空心立方CoFe普鲁士蓝作为高循环性能水系 铵离子电池正极材料

赵九潼

东北大学材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳

收稿日期: 2025年3月27日; 录用日期: 2025年5月19日; 发布日期: 2025年5月27日

摘要

水系铵离子电池作为一种新兴的电化学储能技术,由于其低成本、高安全性和环境友好性,受到了广泛的关注。本文对普鲁士蓝类似物进行了纳米化改性处理,成功制备了具有优异循环性能和高倍率性能的水系铵离子电池正极材料。采用液相沉淀法合成了CoFePBA材料,并通过正交实验确定了最优的电极材料制备条件。在优化实验方案后,极差分析表明,在最优制备条件下得到的CoFePBA电极在1A·g⁻¹的电流密度下循环20,000次后,电极仍能保持78%的初始容量,表现出卓越的循环稳定性,同时在0.1A·g⁻¹的电流密度下展现出55.4 mAh·g⁻¹的高容量。红外光谱测试进一步验证了CoFePBA电极在嵌铵和脱铵过程中具有良好的电化学可逆性。

关键词

铵离子电池,正极材料,普鲁士蓝类似物,正交试验设计

Hollow Cubic CoFe Prussian Blue as a High-Cycling-Performance Cathode Material for Aqueous Ammonium Ion Batteries

Jiutong Zhao

School of Materials Science and Engineering, Northeastern University, Shenyang Liaoning

Received: Mar. 27th, 2025; accepted: May 19th, 2025; published: May 27th, 2025

Abstract

Aqueous ammonium ion batteries, as an emerging electrochemical energy storage technology, have attracted considerable attention due to their low cost, high safety, and environmental friendliness.

In this study, Prussian blue analogs were subjected to nanomization and other modification treatments to successfully prepare high-performance cathode materials for aqueous ammonium ion batteries with excellent cycling and rate performance. CoFePBA materials were synthesized via a liquid-phase precipitation method, and the optimal preparation conditions for the electrode materials were determined through orthogonal experiments. After optimizing the experimental protocol, range analysis revealed that the CoFePBA electrode prepared under the optimal conditions exhibited a high capacity of 55.4 mAh·g⁻¹ at 0.1 A·g⁻¹. Moreover, after 20,000 cycles at 1 A·g⁻¹, the electrode retained 78% of its initial capacity, demonstrating excellent cycling stability. Infrared spectroscopy further confirmed that the CoFePBA electrode exhibited good electrochemical reversibility during the intercalation and de-intercalation of ammonium ions.

Keywords

Ammonium-Ion Batteries, Cathode Materials, Prussian Blue Analogs, Orthogonal Experimental Design

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc. This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0). http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/

1. 引言

到目前为止,大多数电化学能量存储设备,如 Li、Na 和 Zn 离子电池,均采用金属离子作为电荷载体[1]-[3]。然而,非金属阳离子电荷载体的忽视导致了新型非金属离子电池和电化学电容器的研究空白。 与 Na⁺、Mg²⁺、Zn²⁺等金属离子相比,NH⁴₄具有一些独特的性质。NH⁴₄不仅具有最轻的摩尔质量(18 g·mol⁻¹),而且其水合离子尺寸较小,这使得它在水性电解质中能够快速扩散[4][5]。此外,NH⁴₄作为电 荷载体是可持续的,它可以通过含氢和氮的前体人工合成,从而使得 NH⁴₄的供应几乎不受限制。与球形 金属离子(如 Li⁺、Na⁺等)不同,NH⁴₄具有四面体几何形状,在材料中的嵌入化学性质也表现出明显的差 异[6][7]。

普鲁士蓝化合物(PBA)在各种各样的领域被期待应用,备受关注,特别是可充电电池应用中的能量存储和转换,潜力非常突出[8]-[10]。目前此方向已有部分研究人员进行了研究,阮等人[11]成功制备了 Na₂MnFe(CN)₆ @PPy 阴极材料在 Na-Zn 混合电解质中循环 10 次后,放电容量从 25.2 mAh·g⁻¹提高到 55.0 mAh·g⁻¹,循环 150 次后,容量保持率从 63.5%提高到 86.5%。黄等人[12]构建了镁取代普鲁士蓝类似物 (MgFeHCF)作为水系铁离子电池的正极,具有更高的容量(96 mAh·g⁻¹)和更好的稳定性(500 次循环后容量 保持率为 70.9%)。张等人[13] 制备出了具有 2 V 高电压窗口和 130 mAh·g⁻¹ 放电容量的 Na_{1.78}MnFe(CN)₆·2.3H₂O 基全电池,可提供 100 Wh·kg⁻¹的高能量密度以及高达 4000 次的寿命。曾等人 [14]采用模板离子交换法合成了 Co取代 PBA 空心球(COM-PBA HSs)作为 AZIB 的正极材料。上述研究 启发了我们探索普鲁士蓝类似物作为水系铵离子电池正极的潜力。

本研究在上述分析的基础上,成功利用共沉淀法制备了空心立方形貌的 CoFe-PBA,在 1 A·g⁻¹下循环 20,000 次后仍保持 78%的初始容量,表现出极高的循环稳定性。通过一系列详细的物理和电化学表征手段,深入研究材料的相组成、微观结构和电化学特性。

2. 实验设计及合成

CoFePBA 的制备

CoFe-PBA 是通过液相共沉淀法合成的,具体如下: 首先将 0.3 g Co(CH₃COO)₂·4H₂O 和 0.29 g

Na₃C₆H₅O₇·2H₂O 溶解在 80 mL 去离子水中, 配制所得为溶液 A。随后,将 0.26 g K₃Fe(CN)₆溶解于 180 mL 去离子水中,得到溶液 B。在磁力搅拌条件下,于 30 秒内将溶液 B 快速加入溶液 A 中,随后剧烈搅拌 5 分钟。之后,将混合溶液置于 80℃下反应 9 小时,完成反应过程。反应结束后,通过离心分离收集沉淀物,并用去离子水和乙醇进行洗涤。最后,将沉淀物在 60℃下干燥一夜,得到的粉末即为 CoFePBA 样品。

其合成过程简略如下图 1:



Figure 1. Schematic diagram of synthesis process of the CoFePBA 图 1. CoFePBA 的制备过程示意图

结合电极材料合成影响因素较多且因素的水平范围较大,为优化因子水平,提高统计分析能力,节 省时间和资源以及提高效率,本研究工作选择正交试验设计来探究电极活性材料的制备条件。

在实验探索和文献调研的基础上,综合考虑反应条件的合理性,确定了以下三个不同的参数,参数 以及参数的水平范围具体为:

液相共沉淀反应温度选取 60℃、80℃和 100℃为三个不同的水平;液相共沉淀反应时间选择 6 小时、 12 小时和 24 小时为三个不同的水平;基准物质浓度则分别选择为 0.5 g·L⁻¹、1 g·L⁻¹和 1.5 g·L⁻¹为三个 不同的水平。基于上述选择出的各因素的正交实验条件,设计了三水平三因素的正交实验方案共九组正 交实验如表 1。

每组试验方案的具体条件如:

序号	反应温度(℃)	反应时间(h)	基准物质浓度(g·L-1)
1	60	6	1
2	60	12	0.5
3	60	24	2
4	80	6	2
5	80	12	1
6	80	24	0.5
7	100	6	0.5
8	100	12	2
9	100	24	1

Table 1. Orthogonal experimental design table of CoFePBA 表 1. CoFePBA 的正交实验设计表

根据正交实验结果进行最优化分析,使用极差分析作为最优化分析方法,在各组容量相差小于百分 之五的前提下,选择 2000 次循环后的容量保持率作为标准进行极差分析,选择反应温度、反应时间和基 准物质浓度为三个不同因素,极差分析拟合结果如表 2 所示。

-	反应温度(℃)	反应时间(h)	基准物质浓度(g·L-1)
\mathbf{K}_1	267	260	256
K ₂	265	263	259
K ₃	250	259	267
\mathbf{K}_1	89	86.667	85.333
K ₂	88.333	87.667	86.333
K ₃	83.333	86.333	89
R	5.667	1.333	3.667
因素水平实验重复数	3	3	3
因素最佳水平	60	12	1.5
因素主次顺序		反应温度 - 基准物质浓度 -	反应时间

Table 2. Range analysis table of CoFePBA 表 2. CoFePBA 的极差分析表

经极差分析后的结果在表中最佳水平一栏展示,且反应温度对循环性能的影响最大,反应时间次之, 基准物质浓度最小。R 值的差异表明,正交实验设计中所选取的因素及其水平是合理的,并且能够有效 反映不同水平之间结果的差异。最优化后的实验方案为:反应温度 60℃,反应时间 12 h,基准物质浓度 为1 g·L⁻¹最优实验条件。

3. CoFePBA 的物理表征、电化学性能及储铵机理分析

3.1. CoFePBA 电极的优化合成

根据前一小节中极差分析结果,得知反应温度 60℃,反应时间 12 h,基准物质浓度为 1 g·L⁻¹时性能 最为优异。经极差分析优化后的 CoFePBA 电极其具体的制备过程为:将 0.3 g Co(CH₃COO)₂·4H₂O 和 0.29 gNa₃C₆H₅O₇·2H₂O 溶解于 80 mL 去离子水中,配制成溶液 A。随后,将 0.26 g K₃Fe(CN)₆溶解于 180 mL 去离子水中,得到溶液 B。在磁力搅拌条件下,于 30 秒内将溶液 B 迅速加入溶液 A 中,随后剧烈搅拌 5 分钟。之后,将混合溶液置于 60℃下反应 12 小时以完成反应过程。待反应结束后,通过离心分离收集沉 淀物,并依次用去离子水和乙醇进行洗涤。最后,将沉淀物在 60℃下干燥过夜,得到的产物即为最优化 合成的样品。使用 30 wt%的过氧化氢活化碳布基底 1.5 h 后进行电极制备,将活性物质附着于活性碳布 上经涂敷烘干及辊压后最终得到 CoFePBA 正极电极。

3.2. CoFePBA 材料的物理及电化学表征

3.2.1. CoFePBA 活性材料的物理表征

- 1) 物相分析
- 经优化后 CoFePBA 的 XRD 衍射图谱如图 2。

图 2 展示了合成后样品的 X 射线衍射(XRD)图谱,用于分析其晶体结构和纯度。图中的衍射峰位置 与已知的 K₂CoFe(CN)₆的标准 PDF 卡片(PDF#31-1000) [15]相匹配,表明样品具有预期的晶体结构。图中 显示了样品在多个特定角度出现了明显的衍射峰,这些峰值对应于特定的晶面,例如(200)、(220)、(400)、(420)和(422)。这些衍射峰的存在表明样品具有明确的晶体结构。所有样品的特征衍射峰位置与标准卡片基本一致,且在图中未观察到其他杂峰,这表明合成的样品具有较高纯度,没有其他物质的污染。



图 2. CoFePBA 的 XRD 图谱

2) 形貌分析

通过扫描电子显微镜(SEM)观察,可以看到样品的三维堆叠结构。图3展示了样品的不同倍率下的形貌。在图3(a)和图3(b)所展示的较低倍率下,样品成纳米球状并团簇,在图3(c)和图3(d)所展示的较高倍率下,样品展现出规则的立方体形态,其粒径范围为200至500纳米。这些立方体也是由许多较小的立方体相互堆叠而成,较为规整且出现了一定的团聚现象。



(a, b)低倍数下的 SEM 图; (c, d)高倍数下的 SEM 图。

Figure 3. SEM image of CoFePBA sample 響 3. CoFePBA 的 SEM 图像 图 4 展示了 CoFePBA 样品的元素分布情况。通过扫描电子显微镜(SEM)对单个纳米立方体进行元素 面扫描分析,结果显示 Co 和 Fe 元素在整个纳米立方体表面分布均匀,而 N 元素则呈现较为集中分布。 这些元素分布图谱进一步验证了 CoFe-PBA 样品中主要包含 Co、Fe、N 等元素。



(a) SEM; (b~d)元素分布图。







(a) XPS 全谱; (b) C 1s; (c) Co 2p; (d) Fe 2p; (e) N 2p。

Figure 5. XPS of a CoFePBA sample 图 5. CoFePBA 样品的 XPS



图 6. CoFePBA 的热重曲线

3) 元素价态分析

在本小节中,对 CoFePBA 样品的表面元素价态进行了深入分析。如图 5 所示的 X 射线光电子能谱 (XPS)结果揭示了该材料的元素组成。

从图 5(a)的全谱可以看出,除了氧(O)以外,铁(Fe)、钴(Co)、氮(N)和碳(C)是主要成分。C 1s 光谱(图 5(b))可以观察到几个不同的峰值,对应于不同化学环境中的碳。约为 284.8 eV、286.2 eV 和 288.3 eV 的峰分别对应于 C-C 键、C-N 键和 C=O 键。这表明样品中含有多种碳的化学状态,并且可能与有机成分或 表面官能团有关。钴的不同氧化态显示在 Co 2p 光谱中(图 5(c)),图中的峰值显示存在 Co²⁺和 Co³⁺多种化 学态。结合能的不相同反映了钴在样品中的不同配位环境和氧化状态。在 Fe 2p 频谱(图 5(d))中,707.9 eV 和 709.3 eV 这两个主要峰值对应于 Fe²⁺ 2p_{3/2}和 Fe³⁺ 2p_{3/2}态。712.3 eV 和 726.5 eV 的峰值对应于 Fe²⁺ 2p_{1/2} 和 Fe³⁺ 2p_{1/2}的自旋轨道分裂。此外,721 eV 和 723 eV 峰值对应于 Fe 2p 卫星峰值,这些峰值的存在进一步证实了铁的氧化状态。在 N 1s 光谱(图 5(e))中,可以看到三个峰值 3397.9 eV、399.3 eV 和 402.1 eV,分别代表[Fe(CN)₆]⁴-中的 C=N 键、吡啶氮和氧化的吡啶氮。这些峰的存在表明样品中存在氰化物配体

[16] [17]。

4) 结晶水含量分析

为了确定 CoFePBA 材料的化学组成,本文采用了热重分析(TG)来测定结晶水的含量。图6展示的热 重曲线揭示了样品在加热过程中的质量变化情况。在 100℃之前,曲线的下降趋势反映了样品中水分的 蒸发。

从图 6 中可以看出,样品在 120℃到 220℃这个温度区间范围内发生了一定的质量损失,这可能是由 于样品内部含有部分的结晶水,随着加热过程中结晶水的蒸发,热重分析曲线显示出明显的下降趋势。 此外,在 250℃至 350℃的区间内,曲线还出现了显著的质量减少,这可能表明在高温作用下,PBA 的立 方结构遭受破坏,发生了分解反应,分解产物以气体形式逸出。

5) 比表面积分析

采用氮气吸附/脱附方法对材料进行比表面积及孔隙结构分析,图 7 表示的是 CoFePBA 的氮气吸脱 附和对应的孔径分布曲线。



Figure 7. Adsorption-desorption and pore size distribution curves of CoFePBA 图 7. CoFePBA 的吸附 - 脱附曲线及对应的孔径分布曲线

从图 7 中可以得到的结论是: CoFePBA 材料比表面积为 37.71 m²·g⁻¹,平均孔径直径为 137.2 Å,作 为电极材料的 CoFePBA 拥有较大的比表面积有利于电化学反应的进行。

6) 颗粒形貌及元素分布分析

为了进一步观察其形态、结构和元素组成,进行了透射电子显微(TEM)和能量色散光谱(EDS-mapping) 试验,如图 8 所示。CoFePBA 的 TEM 图像进一步展示了其单颗粒结构。如图 8(a)所示,CoFePBA 是一 个约 200 nm 的"立方体"颗粒,与 SEM 的测试结果一致。这种大边界结构增加了材料与电解质的接触 面积,扩大了电解质与电极的界面,促进电化学反应,实现离子的快速扩散。然而,在高分辨率下难以 记录晶格纹和衍射点,并且由于样品的密度和厚度以及 CoFePBA 在高温下的严重热分解,晶体晶格纹无 法清晰显示。从 EDS 映射图像(如图 8(b~f)所示)可知,CoFePBA 样品中的 K、Fe、C、N、Co 元素均匀 分布,其中 C 元素的含量可忽略不计。CoFePBA 的立方粒子显示出较高的完整性,表明该样品具有高纯 度和良好的结构完整性。



(a) TEM: (b-f)元素分布图。 Figure 8. TEM image of CoFePBA 图 8. CoFePBA 的 TEM 图像

3.2.2. CoFePBA 活性材料的电化学性能

1) CoFe 普鲁士蓝电化学性能分析

在本研究中,在研究 CoFePBA 电极材料时选用了 1 mol·L⁻¹的(NH₄)₂SO₄水溶液作为电解质,构建了 一个标准的三电极电池系统。通过循环伏安法(CV)和恒流充放电(GCD)测试,对 CoFePBA 样品的电化学 特性进行了系统的评估和分析。这些测试方法使我们能够深入了解样品在电化学过程中的行为表现。



(a) CoFe-PBA 的前三圈 CV 曲线; (b) CoFe-PBA 的 GCD 曲线。



图 9(a)中展示的是 CoFePBA 电极在不同循环次数下的循环伏安(CV)曲线,扫描速率为 2 mV·s⁻¹,电 位范围从-0.6 V 到 1.0 V(相对于 SCE)。通过分析这些曲线,可以得出以下结论: 1. 可逆性: 图中显示的

前三圈 CV 曲线(1st、2nd、3rd)之间具有良好的重叠性,这表明电极材料中发生的电化学反应具有高度的可 逆性。这种可逆性对于电化学储能设备是非常重要的特性,因为它意味着在充放电过程中活性物质的稳 定性和电极结构的完整性。2. 氧化还原峰:在 0.28 V 和-0.2 V (相对于 SCE)处观察到一对明显的氧化还 原峰。这些峰值对应于电极材料中的 Co³⁺/Co²⁺电偶对的氧化还原反应。这种电化学行为与普鲁士蓝类似 物(PBAs)材料中铵离子(NH⁴₄)的插层行为相似。3. 电偶对活性:通常,理论上 PBA 材料在储存其他离子 时的 CV 曲线中应显示出两对氧化还原峰。然而,由于空位的存在,Fe³⁺/Fe²⁺并未表现出明显的化学活 性。因此在本文中正极电化学反应机理应如方程式(3-1)所示:

$$\operatorname{Co}^{2+}\left[\operatorname{Fe}^{2+}\left(\operatorname{CN}\right)_{6}\right] + x\operatorname{NH}_{4}^{+} + xe^{-} \leftrightarrow \left(\operatorname{NH}_{4}\right)_{x}\operatorname{Co}^{2-x}\left[\operatorname{Fe}^{2+}\left(\operatorname{CN}\right)_{6}\right]$$
(3-1)

图 9(b)展示了在由小到大的电流密度下(0.1 A·g⁻¹、0.5 A·g⁻¹、1.0 A·g⁻¹、3.0 A·g⁻¹、5.0 A·g⁻¹)条件 下,CoFePBA 电极材料的恒流充放电(GCD)曲线,在电流密度为 1 A·g⁻¹时初始放电/充电容量为 48.5 mAh·g⁻¹。图中的曲线描绘了电极材料在 0~1 V 范围内的充放电行为,在放电过程中,可以观察到一个明 显的电压平台,这与电极材料中电化学反应的进行有关。类似的,在充电过程中也有一个对应的电压平 台区域,这表明了电极材料在充放电过程中的可逆性。随着电流密度的增加,电极材料的放电比容量有 所下降,这是由于在高电流密度下,离子的扩散速率可能跟不上充放电的需求,导致部分活性材料未被 充分利用。CoFePBA 样品在相同电流密度下展现出更高的比容量主要是由于其独特的结构特性(结晶水 和空位的数量)而具有优异的电化学性能。



Figure 10. Electrochemical performance of CoFePBA 图 10. CoFePBA 的电化学性能图

图 10 展示了 CoFePBA 电极的电化学性能图,其中图 10(a)展示了其在 0.1 A·g⁻¹、0.5 A·g⁻¹、1.0 A·g⁻¹、3.0 A·g⁻¹、5.0 A·g⁻¹ 电流密度下的倍率性能,分别对应的放电比容量为 55.4 mAh·g⁻¹、52.1 mAh·g⁻¹, 48.5 mAh·g⁻¹, 46.8 mAh·g⁻¹, 37.1 mAh·g⁻¹, 在在从 5.0 A·g⁻¹ 恢复到 0.1 A·g⁻¹ 的过程中,放电比容量仍 有 54.6 mAh·g⁻¹,与初始 0.1 A·g⁻¹下的放电容量相差无几,没有明显的衰减。将充放电比容量对比来看,CoFePBA 的放电比容量与充电比容量几乎相同,尤其是在较低的电流密度下。这说明出 CoFePBA 电极 拥有良好的嵌铵/脱铵能力。

图 10(b)显示了 CoFePBA 电极在 1 A·g⁻¹ 电流密度下的循环特性。5000 次循环后, CoFePBA 电极样 品的比容量仅略有下降, 20,000 次循环后, CoFePBA 电极的比容量仍保持有 37.5 mAh·g⁻¹左右, 容量保

持率为 77%,当平均分散到每个周期时,下降容量几乎可以忽略不计,表现出显著的倍率性能和稳定的 循环性能,这可能是 CoFePBA 由于具有稳定的晶格结构和较大的晶面间距,更有利于较大尺寸的 NH⁺₄ 的嵌入/脱嵌,促进 NH⁺₄ 离子的快速动力学,说明其优异的电化学性能。



⁽a) 不同扫速下的 CV 曲线; (b) 不同扫速下峰值电流与电压的对数拟合图; (c) 1 mV s⁻¹ 扫速下赝 电容贡献所占面积; (d) 不同扫速下的赝电容贡献占比。

Figure 11. Electrochemical kinetic analysis of CoFePBA 图 11. CoFePBA 的电化学动力学分析

图 11 进一步通过 CV 测试探究了 CoFePBA 电极的电化学行为。图 11(a)显示了用于评估电极材料电 化学特性的不同扫描速度下的循环伏安(CV)曲线。扫描速率从 0.1 mV·s⁻¹上升到 2.0 mV·s⁻¹时,观察到 峰值电流增加。结果,电极材料的电化学反应速率理论随着扫描速度的增加而加速,显示出良好的电化 学活性。峰值电流增加,但电压极化也增加。这主要是由于高扫描速度下电荷转移和离子扩散过程的不 完全。CoFePBA 电极的峰值电位几乎没有变化,显示偏振度较低。在较低的 CV 扫描速率(0.1 mV·s⁻¹)下, 电极材料的极化较小,这表明 NH⁺₄ 嵌入/脱嵌过程在这种条件下具有更快的扩散动力学和高可逆性。电极 材料的优异性能归因于 CoFePBA 电极框架内形成的三维氢键网络的特殊结构特性,这使得质子的快速 动力学(Grothuss 机制)变得容易。PBA 的更大的晶格参数允许访客离子插入结构而不部分脱水,但离子 周围的溶剂和外壳充当屏蔽层,减少静电排斥和离子扩散的激活能量。这促进了离子扩散。储存在电极 上的总电荷可分为两部分:表面原子快速法拉第电荷转移过程的伪电容贡献和扩散控制的法拉第介导 过程。

在一般情况下,循环伏安(CV)曲线中测得的电流(i)与扫描速率(v)之间的关系可以通过以下公式(3-2)

来描述:

$$i = avb \tag{3-2}$$

取对数后,可以得到:

$$\log(i) = b\log(v) + \log(a) \tag{3-3}$$

其中,*i*表示峰电流(单位:毫安),*v*表示扫描速率(单位:毫伏每秒),而*a*和*b*是相关参数。参数*b*在评估电极材料的电荷存储特性时尤为重要。当*b*等于0.5时,表明反应过程主要受半无限扩散控制;当*b*等于1时,则表明反应过程为赝电容行为。

通过计算,发现样品的 b 值介于 0.7 到 0.9 之间,超过 0.5,这表明样品的反应过程主要受到电容效 应的贡献。对于 CoFePBA 电极,其 CV 曲线中的负极峰和正极峰对应的 b 值分别为 0.76 和 0.81,进一步证实了这一点。

此外,不同扫描速率下赝电容贡献和扩散贡献对电化学储能的贡献可以根据公式(3-4)和公式(3-5)来 计算。

$$i = k_1 v + k_2 v^{1/2} \tag{3-4}$$

$$i/v^{1/2} = k_1 v^{1/2} + k_2 \tag{3-5}$$

其中 k_1v 和 $k_2v^{1/2}$ 分别对应于电容和扩散控制的贡献。在这些公式中,v表示扫描速率,而 k_1 和 k_2 是常数。 其中, k_1v 代表赝电容的贡献,而 $k_2v^{1/2}$ 则代表扩散的贡献[18]。通过这些计算,能够确定 CoFePBA 电极 在不同扫描速率下的赝电容贡献比例,如图 11(c~d)所示。

计算结果显示,在1mV·s⁻¹的扫描速率下,CoFePBA 电极的电容贡献率为84.8%。在较低的扫描速率(0.1 和 0.5 mV·s⁻¹)下,CoFePBA 电极的电容贡献相对较低,这表明在低扫描速率下,扩散和赝电容共同控制着电化学反应。然而,在高扫描速率下,CoFePBA 电极的电容贡献率显著提高。

使用电化学阻抗谱法(EIS),分析了 CoFePBA 电极的电子传输效率和 NH₄ 离子的扩散电阻[19]。结果发现了几个重要的信息。图 12(a)中的奈奎斯特轴对数曲线清楚地显示了由小截距和半弧组成的整个阻抗谱,在低频区域显示为斜线。该截距反映溶液电阻(*Rs*),而半圆部分对应于界面电荷转移电阻(*Rct*)。从图中可以看出,电极的半圆直径小,低频区域的线倾斜大,PBA 电极的电化学动力学好。



(a) CoFePBA 的奈奎斯特曲线; (b) Zw 与 $\omega^{-1/2}$ 的线性拟合图。

Figure 12. EIS plots and kinetic analysis 图 12. EIS 图和动力学分析

通过对图 12(a)中的等效电路进行 EIS 数据拟合,这里得到了电极的 Rs 值为 1.85 Ω, 而 Rct 值分别 为 0.3 Ω, 它展现出了较低的溶液电阻(Rs)和界面电荷转移电阻(Rct),这一发现进一步证实了 PBA 电极 在电化学反应中具有出色的动力学性能。

另外, 铵离子的扩散系数(D)可通过下列的公式(3-6)和公式(3-7)计算得到[20]:

$$D = \frac{R^2 T^2}{2A^2 n^4 F^4 C^2 \sigma^2}$$
(3-6)

$$Z_{re} = R_{ct} + R_s + \sigma \omega^{-1/2} \tag{3-7}$$

在上述公式中,n表示氧化过程中参与反应的电子数,R是气体常数,A是电极表面积,T是热力学绝对温度,F是法拉第常数,C是离子浓度, ω 是角频率,而 σ 可以通过公式(3-7)计算得出,其拟合结果如图 12(b)所示。经过计算,得到 CoFePBA 电极的 NH₄ 扩散系数为 2.25 × 10⁻¹⁰ cm²/s。

3.3. CoFePBA 材料的储铵机理分析

在电化学反应过程中, NH⁺₄离子在 PBA (普鲁士蓝类似物)中的嵌入和脱出会导致 PBA 电极结构的 动态变化。为了更深入地理解 NH⁺₄离子在 PBA 中的嵌入机制,本文对电极材料进行了红外光谱分析。这 些电极材料包括未经充放电处理的、经过 10 次充放电循环的以及经过 1000 次充放电循环的样品。通过 比较这些样品的化学键变化,可以观察到 NH⁺₄ 嵌入对 PBA 结构的影响。其结果如图 13 中所示的结果。 这些数据提供了关于 NH⁺₄ 如何与 PBA 相互作用的重要信息。

在红外光谱的 3600 至 3700 cm⁻¹ 区间内, 经过 10 次和 1000 次充放电循环的样品均显示出 N-H 键的 特征吸收峰。值得注意的是, 1000 次循环后的样品中, N-H 键的峰值强度和积分面积较 10 次循环后有 所增加。这一观察结果与 NH₄⁺ 的分子结构特性相结合, 使这里能够构建如图 13 所示的 NH₄⁺ 嵌入和脱嵌 机制[21]。



Figure 13. Infrared spectra of CoFePBA in different states 图 13. 不同状态的 CoFePBA 红外光谱图

由红外的谱图结果出发,提出<mark>图</mark>14的机制猜想。 在此机制中, NH¼通过氢键的建立与断裂,在 CoFePBA 面心立方晶格结构内实现动态迁移。由于 这一过程不会引起晶格结构的广泛破坏或重排,因此,它间接地阐释了 CoFePBA 材料为何能展现出卓越的循环稳定性。同样,晶格间距越大,可容纳的铵离子越多,这也为寻找更优秀的电极材料提供了思路。



Figure 14. Migration mechanism of ammonium ions in CoFePBA 图 14. 铵离子在 CoFePBA 中的迁移机制

4. 结论

本文采用了液相沉淀法制备了材料作为水系铵离子电池的正极,相较于目前的水系铵离子电池正极, 在1A·g⁻¹的电流密度下循环 20,000 次后,电极仍能保持 78%的初始容量,表现出高循环稳定性,同时 在0.1A·g⁻¹的电流密度下展现出 55.4 mAh·g⁻¹的较高容量。而红外光谱表明空心立方 CoFePBA 正极中 NH₄⁺的嵌入/脱嵌过程伴随着 N-H 键的形成/断裂。本研究提出了一种新的水系铵离子电池正极材料。

致 谢

本研究得到了以下基金的资助:国家自然科学基金(NSFC) (51874079,52104291),河北省自然科学基金(E2018501091,E2020501001,E2021501029,A2021501007,E2022501028,E2022501029),河北省钢铁产业自然科学基金(E2022501030),河北省重点研发计划项目(19211302D),中央高校基本科研业务费(N2123035,N2023040,N2223009,N2223010),河北省科技计划(22567627H),河北省教育厅科技项目(ZD2022158)以及河北省中央引导地方科技发展基金项目(226Z4401G)。此外,还感谢东北大学分析测试中心提供的仪器和数据分析支持。

参考文献

- Zou, J., Fan, K., Wang, X., Chen, Y., Cao, Y., Dai, H., *et al.* (2023) A Hexaazatriphenylene-Based Polymer as High Performance Anode for Li-/Na-/K-Ion Batteries. *Chemical Engineering Journal*, 460, Article 141703. <u>https://doi.org/10.1016/j.cej.2023.141703</u>
- [2] 鲁航语, 侯瑞林, 褚世勇, 周豪慎, 郭少华. 高比能锂离子电池层状富锂正极材料改性策略研究进展[J]. 物理化 学学报, 2023, 39(7): 68-84.
- [3] Yabuuchi, N., Kubota, K., Dahbi, M. and Komaba, S. (2014) Research Development on Sodium-Ion Batteries. *Chemical Reviews*, **114**, 11636-11682. <u>https://doi.org/10.1021/cr500192f</u>
- [4] Dong, S., Shin, W., Jiang, H., Wu, X., Li, Z., Holoubek, J., et al. (2019) Ultra-Fast NH4⁺ Storage: Strong H Bonding between NH4⁺ and Bi-Layered V₂O₅. Chem, 5, 1537-1551. <u>https://doi.org/10.1016/j.chempr.2019.03.009</u>
- [5] Han, J., Varzi, A. and Passerini, S. (2022) The Emergence of Aqueous Ammonium-Ion Batteries. *Angewandte Chemie*, 134, e202115046. <u>https://doi.org/10.1002/ange.202115046</u>
- [6] Zhang, F., Zhang, W., Wexler, D. and Guo, Z. (2022) Recent Progress and Future Advances on Aqueous Monovalention Batteries Towards Safe and High-Power Energy Storage. *Advanced Materials*, **34**, Article 2107965.

https://doi.org/10.1002/adma.202107965

- [7] 詹世英,于东旭,陈楠,杜飞.非金属阳离子水系二次电池研究进展[J].储能科学与技术,2021,10(6):2144-2155.
- [8] Grandjean, F., Samain, L. and Long, G.J. (2016) Characterization and Utilization of Prussian Blue and Its Pigments. Dalton Transactions, 45, 18018-18044. <u>https://doi.org/10.1039/c6dt03351b</u>
- [9] Zhou, L., Yang, Z., Li, C., Chen, B., Wang, Y., Fu, L., *et al.* (2016) Prussian Blue as Positive Electrode Material for Aqueous Sodium-Ion Capacitor with Excellent Performance. *RSC Advances*, 6, 109340-109345. https://doi.org/10.1039/c6ra21500a
- [10] Li, C., Yan, W., Liang, S., Wang, P., Wang, J., Fu, L., *et al.* (2019) Achieving a High-Performance Prussian Blue Analogue Cathode with an Ultra-Stable Redox Reaction for Ammonium Ion Storage. *Nanoscale Horizons*, 4, 991-998. <u>https://doi.org/10.1039/c8nh00484f</u>
- [11] Ruan, Y., Chen, L., Cui, L. and An, Q. (2022) PPy-Modified Prussian Blue Cathode Materials for Low-Cost and Cycling-Stable Aqueous Zinc-Based Hybrid Battery. *Coatings*, 12, Article 779. <u>https://doi.org/10.3390/coatings12060779</u>
- [12] Huang, G., Lao, Z., He, Z., Xiong, F., Tan, S., Huang, M., et al. (2023) Mg-Substituted Prussian Blue as a Low-Strain Cathode Material for Aqueous Fe-Ion Batteries. *Chemical Communications*, 59, 4067-4070. https://doi.org/10.1039/d2cc06885k
- [13] Zhang, X., Hong, Y., Zhang, T., Ma, X., Wei, Y., Zi, Z., et al. (2024) Toward High-Energy and Long-Cycle-Life Prussian Blue-Based Aqueous Sodium-Ion Batteries. ACS Applied Nano Materials, 8, 733-740. <u>https://doi.org/10.1021/acsanm.4c06180</u>
- [14] Zeng, Y., Lu, X.F., Zhang, S.L., Luan, D., Li, S. and Lou, X.W. (2021) Construction of Co-Mn Prussian Blue Analog Hollow Spheres for Efficient Aqueous Zn-ion Batteries. *Angewandte Chemie International Edition*, 60, 22189-22194. https://doi.org/10.1002/anie.202107697
- [15] Jiang, X., Hu, F., Wang, W., Qiu, J. and Zheng, X. (2019) Hierarchical Polyhedron K₂CoFe(CN)₆ as Promising Cathode for Rechargeable Batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, **774**, 315-320. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.09.314
- [16] Ni, G., Sun, M., Hao, Z., Zou, G., Cao, F., Qin, L., et al. (2023) Binary Solvents Assisting the Long-Term Stability of Aqueous K/Zn Hybrid Batteries. *Materials Today Energy*, **31**, Article 101204. https://doi.org/10.1016/j.mtener.2022.101204
- [17] Xiang, J., Hao, Y., Gao, Y., Ji, L., Wang, L., Sun, G., et al. (2023) Tailoring the Growth of Iron Hexacyanoferrates for High-Performance Cathode of Sodium-Ion Batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, 946, Article 169284. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.169284
- [18] Yi, T.-F., Qu, J.-P., Lai, X., Han, X., Chang, H. and Zhu, Y.-R. (2021) Toward High-Performance Li Storage Anodes: Design and Construction of Spherical Carbon-Coated CoNiO₂ Materials. *Materials Today Chemistry*, 19, Article 100407. <u>https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2020.100407</u>
- [19] 陈晓宇, 耿萌萌, 王乾坤, 沈佳妮, 贺益君, 马紫峰. 基于电化学阻抗特征选择和高斯过程回归的锂离子电池健 康状态估计方法[J]. 储能科学与技术, 2022, 11(9): 2995-3002.
- [20] Das, S.R., Majumder, S.B. and Katiyar, R.S. (2005) Kinetic Analysis of the Li⁺ Ion Intercalation Behavior of Solution Derived Nano-Crystalline Lithium Manganate Thin Films. *Journal of Power Sources*, 139, 261-268. <u>https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.06.056</u>
- [21] Xi, Y. and Lu, Y. (2021) Facile Synthesis and Cycling Performance Maintenance of Iron Hexacyanoferrate Cathode for Sodium-Ion Battery. *Journal of Power Sources*, 513, Article 230554. <u>https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230554</u>