

# 铁氰化镍正极材料在天然海水中的储钠研究

范旭良\*, 王泳茵, 冯珊珊

岭南师范学院化学化工学院, 广东 湛江

Email: \*fxl@lingnan.edu.cn

收稿日期: 2021年7月28日; 录用日期: 2021年8月12日; 发布日期: 2021年8月19日

## 摘要

水系钠离子电池因为拥有安全性高、环境友好且造价成本低等特点受到广泛关注, 被认为是一类极具发展潜力的新型储能体系。鉴于此, 本研究使用简单的液相共沉淀法制备典型的普鲁士蓝类似物-铁氰化镍作为储钠活性材料, 系统研究铁氰化镍在天然海水和0.5 mol/L氯化钠溶液中的电化学性能, 阐明廉价天然海水作为水系钠离子电池电解液的可能性, 进一步降低水系钠离子电池的成本, 提高其应用价值。

## 关键词

水系钠离子电池, 电解液, 海水, 铁氰化镍

# The Sodium Ion Storage Process of Nickel Ferricyanide Cathode in the Natural Seawater

Xuliang Fan\*, Yongyin Wang, Shanshan Feng

School of Chemistry and Chemical Engineering, Lingnan Normal University, Zhanjiang Guangdong

Email: \*fxl@lingnan.edu.cn

Received: Jul. 28<sup>th</sup>, 2021; accepted: Aug. 12<sup>th</sup>, 2021; published: Aug. 19<sup>th</sup>, 2021

## Abstract

Owing to the high safety, environmentally friendly and low cost, aqueous sodium ion battery has been regarded as a promising energy storage system. Therefore, this study used a simple liquid phase co-precipitation method to prepare the typical Prussian blue analogue-nickel ferricyanide.

\*通讯作者。

**And the electrochemical properties of derived nickel ferricyanide were measured in the electrolytes of 0.5 mol/L NaCl and natural seawater. These results reveal the possibility of natural seawater as the electrolyte of aqueous sodium ion battery. The application of natural seawater electrolyte would reduce the cost of aqueous sodium ion battery and increase its application value.**

## Keywords

**Aqueous Sodium Ion Battery, Electrolyte, Seawater, Nickel Ferricyanide**

Copyright © 2021 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/>



Open Access

## 1. 引言

为实现我国 2030 年“碳达峰”，2060 年“碳中和”的环境目标，以新型清洁能源替代传统化石燃料成为社会能源结构发展的大趋势。在目前已商业化的清洁能源中，锂离子电池因为其高能量密度和长循环寿命，已经被广泛应用于各类便携式电子产品、电动汽车以及可再生能源存储等领域[1] [2] [3]。然而，受限于锂资源的有限的储量和持续增加的需求量之间的矛盾，锂离子电池的成本逐年递增。同时，目前商业化的传统锂离子电池所用电解液均为昂贵且易燃的有机电解液，使得电池的安全性能较差，导致电动汽车着火、手机爆炸等安全事故频发[4] [5]。基于上述问题，开发兼具低成本和高安全性的新型储能系统已是当务之急。

在众多新型能源中，水系钠离子电池因为钠储量丰富，价格较为低廉，且水系电解液具有良好的安全性能，成为各国科研界研究的重点[6]。而作为电池重要组成部分，电解液的选择对于水系钠离子电池的发展至关重要。海水作为一种天然多组分的盐溶液，自然界中储量极为丰富。同时海水中  $\text{Na}^+$  离子的浓度可达到 0.47 mol/L，是一类  $\text{Na}^+$  的良好导体，有望用作水系钠离子电池的电解液，但目前关于天然海水直接用作水系钠离子电池的相关研究还未开展[7]。鉴于此，本实验通过简单的沉淀法制备铁氰化镍作为正极储钠材料，系统研究铁氰化镍在 0.5 mol/L 的氯化钠水溶液及天然海水水样中的电化学性能，揭示电解液对储钠过程的影响，为天然海水在水系钠离子电池中的应用奠定研究基础。

## 2. 实验部分

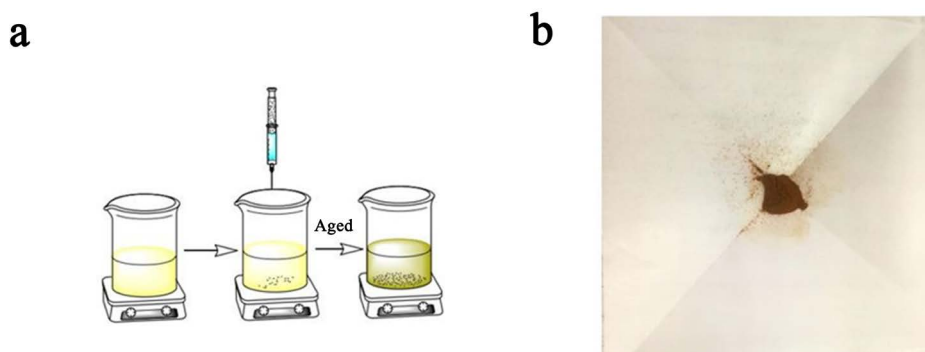
### 2.1. 实验试剂

铁氰化钾(国药集团化学试剂有限公司)，六水硫酸镍(国药集团化学试剂有限公司)，氯化钠(国药集团化学试剂有限公司)，N-甲基吡咯烷酮(科路得)，导电炭黑(科路得)，聚偏氟乙烯(科路得)，碳纸(广东麟辉石墨有限公司)。

### 2.2. 铁氰化镍的制备

铁氰化镍采用液相共沉淀法制备。制备铁氰化钾溶液：称量 0.2 mmol 铁氰化钾加入约 30 ml 去离子水配制成溶液。另外制备硫酸镍溶液：称量 0.3 mmol 六水硫酸镍加入约 20 ml 去离子水配置成溶液。有研究表明，类普鲁士蓝材料的不相溶性会阻碍沉淀过程中结晶和成分的控制[8]。因此，本实验通过降低和平均化硫酸镍滴落速度控制沉淀的生成，即在磁力搅拌下，缓慢地(约两秒一滴的速度)将硫酸镍溶液滴入铁氰化钾溶液，并通过延长陈化时间减少晶体的包埋现象(陈化 24 小时)，提高晶体纯度(如图 1(a))。随

后, 将沉淀物离心并且用蒸馏水洗涤三次, 尽可能消除表面吸附的离子。待洗涤液澄清后放置于  $50^{\circ}\text{C}$  真空烘箱中 24 小时, 得到棕黄色铁氰化镍粉末如图 1(b) 所示。



**Figure 1.** (a) The fabrication process and (b) Photo of nickel ferricyanide  
**图 1.** 铁氰化镍的(a) 制备流程及(b) 电子照片

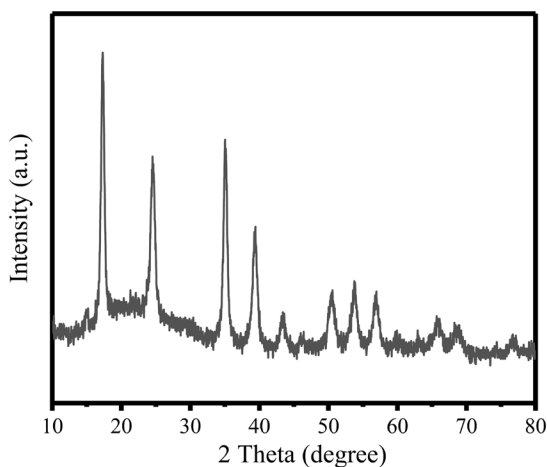
### 2.3. 结构及电化学性能表征

本实验采用扫描电子显微镜 JSM-7610F 测试样品的表面形貌, X 射线衍射仪 RigakuSmartlab 9kW 表征样品的晶体结构, X 射线光电子能谱 Thermo Scientific K-Alpha 分析样品元素状态。

将铁氰化镍粉末, 导电炭黑, PVDF, 按照质量比 7:2:1 置于玛瑙研钵中研磨 30 分钟, 加入 N-甲基吡咯烷酮使其分散, 超声 15 分钟后, 持续搅拌 24 小时, 得黑色浆体。将浆体均匀涂在碳纸上, 保证涂布面积为  $1\text{ cm}^2$ , 置于  $50^{\circ}\text{C}$  的真空烘箱中烘干 12 小时。用带有活性物质的碳纸作为工作电极, 碳棒作为辅助电极, Ag/AgCl 作为参比电极, 分别以  $0.5\text{ mol/L}$  的氯化钠溶液与天然海水作为电解液, 组装三电极体系, 利用 CHI760E 电化学工作站对样品进行循环伏安(CV)和恒流充放电(CP)测试。

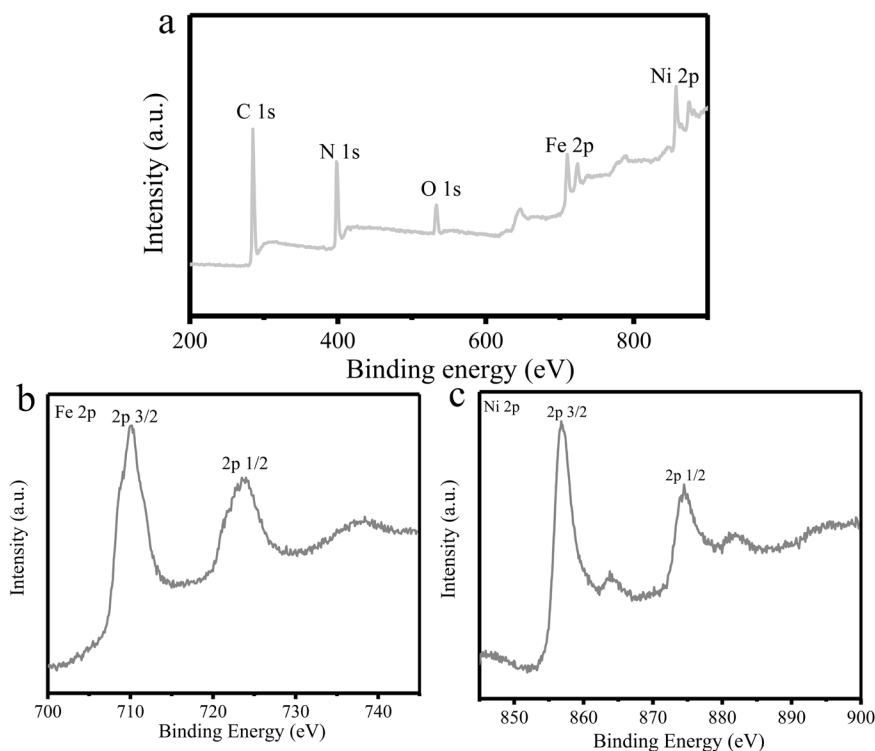
## 3. 结果与讨论

为研究所制备铁氰化镍纳米颗粒的晶体结构, 本实验选择 X 射线衍射仪(XRD)对其进行表征。如图 2 所示, 通过本实验方法所制备的铁氰化镍的 XRD 衍射峰与标准卡 JCPDS 46-0906 相同, 属于  $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  结构, 且无明显杂质峰出现, 说明利用本实验方法可成功制备纯相铁氰化镍。



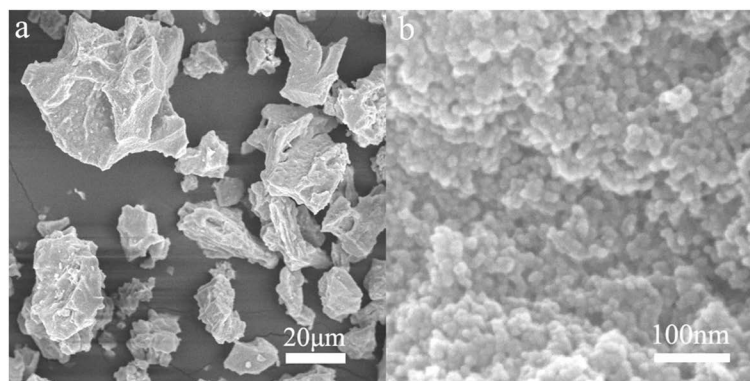
**Figure 2.** The XRD curve of nickel ferricyanide  
**图 2.** 铁氰化镍的 XRD 图

图3为铁氰化镍样品的X射线光电子能谱(XPS)图。由图3(a)的XPS全谱可以看出,在铁氰化镍样品中存在C、N、O、Fe、Ni五种元素,与其化学式 $\text{Ni}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 相对应。图3(b)和图3(c)分别为Fe 2p和Ni 2p的XPS高分辨谱图,其中在709.9 eV和723.7 eV出现的两个峰对应于Fe 2p 3/2和Fe 2p 1/2,在856.8 eV和874.5 eV出现的峰则归属于Ni 2p 3/2和Ni 2p 1/2,由上述高分辨谱图结果可知,Fe和Ni元素的存在价态应为+3和+2价,与XRD结果相符[9]。



**Figure 3.** The XPS results of nickel ferricyanide  
**图3.** 铁氰化镍的XPS谱图

图4为本实验所制备铁氰化镍的扫描电子显微镜(SEM)图。由图可知,铁氰化镍表现为纳米颗粒堆砌而成的微米级结构,且纳米颗粒之间存在丰富的孔结构。此类多孔二级结构有利于电解液的浸润,保证充放电过程中钠离子的嵌入和脱出,为铁氰化镍的良好电化学性能奠定基础。

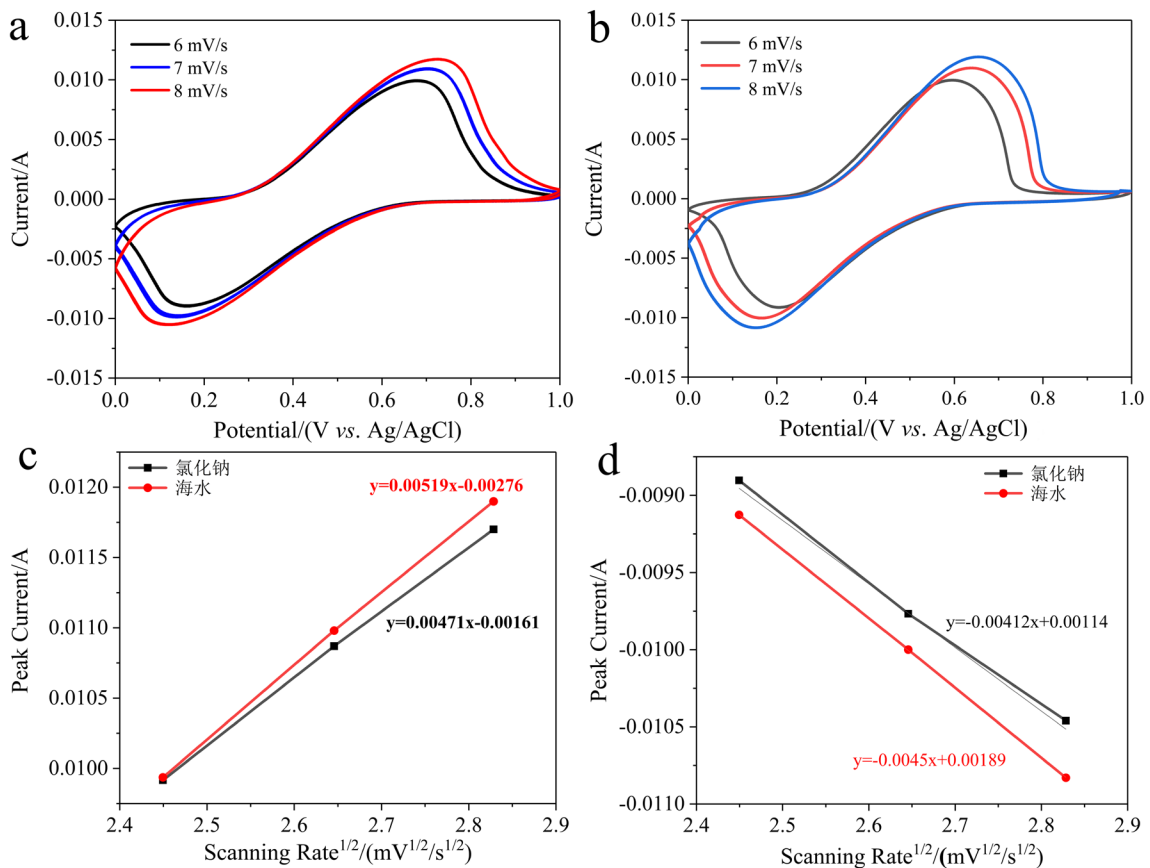


**Figure 4.** SEM images of nickel ferricyanide  
**图4.** 铁氰化镍的扫描电镜图

为研究铁氰化镍在天然海水电解液中的电化学过程, 本实验对其进行了 CV 测试, 并以实验室配置的 0.5 mol/L 氯化钠溶液作为对照组, 如图 5(a)和图 5(b)所示。在充放电过程中, 在氯化钠剂天然海水电解液中铁氰化镍电极均表现 0.6~0.7 V 附近出现明显的氧化峰, 0~0.2 V 附近出现还原峰, 对应于钠离子在铁氰化镍晶格内部的嵌入和脱出, 该测试结果也与 Zhu 等人[10]通过 Raman 等多种方法研究所得的电极反应动力学结论相同。相似的氧化还原峰说明铁氰化镍在氯化钠及海水电解液中表现出相同的电化学过程。为进一步研究不同电解液对充放电过程的影响, 本实验根据铁氰化镍在不同电解液中 CV 曲线氧化还原峰的电流数值, 通过如下公式(1)可以估算充放电过程中钠离子的扩散系数[11]:

$$i_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} v^{1/2} D^{1/2} AC \quad (1)$$

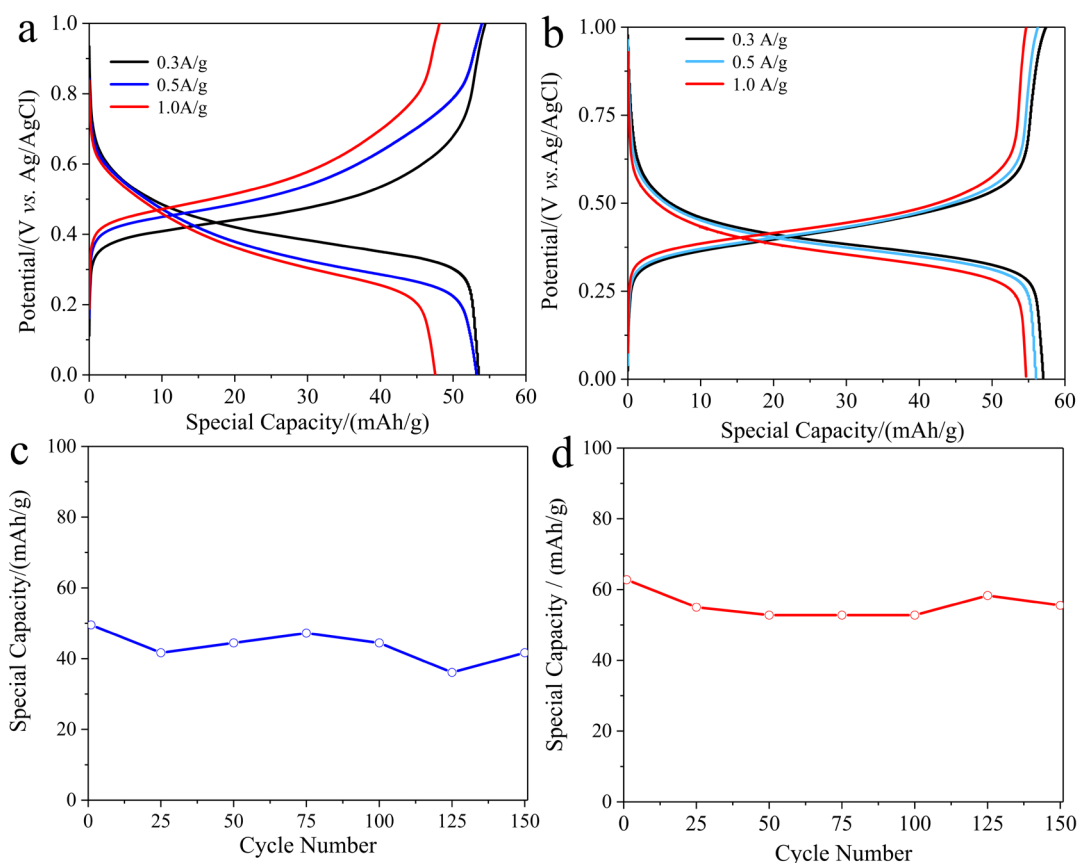
其中  $i_p$  为峰电流;  $n$  为转移电子数(本实验中  $n = 1$ );  $v$  为扫速;  $D$  为扩散系数,  $A$  为电极面积(本实验中  $A = 1 \text{ cm}^2$ );  $C$  为钠离子浓度。根据图 5(c)中氧化峰电流与扫速平方根拟合直线的斜率, 可计算出充电过程钠离子在氯化钠和海水中的扩散系数分别为  $1.22 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$  及  $1.68 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$ , 同理可利用还原峰电流与扫速平方根拟合直线的斜率(图 5(d)), 可知放电过程钠离子在氯化钠和海水中的扩散系数分别为  $0.936 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$  和  $1.267 \times 10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$ 。由此可知, 铁氰化镍正极在氯化钠和天然海水电解液中均表现出良好的离子扩散系数, 说明简单过滤后的天然海水作为电解液不会影响铁氰化镍充放电过程中的离子扩散, 天然海水是一种较为理想的水系钠离子电池廉价电解液。



**Figure 5.** (a) The CV curves of nickel ferricyanide in (a) 0.5 mol/L NaCl solution and (b) Natural seawater. The  $I_p \sim v^{1/2}$  plots of nickel ferricyanide in different electrolytes during (c) Oxidation and (d) Reduction process

**图 5.** 铁氰化镍在(a) 氯化钠及(b) 天然海水电解液中的循环伏安曲线; 在氯化钠及海水电解液中不同扫速下(c) 氧化峰电流及(d) 还原峰电流与扫速平方根的线性关系

此外,本实验选择 0.0~1.0 V 的电压窗口,分别以 0.3 A/g, 0.5 A/g 和 1.0 A/g 的电流密度对材料进行恒流充放电测试(图 6(a)和图 6(b))。由于大电流下电子传递受限引起的电极极化现象,铁氰化镍在 0.5 mol/L 氯化钠和天然海水中的放电容量随着电流密度的增加而降低。在 0.3 A/g, 0.5 A/g 和 1.0 A/g 的电流下,铁氰化镍在 0.5 mol/L 氯化钠中的放电容量分别为 53.33, 53.54 和 47.50 mAh/g, 略低于天然海水中相同电流下的放电容量(57.25, 56.07 和 54.61 mAh/g), 与 Cui 等[12]和 Zhu 等[10]分别使用的  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  和  $\text{NaClO}_4$  作为电解液时材料的放电容量相差不大, 结合上述 CV 结论可知, 海水电解液中铁氰化镍较高的放电容量主要得益于  $\text{Na}^+$  在海水中良好扩散过程保证了其在大电流下的顺利传递。图 6(c)和图 6(d)为铁氰化镍在 0.5 mol/L 氯化钠和天然海水中的循环性能。由图可知, 循环 150 圈后铁氰化镍在 0.5 mol/L 氯化钠溶液及天然海水中的放电容量分别为 44 mAh/g 和 55 mAh/g, 且相对于初始容量无明显衰减, 说明天然海水中的杂质离子不会破坏铁氰化镍的稳定结构, 使其仍然保持良好的循环稳定性。上述结果证明天然海水是一类具有良好发展前景的水系钠离子电池电解液。



**Figure 6.** The charge-discharge curves of nickel ferricyanide in (a) 0.5 mol/L NaCl solution and (b) Natural seawater. The cycle performance of nickel ferricyanide in (c) 0.5 mol/L NaCl solution and (d) Natural seawater

**图 6.** 铁氰化镍在(a) 氯化钠及(b) 天然海水电解液中的电压 - 比容量图; 在(c) 氯化钠及(d) 天然海水电解液中铁氰化镍的循环稳定性

#### 4. 结论

为开发更为廉价的水系钠离子电池电解液,本实验选取地球储量极为丰富的天然海水作为研究对象,通过对比铁氰化镍在天然海水及 0.5 mol/L 氯化钠电解液中的电化学储钠过程,揭示天然海水作为水系钠离子电池电解液的优势,为进一步降低成本,发展水系钠离子电池奠定基础。

## 基金项目

岭南师范学院人才专项基金(No. ZL1906);  
广东省基础与应用基础研究基金联合基金 2019A1515110826。

## 参考文献

- [1] 马慧, 张桓荣, 薛面起. 水系钠离子电池的研究进展及实用化挑战[J]. 化学学报, 2021, 79(4): 388-405.
- [2] Nakamoto, K., Sakamoto, R., Sawada, Y., Ito, M. and Okada, S. (2019) Over 2 V Aqueous Sodium-Ion Battery with Prussian Blue-Type Electrodes. *Small Methods*, **3**, Article ID: 1800220.
- [3] 杨汉西, 钱江锋. 水溶液钠离子电池及其关键材料的研究进展[J]. 无机材料学报, 2013, 28(11): 1165-1171.
- [4] Liu, Z., Huang, Y. and Huang, Y. (2020) Voltage Issue of Aqueous Rechargeable Metal-ion Batteries. *Chemical Society Reviews*, **49**, 180-232.
- [5] 田佳伟. 基于普鲁士蓝类似物衍生的结构调控复合材料制备及钠离子电池负极性能研究[D]: [博士学位论文]. 杭州: 浙江大学, 2019.
- [6] Zhang, L.D., Huang, T. and Yu, A.S. (2015) Carbon-Coated  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  Nanocomposite as a Novel High Rate Cathode Material for Aqueous Sodium Ion Batteries. *Journal of Alloys and Compounds*, **464**, 522-527.
- [7] Hwang, S.M., Park, J.S., Kim, Y., Go, W., Han, J., Kim, Y. and Kim, Y. (2019) Rechargeable Seawater Batteries—From Concept to Applications. *Advanced Materials*, **31**, Article ID: 1804936.
- [8] Buser, H.J., Schwarzenbach, D., Petter, W. and Ludi, A. (1977) The Crystal Structure of Prussian Blue:  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . *Inorganic Chemistry*, **16**, 2704.
- [9] Zhou, Q., Wei, T., Liu, Z., Zhang, L., Yuan, B. and Fan, Z. (2019) Nickel Hexacyanoferrate on Graphene Sheets for High-Performance Asymmetric Supercapacitors in Neutral Aqueous Electrolyte. *Electrochimica Acta*, **303**, 40-48.
- [10] Shen, L.X., Jiang, Y., Liu, Y.F., Ma, J.L., Sun, T.R. and Zhu, N. (2020) High-Stability Monoclinic Nickel Hexacyanoferrate Cathode Materials for Ultrafast Aqueous Sodium Ion Battery. *Chemical Engineering Journal*, **388**, Article ID: 124228.
- [11] Fan, X., Luo, J., Shao, C., Zhou, X. and Niu, Z. (2015) Electrochemical Performance of Microdisc-Shaped Carbon-Coated Lithium Iron Phosphate with Preferentially Exposed (010) Planes in Lithium Sulfate Aqueous Solution. *Electrochimica Acta*, **158**, 342-347.
- [12] Wessells, C.D., Peddada, S.V., Huggins, R.A. and Cui, Y. (2011) Nickel Hexacyanoferrate Nanoparticle Electrodes for Aqueous Sodium and Potassium Ion Batteries. *Nano Letter*, **11**, 5421-5425.