性能测试

图 8 是 VHCF-1 和 VHCF-2 电极在 0.1 A/g 电流密度下的循环性能曲线。

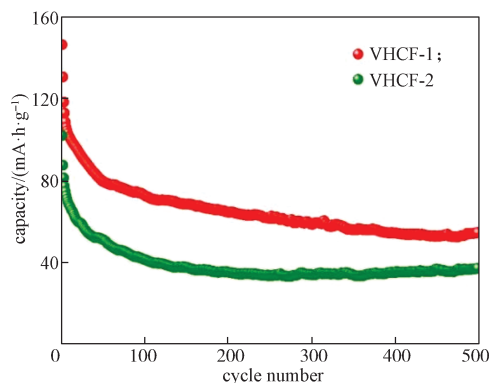


图 8 VHCF 电极的循环性能曲线

Fig. 8 Cyclic performance curves of VHCF electrodes

由图 8 可知, VHCF-1 电极的首次放电比容量为 146.5 mA·h/g, 经过 500 次循环后, 保留了 56.1 mA·h/g 的可逆比容量, 其容量保持率为 38.29%。VHCF-2 电极经过 500 次循环后, 放电比容量则是从 102.1 mA·h/g 下降至 35.4 mA·h/g, 容量保持率为 34.67%。由此可知, VHCF-1 电极具有相对优异的循环稳定性, 说明 VHCF-1 材料中更为稳定的结晶水有利于维持普鲁士蓝骨架的稳定性, 从而改善电池的循环性能。值得注意的是, VHCF-1 和 VHCF-2 电极在前 100 次充放电过程中容量都有快速衰减的现象, 在随后 400 次的循环过程中容量损失速率则有所缓解。这可能是由于普鲁士蓝类似物的三维骨架结构具有极易被碱金属离子占据的空隙和空位, 在循环前期, Cu^{2+} 扩散至 VHCF 普鲁士蓝骨架中不断取代 V^{5+} , 造成容量快速衰减; 而随着电化学反应的进行, 有限的 V^{5+} 全部被 Cu^{2+} 代替, 电解液中富余的 Cu^{2+} 只能在普鲁士蓝骨架的空隙间进行简单的嵌入和脱出行为, 容量衰减趋势减弱^[20, 22-23]。

3.2.4 VHCF 电极的倍率性能测试

VHCF-1 与 VHCF-2 电极倍率性能测试结果如图 9 所示。

由图可知, VHCF-1 与 VHCF-2 电极的比容量随着电流密度的增大而减小, 但相较于 VHCF-2 电极, VHCF-1 电极在任意的电流密度下都能展现更高的放

电容量。例如，当电流密度为 0.5 A/g 时，VHCF-1 电极的放电比容量为 99.8 mA·h/g，而 VHCF-2 电极的放电比容量为 60.6 mA·h/g；当电流密度增大到 1.0 A/g 时，VHCF-1 电极仍有 60.1 mA·h/g 的放电比容量，而 VHCF-2 电极的放电比容量仅为 33.1 mA·h/g。

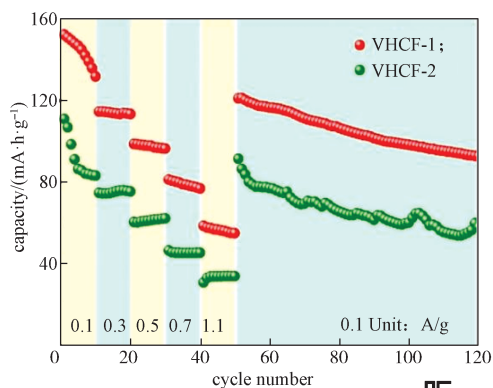


图 9 VHCF 电极的倍率性能
Fig. 9 Rate performance of VHCF electrodes



彩图

此外，当电流密度从 1 A/g 回降到 0.1 A/g 时，VHCF-1 电极的可逆容量恢复到 120.7 mA·h/g，VHCF-2 电极则恢复到 91.4 mA·h/g。在此电流密度下持续循环，VHCF-1 电极的放电比容量以相对稳定的速度缓慢下降，但 VHCF-2 电极的放电比容量则呈现十分波动的状态。这表明 VHCF-1 电极的倍率性能优于 VHCF-2 电极，且 VHCF-2 电极经大电流密度的作用后，普鲁士蓝骨架有不可逆的结构崩塌，从而导致后续小电流密度下的循环稳定较差。

以上现象说明，由于 VHCF-1 电极中活性物质 VHCF 的粒径相对较小，可以有效缩短 Cu^{2+} 的扩散路径，提高离子扩散速率，从而改善电池倍率性能。翻阅现有的水系铜电池的相关研究报告，VHCF 样品的比容量相较于其他水系铜电池更具有优势。例如，LIANG G. J. 等^[20]报道的 CuFe PBA-Cu 电池在 80 mA/g 电流密度下的放电比容量仅为 67 mA·h/g；DUAN Z. A. 等^[24]报道的 AC||Cu 电池在 200 mA/g 电流密度下的放电比容量约为 100 mA·h/g；CAI H. X. 等^[9]报道的 Cu||PbO_2 电池在 0.25 A/cm² 的电流密度下的放电比容量约为 71.6 mA·h/cm³。

3.2.5 VHCF 电极的 EIS 测试

VHCF-1 与 VHCF-2 电极 EIS 测试结果如图 10 所示。

从图 10a 和 10b 中可以看出，VHCF-1 与 VHCF-2

电极在 500 次循环前后的 Nyquist 曲线均由一段高频区的圆弧和一段低频区的斜线构成。其中，高频区圆弧部分与电荷在电极与电解液界面转移有关，低频区斜线与 Cu^{2+} 在电极内部扩散有关^[25]。

VHCF 电极的离子扩散系数 D 的公式^[26]为

$$D = \frac{R^2 T^2}{2 A^2 n^4 F^4 C^2 \sigma^2}$$

式中： R 为气体常数；

T 为热力学温度；

A 为电极表面积；

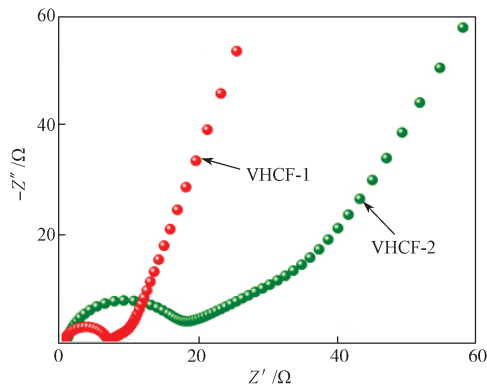
n 为转移电子数；

F 为法拉第常数；

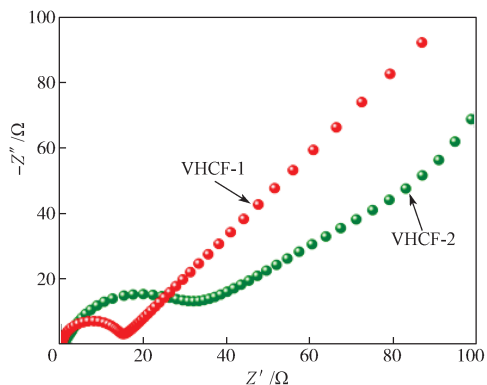
C 为离子浓度；

σ 为 Warburg 因子。

经计算可知，不论是循环前还是循环后，VHCF-1 电极的离子扩散系数 D （循环前为 $1.82 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ ，循环后为 $1.01 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ ）都远大于 VHCF-2 电极的（循环前为 $5.91 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{s}$ ，循环后为 $6.56 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ ）。这表明 VHCF-1 电极具有更好的动力学行为和更快的 Cu^{2+} 扩散速率。



a) 循环前的 Nyquist 曲线



b) 500 次循环后的 Nyquist 曲线

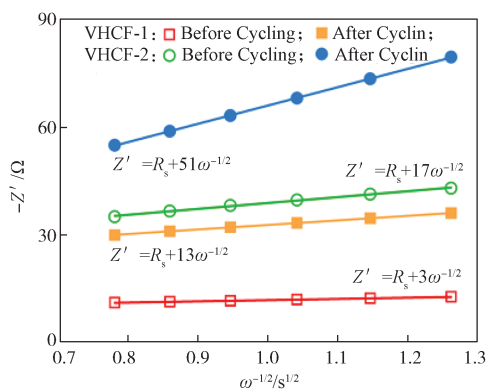
c) 低频区 Z'' 与 $\omega^{-1/2}$ 的相互关系曲线

图 10 VHCF 电极的 EIS 测试结果

Fig. 10 EIS analysis results of VHCF electrodes

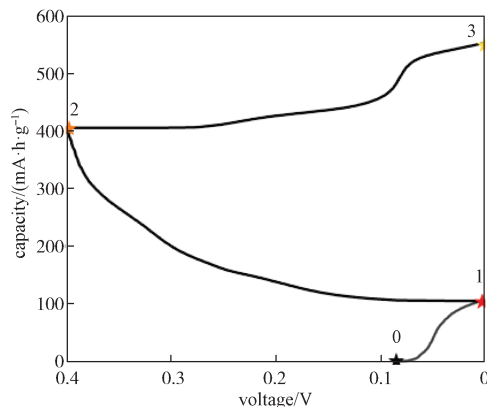
通过对比高频区圆弧大小可以看出, VHCF-1 电极在循环前后的电阻(循环前为 9Ω , 循环后为 17Ω)均小于 VHCF-2 电极的(循环前为 19Ω , 循环后为 36Ω)。这说明 VHCF-1 电极具有更快的 Cu^{2+} 转移速率, 因此可以展现出比 VHCF-2 电极更高的充放电比容量。此外, VHCF-1 电极在循环前后的电阻变化较小, 说明 VHCF-1 电极在循环过程中能较好地保持结构的稳定性, 因而具有比 VHCF-2 电极更好的循环稳定性。

3.2.6 VHCF 电极的 Ex-situ XRD 测试

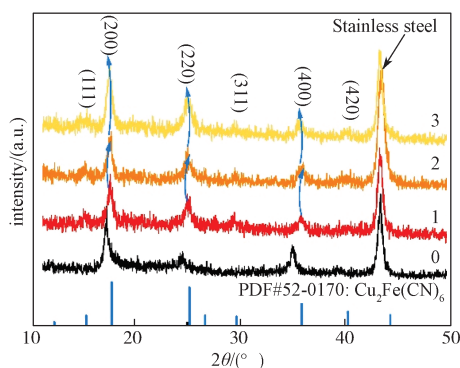
为了探寻 VHCF 电极的储铜机制, 采用 Ex-situ XRD 测试进一步分析 VHCF-1 电极在充放电过程中不同化学状态下的物相变化, 结果如图 11 所示。

由图 11 可知, 未经电化学反应的 VHCF-1 电极(点 0)可以检测到属于钒基普鲁士蓝类似物的 (200)、(220) 和 (400) 晶面, 以及不锈钢集流体的特征峰 (45° 左右)。首次放电结束后(点 1)的 XRD 图谱在 15.3° 、 17.7° 、 25.1° 、 29.6° 、 35.9° 和 40.3° 的位置出现了新的特征峰, 对应 $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ 的 (111)、(200)、(220)、(311)、(400) 和 (420) 晶面, 且这些特征峰在随后的电化学反应过程中始终存在。这证实了 VHCF 电极在电化学反应过程中, Cu^{2+} 会取代普鲁士蓝类似物框架中的 V^{5+} 形成新相, 且新相不会随充放电过程的进行而消失。值得注意的是, 在随后的充电过程中(点 2), 属于 $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ (200)、(220) 和 (400) 晶面的衍射峰向高角度偏移, 说明 Cu^{2+} 的脱出使得 (200)、(220) 和 (400) 晶面的晶面间距减小; 在放电过程中(点 3), (200)、(220) 和 (400) 晶面的衍射峰向低角度

偏移, 表明 Cu^{2+} 的嵌入使得 (200)、(220) 和 (400) 晶面的晶面间距增大。表明在后续的充放电过程中, Cu^{2+} 主要在 $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ 的框架中进行可逆的嵌入与脱出。



a) Ex-situ XRD 测试取点示意图



b) Ex-situ XRD 图谱

图 11 VHCF-1 电极的 Ex-situ XRD 测试结果

Fig. 11 Ex-situ XRD analysis results of VHCF-1 electrodes

4 结论

本研究采用简易的共沉淀法成功制备了钒基普鲁士蓝类似物 VHCF, 并首次将其用作水系铜电池正极。综合上述测试和分析可得以下结论。

- 1) 适当提升反应温度及搅拌速度有利于生成 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 更多、粒径更小、结晶水更稳定的 VHCF 样品。
- 2) 丰富的 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 可以为 Cu^{2+} 的嵌入提供更多的化学活位点, 提高 VHCF 样品的容量。
- 3) 小粒径的 VHCF 样品为 Cu^{2+} 提供了更多的扩散通道, 缩短了离子扩散路径, 提高了离子扩散速率。
- 4) VHCF 样品中稳定的结晶水有利于在电化学反应中维持普鲁士蓝骨架的稳定性, 从而改善电池的

循环性能。

5) 在电化学过程中, Cu^{2+} 会取代 VHCF 样品中的 V^{5+} 形成新相, 且新相不会随着电化学反应的进行而消失。

6) 以 VHCF-1 样品为正极的水系铜电池, 具有优异的电化学性能, 具体表现在: 0.1 A/g 电流密度下的首次放电比容量高达 146.5 mA·h/g, 在 1.0 A/g 的大电流密度下的放电比容量仍有 60.1 mA·h/g。

因此, 此项研究工作可为钒基普鲁士蓝类似物 VHCF 在水系铜电池中的应用提供新的思路。

参考文献:

- [1] GAO J W, XIE X S, LIANG S Q, et al. Inorganic Colloidal Electrolyte for Highly Robust Zinc-Ion Batteries[J]. *Nano-Micro Letters*, 2021, 13(1): 69.
- [2] SUN Z H, CAO X C, TIAN M, et al. Synergized Multimetal Oxides with Amorphous/Crystalline Heterostructure as Efficient Electrocatalysts for Lithium-Oxygen Batteries[J]. *Advanced Energy Materials*, 2021, 11(22): 2100110.
- [3] LIANG J J, LIU L Y, LIU X S, et al. O_3 -Type NaCrO_2 as a Superior Cathode Material for Sodium/Potassium-Ion Batteries Ensured by High Structural Reversibility[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(19): 22635–22645.
- [4] YU H X, DENG C C, YAN H H, et al. $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$: Novel Anion Convertor for Aqueous Dual-Ion Battery[J]. *Nano-Micro Letters*, 2021, 13(1): 41.
- [5] LIANG Y L, DONG H, AURBACH D, et al. Publisher Correction: Current Status and Future Directions of Multivalent Metal-Ion Batteries[J]. *Nature Energy*, 2020, 5(10): 822.
- [6] HUANG J H, WANG Z, HOU M Y, et al. Polyaniline-Intercalated Manganese Dioxide Nanolayers as a High-Performance Cathode Material for an Aqueous Zinc-Ion Battery[J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 1–8.
- [7] BI S S, WANG S, YUE F, et al. A Rechargeable Aqueous Manganese-Ion Battery Based on Intercalation Chemistry[J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 1–11.
- [8] WANG D H, LÜ H M, HUSSAIN T, et al. A Manganese Hexacyanoferrate Framework with Enlarged Ion Tunnels and Two-Species Redox Reaction for Aqueous Al-Ion Batteries[J]. *Nano Energy*, 2021, 84: 105945.
- [9] CAI H X, BI S S, WANG R, et al. A Lattice-Matching Strategy for Highly Reversible Copper-Metal Anodes in Aqueous Batteries[J]. *Angewandte Chemie*, 2022, 61(32): e202205472.
- [10] YANG Z W, XU C W, YAN H H, et al. Laser-Induced Graphene Assisting Self-Conversion Reaction for Sulfur-Free Aqueous Cu-S Battery[J]. *Advanced Functional Materials*, 2021, 31(46): 2103893.
- [11] WU X Y, MARKIR A, MA L, et al. A Four-Electron Sulfur Electrode Hosting a $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ Redox Charge Carrier[J]. *Angewandte Chemie*, 2019, 58(36): 12640–12645.
- [12] ZHANG J S, WANG Y C, YU M H, et al. Understanding the Role of Topotactic Anion Exchange in the Robust Cu Ion Storage of $\text{CuS}_{1-x}\text{Se}_x$ [J]. *ACS Energy Letters*, 2022, 7(5): 1835–1841.
- [13] NAI J W, LOU X W D. Hollow Structures Based on Prussian Blue and Its Analogs for Electrochemical Energy Storage and Conversion[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(38): e1706825.
- [14] WANG B Q, HAN Y, WANG X, et al. Prussian Blue Analogs for Rechargeable Batteries[J]. *iScience*, 2018, 3: 110–133.
- [15] XU Y X, ZHENG S S, TANG H F, et al. Prussian Blue and Its Derivatives as Electrode Materials for Electrochemical Energy Storage[J]. *Energy Storage Materials*, 2017, 9: 11–30.
- [16] MA F, LI Q, WANG T Y, et al. Energy Storage Materials Derived from Prussian Blue Analogues[J]. *Science Bulletin*, 2017, 62(5): 358–368.
- [17] XING J J, FU X L, GUAN S D, et al. Novel K-V-Fe Prussian Blue Analogues Nanocubes for High-Performance Aqueous Ammonium Ion Batteries[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 543: 148843.
- [18] ZHANG X K, XIA M T, LIU T T, et al. Copper Hexacyanoferrate as Ultra-High Rate Host for Aqueous Ammonium Ion Storage[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 421: 127767.
- [19] WU X Y, XU Y K, JIANG H, et al. NH_4^+ Topotactic Insertion in Berlin Green: An Exceptionally Long-Cycling Cathode in Aqueous Ammonium-Ion Batteries[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2018, 1(7): 3077–3083.
- [20] LIANG G J, MO F N, YANG Q, et al. Commencing an Acidic Battery Based on a Copper Anode with Ultrafast Proton-Regulated Kinetics and Superior Dendrite-Free Property[J]. *Advanced Materials*, 2019, 31(52): e1905873.
- [21] CHONG S K, YANG J, SUN L, et al. Potassium

- Nickel Iron Hexacyanoferrate as Ultra-Long-Life Cathode Material for Potassium-Ion Batteries with High Energy Density[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(8): 9807–9818.
- [22] LI C Y, YAN W Q, LIANG S S, et al. Achieving a High-Performance Prussian Blue Analogue Cathode with an Ultra-Stable Redox Reaction for Ammonium Ion Storage[J]. *Nanoscale Horizons*, 2019, 4(4): 991–998.
- [23] 罗 懿. 钒酸铁及铁氰化钒用于锌离子电池正极的研究 [D]. 广州: 广东工业大学, 2021.
LUO Yi. Iron Vanadate & Vanadium Hexacyanoferrate as Cathode for Zinc-Ion Batteries[D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2021.
- [24] DUAN Z A, ZHAO J J, QI Y D, et al. An Aqueous Copper Battery Enabled by $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ and $\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ Redox Conversion Chemistry[J]. *Chemical Communications*, 2022, 58(72): 10076–10079.
- [25] WANG P, ZHANG Y F, FENG Z Y, et al. A Dual-Polymer Strategy Boosts Hydrated Vanadium Oxide for Ammonium-Ion Storage[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 606: 1322–1332.
- [26] TANG H, CHEN W H, LI N, et al. Layered MnO_2 Nanodots as High-Rate and Stable Cathode Materials for Aqueous Zinc-Ion Storage[J]. *Energy Storage Materials*, 2022, 48: 335–343.
- (责任编辑: 邓光辉)

V-Based Prussian Blue Analogue VHCF as Cathode for Aqueous Copper Batteries

WEN Xiaoyu¹, ZHANG Changfan², XIANG Kaixiong^{3,4}, ZHOU Wei⁵, CHEN Han⁵

- (1. College of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China;
2. College of Transportation Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China;
3. Postdoctoral Workstation, Zhuzhou Smelter Group Co., Ltd., Zhuzhou Hunan 412007, China;
4. Postdoctoral Research Station of Metallurgy, Central South University, Changsha 410083, China;
5. College of Materials and Environmental Engineering, Changsha University, Changsha 410022, China)

Abstract: To satisfy the urgent requirements for developing high-performance electrode materials for aqueous copper batteries, vanadium-based Prussian blue analogue ferrocyanide vanadium (VHCF) was fabricated by a simple co-precipitation method and utilized as cathodes for aqueous copper batteries. The effects of reaction temperature and stirring speed on the micromorphology and microstructure of VHCF samples were discussed, while the differences in electrochemical performances of different VHCF samples were investigated, and the copper storage mechanisms of VHCF samples were analyzed. The results revealed that the rich $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, small particles and stable structure of cubic VHCF could be obtained by ascending the reaction temperature and stirrer speed. The more $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ could provide more chemical active sites for Cu^{2+} ions, the smaller particle could improve the Cu^{2+} ions diffusion rate, and the more stable crystalline water combined with the Prussian blue framework could improve the cycling stability. The Cu^{2+} ions displaced the V^{5+} ions in the VHCF framework to form an irreversible new phase during the electrochemical processes. VHCF cathodes delivered a high initial discharge specific capacity of 146.5 mA·h/g at a current density of 0.1 A/g and retained a reversible capacity of 56.1 mA·h/g after 500 cycles, and exhibited the discharge specific capacity of 60.1 mA·h/g at a high current density of 1.0 A/g. Therefore, the applications of VHCF in aqueous copper batteries provide new possibilities for the design and development of high-performance electrode materials for aqueous copper ion batteries.

Keywords: Prussian blue analogue; VHCF; aqueous battery; copper battery; cathode material