普鲁士蓝类嵌入正极材料的发展与挑战

吴晨, 钱江锋*, 杨汉西*

武汉大学化学与分子科学学院, 武汉 430072

*通讯作者, E-mail: jfqian@whu.edu.cn; hxyang@whu.edu.cn

收稿日期: 2016-12-06; 接受日期: 2017-03-30; 网络版发表日期: 2017-05-05

国家自然科学基金(编号: 2133307)和国家重点基础研究发展计划(编号: 2015CB251105)资助项目

摘要 作为一类具有开放离子通道、多种氧化还原反应位点、化学稳定的晶格结构, 普鲁士蓝化合物具有潜在的高电压、高容量和循环稳定性, 原则上适合于作为多种离子的嵌入正极材料. 基于本课题组近年来的研究工作, 本文分析了普鲁士蓝结构特征与离子嵌入行为之间的构效关系, 简要介绍了作为锂离子、钠离子及其他多价金属离子(镁、铝、锌、钙等)嵌入正极的研究进展, 并对目前存在的问题提出了可能的解决方案, 以推动新一代嵌入材料体系及相关新型二次电池的发展.

关键词 普鲁士蓝, 嵌入正极, 锂离子电池, 钠离子电池, 多价金属离子电池

1 引言

随着新能源技术的快速发展, 电动汽车、储能电站等重大应用应运而生, 对大规模储能的需求与日俱增^[1]. 在众多储能方式中, 电化学蓄电池具有能量转化效率高、使用简便、不受地理环境限制等优点, 已成为储能技术发展的主要方向. 在目前发展的各种储能体系中, 基于嵌入反应的锂离子电池具有能量密度高和循环性能优异等综合优势, 开始进入移动式、分布式储能应用. 然而, 锂资源的稀缺性和高价格在一定程度上限制了锂离子电池在规模储能方面的广泛应用. 因此, 近年来又将视野扩展到一些储量丰富、成本低廉的碱金属或碱土金属元素, 以期利用这类离子的嵌入反应, 构建低成本、高性能的二次电池, 以满足大规模储能在资源和成本方面的严苛要求. 在此背景下, 一系列二次电池新体系, 如钠离子电池、镁离

子电池、锌离子电池、铝离子电池等, 陆续有所报道并成为未来电池技术发展最具吸引力的方向之一^[2,3].

要实现上述离子嵌入型二次电池, 首先需要获取能够可逆嵌入所需离子的框架结构材料. 相比于负极材料体系, 寻找能够满足高电压、高容量和循环稳定性的离子嵌入正极材料则更加困难^[4]. 在过去几十年的锂离子电池发展过程中, 已经广泛研究了不同结构形态的嵌锂正极材料, 其中一些层状过渡金属氧化物(LiCoO_2 、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$)和过渡金属磷酸盐(如 LiFePO_4)已商品化^[5]. 事实上, 这类传统的嵌入正极的可逆容量大多在150~250 mA h/g, 并非所谓的“高容量”. 其原因在于为保证锂嵌入脱过程中的晶格结构稳定性, 只允许 ≤ 1 个 Li^+ 的可逆嵌入反应. 由于这些材料均是针对锂离子的嵌入反应而设计, 当用作 Na^+ 和其他高价态离子 M^{n+} 时, 它们的电化学性能往往不尽如人意, 甚至完全不能实现离子的可逆嵌入反应. 显然,

引用格式: 吴晨, 钱江锋, 杨汉西. 普鲁士蓝类嵌入正极材料的发展与挑战. 中国科学: 化学, 2017, 47: 603–613

Wu C, Qian J, Yang H. Recent progress and challenges in the development of Prussian blue analogues as new intercalation cathode materials. *Sci Sin Chim*, 2017, 47: 603–613, doi: 10.1360/N032016-00218

不同半径的嵌入离子对于主体框架结构的隧道尺寸要求不同,存在着严格的晶格匹配问题。例如, Na^+ 的离子半径(0.102 nm)比 Li^+ (0.076 nm)大40%以上,性能良好的嵌锂正极结构并不能简单移植嵌钠材料,而合适的嵌钠正极化合物大都具有较大的离子通道^[2]。高价态离子,如 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Ca^{2+} 等,因其电荷密度大而溶剂化作用更强,需要何种晶格框架结构以实现可逆的嵌入反应尚不清楚^[3]。因此,探索具有开放结构、适合于不同离子嵌入的骨架结构,是发展高性能嵌入正极材料的基础工作。

原理上,普鲁士蓝就是一大类具有这种骨架结构的化合物家族^[6-9]。这类化合物具有典型的立方晶系结构,在晶格的空间结构中存在较大的空隙,为大尺寸离子的可逆脱嵌提供了丰富的位点和传输通道;同时其晶格中可以包含两个不同的氧化还原活性位点($\text{M}^{n/n+1}$ 、 $\text{Fe}^{+2/+3}$),理论上可实现约170 mA h/g的容量。由于这些独特的结构和电化学性质,普鲁士蓝化合物在锂离子电池的发展初期便受到关注,并广泛用于多种不同种类的离子嵌入反应。遗憾的是,早期的实验结果与良好的理论值相差甚远。虽然电化学研究和现场谱学表征充分证明了多种金属离子在普鲁士蓝化合物中的可逆嵌脱反应,但实际充放电所获得的可逆容量不过几十毫安时每克。例如,早在1978年,Neft^[10]采用电沉积方法制备的普鲁士蓝修饰电极,并测试了在含有不同离子的电解液中的电化学响应行为。研究发现,普鲁士蓝在含 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 的电解液中表现出可逆的离子嵌入特性,而在 Li^+ 、 Na^+ 电解液中循环稳定性非常差,尤其在高价态离子 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Zn^{2+} 的溶液中几乎没有电化学活性。对于这一离子选择性行为的解释是由于嵌入离子(特别是其溶剂化离子的尺寸)与普鲁士蓝的晶格孔隙大小存在一定程度的不匹配所致。在早期实测性能不佳、且受到貌似合理的机理解释的影响,普鲁士蓝化合物作为二次电池正极材料的应用研究被长时间地搁置。

近些年,由于钠离子电池研究的兴起和对大尺寸通道结构嵌入化合物的需求,普鲁士蓝化合物又重新引起了关注^[11,12]。通过对于普鲁士蓝晶格中离子嵌入机理和结构效应的相关性研究发现,传统合成过程中产生的结构缺陷和引入的晶格水含量过高,是影响普鲁士蓝化合物容量释放的主要原因^[13]。根据这一分析,国内外一些课题组通过优化合成方法,制备了一系列

高结晶度、低缺陷率的普鲁士蓝化合物,成功实现了有机及水系电解液中 Li^+ 、 Na^+ 的潜在嵌入容量和循环稳定性^[14-16]。受此鼓舞,近年来人们开展了高结晶度普鲁士蓝化合物的合成方法探索,并积极用于其他高价态离子的嵌入反应性质研究,获得了丰富的研究成果^[7,17]。现有的结果表明,大尺寸隧道结构的特点使普鲁士蓝具有可逆、高容量储存多种离子的能力,可能成为一种具有较宽应用潜力的二次电池正极材料。

本文分析了普鲁士蓝化合物作为嵌入正极所存在的问题,探讨了普鲁士蓝结构与离子嵌入反应之间的构效关系,以及通常所获得的电化学性能偏离理论预期的原因;同时,通过介绍普鲁士蓝化合物作为锂离子电池、钠离子电池、以及高价态离子嵌入正极的主要研究成果,试图理清普鲁士蓝正极的发展思路,以期为新型二次电池的发展提供参考。

2 普鲁士蓝晶格与嵌入反应之间的构效关系

一般情况下,合成的普鲁士蓝化合物的结构通式可表示为 $\text{A}_x\text{M}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{1-y}\square_y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($0 \leq x \leq 2$, $0 \leq y \leq 1$),其中A代表嵌入离子,如 Li^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 等;M代表过渡金属离子,如Fe、Co、Ni、Cu等; $\square$ 代表 $\text{Fe}(\text{CN})_6$ 结构缺陷并被配位水分子占据。普鲁士蓝材料的结构如图1所示,其晶格结构为典型的面心立方晶体。晶格中金属M与铁氰根按 $\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{M}$ 排列形成三维结构骨架,Fe离子和M离子按立方体排列,C $\equiv\text{N}$ 位于立方体棱上,嵌入离子A和晶格 H_2O 分子则处于立方体空隙中。这类材料作为嵌入主体的优势主要有:(1)开放的框架和三维的大孔道结构,为较大尺寸离子的可逆脱嵌提供了丰富的位点和传输通道;(2)结构中包含两个氧化还原活性中心($\text{M}^{n/n+1}$ 和 $\text{Fe}^{+2/+3}$),可以实现2个电子的氧化还原,对应着约170 mA h/g的较高理论比容量;(3)整个骨架结构中不含高电负性的氟、氧阴离子,嵌入离子所受到的化学束缚较弱,容易实现快速的嵌入反应动力学;(4)环境友好、制备简单、成本低廉、适合大规模应用。这些优异的特性使得普鲁士蓝在规模储能方面表现出极为诱人的应用前景。

然而,一般情况下合成得到的普鲁士蓝化合物却发挥不出其潜在的电化学优势,甚至没有放电容量和循环性能。早期有关普鲁士蓝电极上金属离子的嵌入反应研究表明, Na^+ 、 Li^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 等离子虽然表现出

图1 普鲁士蓝化合物的晶体结构示意图. (a) 理想的无缺陷结构; (b) 含有25% $\text{Fe}(\text{CN})_6$ 缺陷结构(网络版彩图)

可逆的循环伏安响应, 但循环衰减严重, 无法正常循环. 反之, 尺寸较大的 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 等离子却能够在普鲁士蓝电极上实现可逆的脱嵌过程. 图2为普鲁士蓝化合物在 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 3种电解液中典型的循环伏安特性曲线. 在含 K^+ 电解液中, 表现出两对可逆的氧化还原峰, 分别对应于 $\text{N-Fe}^{2+/3+}$ 和 $\text{C-Fe}^{2+/3+}$ 的氧化还原. 而在 Na^+ 电解液中, 氧还峰明显展宽减弱, 且高电势处的氧还峰可逆性较差. 在 Li^+ 电解液中, 氧还电流峰展宽分裂, 且强度随循环次数迅速衰减. 这一明显的离子选择性被简单地解释为水合碱金属离子的尺寸只有与普鲁士蓝晶格中离子通道大小相匹配时, 才能进行可逆的嵌脱反应. 水合 Na^+ 、 Li^+ 、 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Al^{3+} 离子的半径分别为3.58、3.82、4.30、4.28、4.12和4.75 Å, 均大于普鲁士蓝的离子通道尺寸(3.2 Å), 因此, 很难以水合离子形式嵌入体相, 一旦嵌入晶格中也难以顺利脱出^[14]. 即使在非水溶液中, 由于晶格内部含有大量晶格水, 一旦 Li^+ 、 Na^+ 等离子嵌入仍会与晶格水结合, 形成大尺寸的水合离子, 导致难以脱出. 而像 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 等离子, 虽然离子半径较大, 但水化层结合较弱, 容易脱掉水合分子而进行裸离子嵌入

图2 (a) 普鲁士蓝在 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 电解液中的典型循环伏安曲线; (b) 水合碱金属离子半径对比(网络版彩图)

反应.

通过检查过去的文献数据并经过实验验证, 认为普鲁士蓝化合物的结构缺陷是导致其离子嵌入性能不佳的主要原因^[13,18,19]. 如图1(b)所示, 传统水溶液沉淀方法制备的普鲁士蓝在晶格中, 往往存在10%~25%的 $\text{Fe}(\text{CN})_6$ 结构缺陷, 这些 $\text{Fe}(\text{CN})_6$ 结构缺陷会严重影响普鲁士蓝的离子储存性能, 具体表现为: (1) $\text{Fe}(\text{CN})_6$ 的缺失, 减少了电化学活性中心, 使得容量利用率降低; (2) 缺陷处的配位键不饱和, 吸引大量水分子配位, 部分水分子在高电位下被氧化分解, 导致首周效率和循环效率降低; (3) 晶格水分子占据部分离子嵌入位点, 阻塞离子传输通道, 导致离子嵌入动力学缓慢; (4) $\text{Fe}(\text{CN})_6$ 缺陷破坏了晶格的完整度, 在离子反复脱嵌过程中易造成化学键断裂、晶格扭曲甚至结构坍塌, 导致循环性能的严重衰减; (5) 缺陷的存在还破坏了电子沿 Fe-CN-M 骨架的传输^[20], 降低了材料电导率, 不利于高倍率利用.

根据以上普鲁士蓝化合物的结构与电化学性能

之间的构效关系,人们通过改进材料合成方法,合理调控材料结构,如降低结构缺陷率、提高晶格规整度、调节普鲁士蓝骨架和隧道尺寸等,可以实现电化学性能的大幅改善。

3 实现高容量嵌锂反应的途径

早在1999年,日本科学家Imanishi等^[21,22]研究了普鲁士蓝类化合物作为锂二次电池正极材料的性能。他们合成了一系列 $M_x[Fe(CN)_6]$ ($M=Fe, V, Mn, Co, Ni, Cu$)化合物,证实了在有机电解液中 Li^+ 嵌入反应的可行性,但是嵌锂容量的利用率和循环稳定性都很差,首周放电容量仅有50~70 mA h/g, 10周循环后即损失30%的容量^[21],如图3(a)所示。他们认为,普鲁士蓝的嵌锂性能与晶格中的水含量有很大关系,其中沸石水的含量对储锂性能没有影响,而配位水分子的含量升高则有利于改善嵌锂数量,对 Li^+ 的传输也起到重要作用^[22]。这一结论虽然与目前的实验结果有较大的出入,但是该工作仍引起了电化学研究者对这类化合物的关注。

2014年,中国科学院物理研究所陈立泉课题组^[23]报道了两种含不同Fe氧化态的正极材料 $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ 和 $FeFe(CN)_6$ 的储锂性能,其中 $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ 结构中 与氰根 $C\equiv N^-$ 的C配位的Fe为电化学活性中心,而与N配位的Fe为+2价,没有电化学活性;而 $FeFe(CN)_6$ 结构中 与氰根两端配位的Fe均可作为氧化还原中心。电化学性能测试表明, $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ 材料的首周放电容量仅为95 mA h/g,而 $FeFe(CN)_6$ 的首周放电容量高达138 mA h/g,对应着1.5个 Li^+ 的嵌入脱出,表明通过提高氧化还原活性位点含量可以提高正极材料储锂容量。2016年,Ying等^[24]采用单一铁源法合成了聚合物包覆的 $LiFeFe(CN)_6$ -聚吡咯-聚苯乙烯磺酸复合物($LiPB-Ppy-PSS$),如图3(b)所示,在20 mA/g的电流密度下可以得到120 mA h/g的放电比容量,并且导电聚合物的包覆提高了材料的循环性能,200周后,容量保持率高于80%。他们认为, $LiPB-Ppy-PSS$ 优异的电化学性能得益于表面导电聚合物的包覆,聚合层既能缓解充放电过程中的结构应力,同时其良好的电子电导率也有利于改善材料的倍率性能。

本课题组^[13,15]提出了影响普鲁士蓝类化合物嵌锂性能的结构机制,即晶格缺陷和晶格水含量与普鲁士蓝嵌锂容量和循环稳定性的相关性。通过调

控合成方法,制备了3种含有不同缺陷率的普鲁士蓝材料,含29%缺陷的 $Fe[Fe(CN)_6]_{0.71}\square_{0.29}\cdot 4.6H_2O$,含13%缺陷的 $Fe[Fe(CN)_6]_{0.87}\square_{0.13}\cdot 3.1H_2O$ 和含6%缺陷的 $Fe[Fe(CN)_6]_{0.94}\square_{0.06}\cdot 1.6H_2O$ ^[14]。结构分析证实,随着结构缺陷率的增多,这些缺陷会被配位水占据,导致晶格水含量提高,占据堵塞了 Li^+ 的传输通道。而且,过多的结构缺陷会使晶体结构不稳定,诱发晶格畸变,使得循环稳定性降低。电化学测试进一步证实,含29%结构缺陷的材料在前10周循环中从87 mA h/g迅速衰减到了32 mA h/g;含13%缺陷的材料性能略有提升,首周容量为120 mA h/g,50周后衰减至95 mA h/g;而缺陷度仅为6%的材料,能实现接近理论值的两个 Li^+ 的嵌入,放电比容量高达160 mA h/g,即使在24 C的大倍率电流下可逆容量仍高达102 mA h/g,且经300周长期循环仍保持约90%的容量(图3(c))。这些结果揭示了普鲁士蓝类化合物的晶格缺陷对电化学嵌锂性能的影响机制,为发展高容量、长循环的普鲁士蓝正极提供了技术实现途径。

4 有机和水溶液中储钠正极反应

钠离子电池具有资源丰富、成本低廉、环境友好等特点,被认为是替代锂离子电池作为大规模储能电源的理想选择。但是钠离子的半径(0.102 nm)比锂离子(0.076 nm)大40%以上,脱嵌反应动力学慢,需要更大离子传输通道的框架结构作为正极材料^[6,25]。相比于传统层状过渡金属氧化物和磷酸盐正极材料,普鲁士蓝类化合物具有开放式的框架结构和三维的离子通道,适合大尺寸离子的快速迁移,近年来作为极有潜力的储钠材料受到较多关注。此外,考虑到有机体系电池昂贵易燃的电解液组分、苛刻的装配环境以及潜在的安全隐患等问题,基于水溶液体系的钠离子电池具有更优异的安全和成本优势^[26]。因此,有关普鲁士蓝类化合物在水溶液嵌钠正极的研究也日趋活跃。

普鲁士蓝类化合物作为嵌钠正极的研究始于Cui等^[11]在2011年发表的开创性工作,他们研究了 $KNiFe(CN)_6$ 材料在1 mol/L $NaNO_3$ (pH 2)水溶液中的电化学储钠性质,发现该材料具有极高的倍率性能和优异的循环性能,在C/6电流下具有约60 mA h/g的储钠容量,在42 C电流下仍具有约66%的初始容量,8 C循环5000周容量基本无衰减。随后,Cui课题组^[27]又制备了不同比例Cu掺杂的 $KNi_xCu_{1-x}Fe(CN)_6$ 化合物,发现该

图3 3种不同结构普鲁士蓝的嵌锂性能. (a) $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$; (b) LiPB-PPy-PSS; (c) $\text{FeFe}(\text{CN})_6$ (网络版彩图)

材料表现出明显的协同效应, Ni的存在有利于提高 CuFe-PBA 在 Na^+ 水溶液中的循环稳定性, Cu的掺杂可以提高 NiFe-PBA 的反应电位, 最终合成的 $\text{KCu}_{0.56}\text{Ni}_{0.44}\text{Fe}(\text{CN})_6$ 材料的反应电势比 $\text{KNiFe}(\text{CN})_6$ 高140 mV, 且循环5000周容量基本无衰减. 原位X射线衍射(XRD)测试显示, 普鲁士蓝的晶格常数在钠离子脱嵌过程中的变化仅为0.18%, 表明其晶体结构十分稳定. 但是该工作所报道的普鲁士蓝类材料均为贫钠态的单电子活性体系, 使其储钠容量有限而且在全电池的应用受到了限制.

本课题组^[9]也在国际上较早开展了普鲁士蓝化合物的储钠行为研究, 于2012年报道了一系列富钠态的普鲁士蓝类材料 $\text{Na}_2\text{MFe}(\text{CN})_6$ ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Fe}, \text{Co}$ 等), 并测试了它们在有机钠离子电解液中的储钠性能行为. 其中, $\text{Na}_2\text{FeFe}(\text{CN})_6$ 和 $\text{Na}_2\text{CoFe}(\text{CN})_6$ 能实现接近2个 Na^+

的可逆脱嵌, 首周可逆容量分别为113和120 mA h/g, 但是循环过程中容量衰减较快. 而 $\text{Na}_2\text{NiFe}(\text{CN})_6$ 结构中的Ni不能参与氧化还原反应, 可逆容量仅为64 mA h/g, 但循环性能非常稳定. 因此认为, 两个 Na^+ 的脱嵌会造成结构发生不可逆变化, 破坏 $\text{Fe}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{M}$ 的结构骨架, 致使材料的电化学性能变差. 随后, 美国Goodenough课题组^[28]也报道了多种贫钠态普鲁士蓝类正极材料 $\text{KMFe}(\text{CN})_6$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$), 但是这些材料均存在可逆容量利用率低(30~80 mA h/g)、循环稳定性差、循环库仑效率低(<80%)等问题, 因此认为寄生的晶格水分子在高电位下的氧化分解为普鲁士蓝类化合物的正极应用带来诸多限制.

为了深入探究普鲁士蓝化合物储钠性能衰减的原因, 2013年本课题组^[13]采用缓慢结晶法合成出了一种高结晶性的 $\text{FeFe}(\text{CN})_6$ 单晶纳米颗粒, 该材料具有

较少 $\text{Fe}(\text{CN})_6$ 空位(6%)和较低的水含量(16%), 用作储钠正极时实现了稳定的2-Na嵌入行为, 0.5 C具有120 mA h/g比容量, 在20 C的电流密度下, 比容量仍达78 mA h/g, 循环500周后, 容量保持率达87%, 且循环库仑效率接近100%. 该研究表明, 完整的晶体结构、较低的晶体缺陷是实现优异的电化学性能的基础. 由此提出, 过多的缺陷位点和配位水的存在, 导致循环过程中氰根连接的框架结构坍塌, 影响了钠离子储存性能. 随后, 中国科学院化学研究所郭玉国等^[29]发明了单一铁源制备法, 利用 $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 在酸性条件下裂解释放出 Fe^{2+} , Fe^{2+} 再与未反应的 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 结合, 制备得低缺陷的 $\text{Na}_{0.61}\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.94}\cdot\text{H}_2\text{O}$, 该材料具有较低的 $\text{Fe}(\text{CN})_6$ 空位(6%)和较低的水含量(15.7%), 因此表现出稳定的两电子嵌钠反应, 不仅储钠容量高达170 mA h/g, 库仑效率接近98%, 而且循环150周后, 容量基本无衰减. 但是材料制备过程中, $\text{Na}_2\text{FeFe}(\text{CN})_6$ 结构中的二价铁极易被氧化, 造成Fe元素价态的升高和Na含量的降低. 为了合成真正意义上的富钠态普鲁士蓝 $\text{Na}_2\text{FeFe}(\text{CN})_6$, 许多课题组进行了广泛的探索和尝试. Chou等^[30]发现, 普鲁士蓝晶格中的Na含量会随着反应介质中 Na^+ 浓度的升高而增加, 在饱和NaCl溶液中可以合成Na:Fe=0.78:1的普鲁士蓝, 该材料具有约104 mA h/g的储钠容量和400周的循环性能. Huang等^[31]利用共沉淀法制备了Na:Fe=0.85/1的普鲁士蓝, 该材料首周充放电比容量为94和120 mA h/g, 循环100周之后具有76%的容量保持率. Guo等^[32]发现, 在氮气保护和添加还原剂(Vc)的条件下, 用前述单一铁源制备法可以制备出高钠含量的 $\text{Na}_{1.63}\text{Fe}_{1.89}(\text{CN})_6$, 该材料首周充放电比容量都接近150 mA h/g比容量, 循环200周可以维持约90%初始容量. Goodenough等^[16]利用单一铁源水热法成功制备了高结晶性普鲁士蓝, 并除去晶格中的水, 得到菱方相 $\text{Na}_{1.92}\text{FeFe}(\text{CN})_6$, 如图4(a)所示, 可以实现约160 mA h/g的储钠容量, 基本接近理论值; 该材料还具有极高的倍率性能, 在15 C电流密度下具有100 mA h/g的放电比容量; 循环800周后, 还具有高达80%的初始容量.

由于Mn资源丰富、价格低廉, $\text{Na}_2\text{MnFe}(\text{CN})_6$ 正极具有极大的应用前景. 2013年, Goodenough等^[8]在饱和NaCl介质中制备了菱方相 $\text{Na}_{1.72}\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.99}$ 正极, 如图4(b)所示, 该材料具有130 mA h/g的储钠容量, 约3.3 V的工作电位和40 C的高倍率性能(约45

mA h/g), 但是文献只给出30周的循环, 循环性能有待改善. 随后, Goodenough课题组^[33]又通过除去晶格中的水分子可以得到一种更加扭曲的菱面体结构的 $\text{Na}_2\text{MnFe}(\text{CN})_6$, 而且电化学性能也有着极大的不同. 脱水的 $\text{Na}_2\text{MnFe}(\text{CN})_6$ 在约3.5 V处出现极为平坦的充放电曲线, 储钠容量高达150 mA h/g, 在20 C倍率下仍具有80%初始容量. 更重要的是, 循环性能得到了极大提高, 0.7 C电流密度下循环500周仍具有约75%的容量保持率. 为了进一步改善 $\text{Na}_2\text{MnFe}(\text{CN})_6$ 的电化学性能, 许多课题组进行了不同方式的优化, 包括离子掺杂、聚合物包覆和活性位点调控等^[34]. Ma等^[34]采用离子掺杂的方法将 Ni^{2+} 掺入MnHCF中, Ni起晶格支撑的作用, 有效地抑制了Mn(III)的Jahn-Teller效应诱发的晶格畸变, 提高了MnHCF的长期循环稳定性. Dou等^[35]利用聚吡咯对MnHCF材料进行表面包覆, 不仅可以改善材料的电子电导率, 提高可逆容量和倍率性能, 在40 C倍率下仍具有约56 mA h/g的容量; 还可抑制水分子在高电位的氧化分解, 将首周库仑效率从52%提高到72%; 同时, Mn^{n+} 离子的溶解流失也得以有效抑制, 使得材料的循环稳定性大幅提高, 200周循环后, 容量保持率约为67%. Cui等^[36]合成了两个活性位点都为Mn的 $\text{Na}_2\text{MnMn}(\text{CN})_6$ 类普鲁士蓝材料, 如图4(d)所示, 在有机 Na^+ 电解液中嵌钠容量高达209 mA h/g, 平均工作电位2.7 V, 且倍率性能良好, 在5 C倍率电流下, 仍具有157 mA h/g的嵌钠容量; 经过100周循环后, 仍可以维持75%的初始容量.

本课题组^[15]报道了一种大批量制备高结晶普鲁士蓝化合物的新方法——柠檬酸辅助络合沉淀法. 常规的水溶液共沉淀方法由于普鲁士蓝类化合物极小的沉淀溶解平衡常数会使晶相成核作用迅速发生, 导致晶体颗粒不规则、粒径随机分布外, 还伴随着晶格内部诸多的 $\text{Fe}(\text{CN})_6$ 空位的产生. 我们设想, 在沉淀反应初期, 应使过渡金属离子 M^{2+} 与络合剂 L^{n-} (如柠檬酸等)形成 $\text{ML}_m(\text{m}^{n-2})$ 配位, 结晶过程中通过该配合物缓慢释放出的 M^{2+} 与 $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 发生共沉淀反应. 由于配体 L^{n-} 与 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 之间的竞争作用, 普鲁士蓝的结晶速率得到明显的控制和下降, 最终生长成为形貌规整、结晶良好的 $\text{Na}_2\text{MFe}(\text{CN})_6$ 化合物. 采用此方法合成的 $\text{Na}_2\text{CoFe}(\text{CN})_6$ 为粒径均匀的纳米立方体形貌(约600 nm), 结构缺陷度仅有1%, 晶格水含量为10%. 如图4(b)所示, 电化学测试表明, 该材料具有高度可逆

图 4 4种普鲁士蓝化合物的嵌钠性能. (a) $\text{Na}_2\text{FeFe}(\text{CN})_6$; (b) $\text{Na}_2\text{CoFe}(\text{CN})_6$; (c) $\text{Na}_2\text{MnFe}(\text{CN})_6$; (d) $\text{Na}_2\text{CoFe}(\text{CN})_6$ (网络版彩图)

的2-Na反应行为, 储钠容量高达150 mA h/g, 库仑效率接近100%, 且200周循环后, 仍可以维持~90%的初始容量. 该工作证明, 控制结晶法可有效抑制普鲁士蓝材料的 $\text{Fe}(\text{CN})_6$ 空位缺陷、改善晶格规整度, 提高普鲁士蓝框架的2-Na反应可逆性, 而且该方法简便易行, 有利于推广到其他普鲁士蓝材料. 探索完整晶体的高效绿色合成方法是推进普鲁士蓝正极应用发展的重要

工作.

此外, 通过纳米化和碳包覆处理, 可以进一步缩短离子扩散路径, 提高材料的电子电导, 改善普鲁士蓝化合物的综合电化学性能. 例如, Pyo等^[37]采用氧化石墨烯包覆, 有效提高了材料的倍率性能, 制备的普鲁士蓝-石墨烯复合物(PB@GO), 在2 A/g的超大电流密度下仍然可以实现110 mA h/g的容量, 接近75%的容量利

用率。Jiang等^[38]以高比表面的科琴黑碳为载体,原位制备了PB@C复合物。科琴黑的加入,既抑制了PB晶粒的生长,使颗粒保持在100~200 nm,又使PB颗粒表面导电连接,构建了电子的快速传递通道,使之在20 C的大倍率下循环2000周后仍保持着90%的初始容量。

鉴于普鲁士蓝作为有机电解液的嵌钠正极在可逆容量和循环性方面取得的巨大进步,目前已开始进入实用化发展。与此同时,考虑到规模储能对于成本、安全性和环境影响的严苛要求,利用普鲁士蓝在水溶液中的嵌钠正极反应,构建水系钠离子电池也成为二次电池领域的研究热点。在此之前,虽然不少层状金属氧化物或磷酸盐曾用于水溶液中的嵌钠反应,但这类材料在水溶液中大多表现出结构稳定性差、电化学活性低等问题,难以满足水系钠锂离子电池的要求。原则上,许多普鲁士蓝化合物在水溶液中具有高度的化学稳定性,且已知具有良好的电化学氧化还原活性和高度可逆性,应当满足于水溶液嵌钠的基本要求。基于这一分析,本课题组尝试了利用普鲁士蓝作为水溶液中嵌钠正极的可行性,考察了其在水溶液中的电化学储钠行为,构建了几种水系钠离子全电池体系。2013年,本课题组^[39]发现,富钠态 $\text{Na}_2\text{NiFe}(\text{CN})_6$ 在1 mol/L Na_2SO_4 水溶液中进行嵌钠反应,伴随晶格中 $\text{Fe}^{2+/3+}$ 电对的氧化还原反应,可以在较高的反应电势下(0.47 V vs. Ag/AgCl)释放出约60 mA h/g的可逆容量,50 C倍率下仍具有约80%的容量利用率,而且循环1000周尚有高达90%的容量保持率。将此 $\text{Na}_2\text{NiFe}(\text{CN})_6$ 正极与贫钠态 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 负极匹配,组装的水溶液钠离子电池表现出1.25 V的平均工作电压,能量密度为42.5 W h/kg,在10 C倍率下经1000次循环后,容量保持率为90%,且循环过程中库仑效率接近100%。为了提高电池的工作电压,采用具有更高反应电势的 $\text{Na}_2\text{CuFe}(\text{CN})_6$ 为正极^[40],使正极工作电势提高至0.83 V (vs. Ag/AgCl);与 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 负机组装的水系钠离子电池表现出的工作电压约为1.4 V,能量密度为48 W h/kg。为了进一步提升电池的能量密度,研究了两电子体系 $\text{Na}_2\text{CoFe}(\text{CN})_6$ 的水溶液嵌钠行为,该材料实现了两个钠的嵌入脱出,

容量为128 mA h/g,构建的全电池具有1.45 V的平均放电平台,能量密度则达到67 W h/kg,且循环性能优异^[19]。表1列出了3种基于普鲁士正极的水溶液钠离子电池的电化学性能。以上研究结果说明,普鲁士蓝类化合物不仅能够进行正常的水溶液嵌钠反应,而且能够实现2-电子反应的高效容量利用。此外,通过改变氧化中心的组成,可以调节普鲁士蓝正极的工作电势,以避免水的析氧反应。更重要的是,在上述实验结果中,溶液水分子的共嵌入以及对普鲁士蓝结构和电化学行为的影响似乎并不明显,阐明这一现象无疑是需要进一步深入研究的课题。

5 其他高价态金属离子的嵌入反应

随着普鲁士蓝类化合物在嵌锂和嵌钠反应方面的成功实践,人们自然期望将其进一步拓展到其他种类金属离子的嵌入反应正极。作为地壳中储量丰富、成本低廉的 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 等高价态金属离子,其还原电势较负(如 $E_{\text{Mg}/\text{Mg}^{2+}}=-2.37\text{ V}$, $E_{\text{Ca}/\text{Ca}^{2+}}=-2.87\text{ V vs. SHE}$)且具有2电子反应容量,如果能够找到合适的嵌入电极,则可构建高电压、高能量密度的新型二次电池体系,对于化学电源的发展和规模储能的应用具有重要的意义。

2013年,Cui等^[7]制备了 $\text{K}_{0.6}\text{Ni}_{1.2}\text{Fe}(\text{CN})_6$ 正极材料,分别测试了其在 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 和 Ba^{2+} 等电解液中的离子嵌入行为,这4种二价离子的嵌入容量均约为50 mA h/g,且能维持2000周以上的循环寿命。虽然可逆容量不够高,但是至少证明了普鲁士蓝骨架不仅可以用于锂、钠的嵌入材料,而且也能实现其他种类离子的嵌入反应。Lee等^[41]对比了两种普鲁士蓝化合物 $\text{Na}_{0.69}\text{FeFe}(\text{CN})_6$ 和 $\text{FeFe}(\text{CN})_6$ 的嵌镁行为。他们发现,镁离子和钠离子的协同共脱嵌效应,对于结构中不含 Na^+ 的 $\text{FeFe}(\text{CN})_6$ 材料几乎没有嵌镁容量;而 $\text{Na}_{0.69}\text{FeFe}(\text{CN})_6$ 材料可以实现可逆的 Mg^{2+} 的嵌脱反应;其工作电压为3.0 V,相对于 Mg/Mg^{2+} 氧化还原电势,可逆容量约70 mA h/g且35周后几乎没有衰减(图5(a))。XRD和X射线

表1 3种基于普鲁士蓝化合物的水系钠离子电池性能特征

全电池体系	工作电压(V)	循环性能	倍率性能	能量密度(W h/kg)	Ref.
$\text{Na}_2\text{NiFe}(\text{CN})_6\text{-NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$	1.25	1000, 约90%	50 C, 42%	42.5	[39]
$\text{Na}_2\text{CuFe}(\text{CN})_6\text{-NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$	1.4	1000, 约87%	100 C, 50%	48	[40]
$\text{Na}_2\text{CoFe}(\text{CN})_6\text{-NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$	1.2/1.7	1000, 约85%	20 C, 60%	67	[19]

图 5 4种普鲁士蓝化合物作为高价离子嵌入材料的电化学性能. (a) $\text{Mg}^{2+}/\text{Na}_{0.69}\text{FeFe}(\text{CN})_6$; (b) $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}_x\text{MnFe}(\text{CN})_6$; (c) $\text{Al}^{3+}/\text{K}_{0.02}\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.73}$; (d) $\text{Zn}^{2+}/\text{FeFe}(\text{CN})_6$ (网络版彩图)

能谱仪(EDS)等实验表明, Mg^{2+} 能够在普鲁士蓝晶格中发生可逆的嵌入反应.

2015年, Ingram等^[42]研究了 $\text{Na}_x\text{MnFe}(\text{CN})_6$ 在纯有机钙离子电解液体系中的嵌 Ca^{2+} 行为(图5(b)). 研究表明, 这一化合物的放电比容量达到80 mA h/g, 对应着其中的Mn的氧还过程, 而占据半数的Fe活性点位并未参与氧还过程. 因此, 进一步通过对晶格中活性元素的调控, 有望实现该材料可逆容量的翻倍提升. 最近, Chiang等^[43]研究了三价 Al^{3+} 在 $\text{K}_{0.02}\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.73} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 中的嵌入脱出行为(图5(c)). 该材料表现出良好的立方晶体形貌, 并释放出50 mA h/g的可逆放电容量, 对应于0.2个 Al^{3+} 的嵌入. 透射电子显微镜-X射线荧光光谱(TEM-EDX)和XRD表征证实, Al^{3+} 成功嵌入了普鲁士蓝晶格. 此外, 他们将 $\text{AlCuFe}(\text{CN})_6$ 正极与AC活性碳负极相匹配, 构建了AC-AlCuFeCN型电容器. 该电容器在5 C的电流密度下、充放电1000次后仍有90%的容量保持率. 为了探究普鲁士蓝类化合物用于水溶液嵌铝的可行性, Gao等^[44]合成了纳米CuHCF颗粒, 测试其在0.5 M $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 水溶液中进行 Al^{3+} 的脱嵌行为, 在400 mA/g的大电流密度下获得了41 mA h/g的容量, 并且深度循环1000周后仍可以保持54.9%. Liu等^[17]报

道了基于锌铁氰化物正极(ZnHCF)的水系锌离子电池的研究, 组装的 $\text{Zn}/\text{ZnSO}_4/\text{ZnHCF}$ 电池的工作电压高达1.7 V, 能够释放出65.4 mA h/g的容量, 且在0.5 C的电流密度下循环100周容量可以保持81%. 随后, Liu课题组^[45]也通过控制结晶条件合成一系列不同形貌的ZnHCF, 发现立方体形貌的颗粒展现出最优的倍率性能和循环性能, 在60 mA/g的电流密度下可以达到66.5 mA h/g的可逆容量, 即使在900 mA/g的高倍率电流下也能达到42.7 mA h/g的容量. Endres等^[46]制备了纳米级的 $\text{FeFe}(\text{CN})_6$ 颗粒, 并将该材料用作 Zn^{2+} 电池的正极材料, 在0.1 C电流密度下获得了122 mA h/g的放电比容量, 对应0.5个 Zn^{2+} 嵌入. 他们采用乙酰胆碱类离子液体作为电解液, 锌片为负极组装了锌离子全电池, 电池工作电压约1.1 V, 50周循环几乎没有衰减, 同时该离子电解液成功解决了锌负极析氢、枝晶生长和表面钝化层等问题(图5(d)).

总的来说, 普鲁士蓝化合物作为多价离子嵌入的晶格骨架时, 普遍存在容量利用率较低(≤ 0.5 个离子)、循环稳定性不佳、倍率性能差等问题, 这主要是由于电荷密度较高的离子嵌入会导致晶体结构发生扭曲, 框架稳定性差, 最终导致结构坍塌. 从普鲁士蓝储锂

(钠)的经验可知,通过进一步提高晶体结构完整性,降低结构缺陷,有望大幅提高其电化学性能,实现多价态金属离子高效可逆的嵌入反应。

6 结论与展望

发展适合于多种离子的嵌入正极材料,是构建高性能、低成本新型二次电池的基础。普鲁士蓝类化合物,因其较大的离子通道、丰富的活性位点、稳定的骨架结构,在离子嵌入正极材料的应用方面表现出广泛的应用前景。近年来,人们通过对离子在普鲁士蓝晶格中的嵌入反应性质的研究,以及构效关系的机理分析发现,一方面嵌入离子的尺寸,尤其是水合离子的尺寸与晶格中离子通道大小存在一定程度的匹配性问题;另一方面普鲁士蓝晶格的完整度和晶格水含量也制约着其离子嵌入性能。目前,人们通过改进材料制备合成技术,采用调控晶体结构、提高晶格完

整度、降低晶格水含量以及表面包覆等一系列方法,实现了普鲁士蓝正极在有机及水系电解液中锂离子和钠离子的2电子反应容量、上千次的循环寿命,接近或达到实际应用要求。同时,普鲁士蓝用于其他高价态金属离子(Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Al^{3+})的嵌入反应研究表现出良好的势头,至少证实了作为多种离子嵌入骨架结构的可行性。虽然现有的结果在容量利用率和循环稳定性等方面不尽如人意,但随着对于晶格结构调控方面认识的深化,设计适合于其他离子嵌入的普鲁士蓝骨架结构将会产生实质性突破。通过进一步控制溶剂化效应的研究,可能产生有利于高价态金属离子嵌入反应的电解液体系。同时,结合材料纳米化、导电化、形貌结构设计,势必拓展普鲁士蓝的应用空间。总之,作为一类具有开放离子通道和多种氧化还原位点的晶格结构,普鲁士蓝类化合物的电化学研究无疑会深化对于嵌入反应的认识,丰富离子嵌入材料体系,可能为发展新型二次电池提供新的途径。

参考文献

- 1 Yang Z, Zhang J, Kintner-Meyer MCW, Lu X, Choi D, Lemmon JP, Liu J. *Chem Rev*, 2011, 111: 3577–3613
- 2 Pan H, Hu YS, Chen L. *Energy Environ Sci*, 2013, 6: 2338–2360
- 3 Muldoon J, Bucur CB, Gregory T. *Chem Rev*, 2014, 114: 11683–11720
- 4 Palacín MR. *Chem Soc Rev*, 2009, 38: 2565–2575
- 5 Whittingham MS. *Chem Rev*, 2004, 104: 4271–4302
- 6 杨旸, 严小敏, 杨德志, 王红, 廖小珍, 马紫峰. 储能科学与技术, 2016, 5: 303–308
- 7 Wang RY, Wessells CD, Huggins RA, Cui Y. *Nano Lett*, 2013, 13: 5748–5752
- 8 Wang L, Lu Y, Liu J, Xu M, Cheng J, Zhang D, Goodenough JB. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 1964–1967
- 9 钱江锋, 周敏, 曹余良, 杨汉西. 电化学, 2012, 18: 108–112
- 10 Neff VD. *J Electrochem Soc*, 1978, 125: 886–887
- 11 Wessells CD, Peddada SV, Huggins RA, Cui Y. *Nano Lett*, 2011, 11: 5421–5425
- 12 Wessells CD, Huggins RA, Cui Y. *Nat Commun*, 2011, 2: 550
- 13 Wu X, Deng W, Qian J, Cao Y, Ai X, Yang H. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 10130–10134
- 14 Wu X, Shao M, Wu C, Qian J, Cao Y, Ai X, Yang H. *ACS Appl Mater Interf*, 2016, 8: 23706–23712
- 15 Wu X, Wu C, Wei C, Hu L, Qian J, Cao Y, Ai X, Wang J, Yang H. *ACS Appl Mater Interf*, 2016, 8: 5393–5399
- 16 Wang L, Song J, Qiao R, Wray LA, Hossain MA, Chuang YD, Yang W, Lu Y, Evans D, Lee JJ, Vail S, Zhao X, Nishijima M, Kakimoto S, Goodenough JB. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 2548–2554
- 17 Zhang L, Chen L, Zhou X, Liu Z. *Adv Energy Mater*, 2015, 5: 1400930
- 18 Wu X, Luo Y, Sun M, Qian J, Cao Y, Ai X, Yang H. *Nano Energy*, 2015, 13: 117–123
- 19 Wu X, Sun M, Guo S, Qian J, Liu Y, Cao Y, Ai X, Yang H. *ChemNanoMat*, 2015, 1: 188–193
- 20 Feldman BJ, Murray RW. *Inorg Chem*, 1987, 26: 1702–1708
- 21 Imanishi N, Morikawa T, Kondo J, Yamane R, Takeda Y, Yamamoto O, Sakaebe H, Tabuchi M. *J Power Sources*, 1999, 81–82: 530–534
- 22 Imanishi N, Morikawa T, Kondo J, Takeda Y, Yamamoto O, Kinugasa N, Yamagishi T. *J Power Sources*, 1999, 79: 215–219
- 23 Shen L, Wang Z, Chen L. *Chem Eur J*, 2014, 20: 12559–12562
- 24 Wong MH, Zhang Z, Yang X, Chen X, Ying JY. *Chem Commun*, 2015, 51: 13674–13677

- 25 钱江锋, 高学平, 杨汉西. 电化学, 2013, 19: 523–529
- 26 杨汉西, 钱江锋. 无机材料学报, 2013, 28: 1165–1171
- 27 Wessells CD, McDowell MT, Peddada SV, Pasta M, Huggins RA, Cui Y. *ACS Nano*, 2012, 6: 1688–1694
- 28 Lu Y, Wang L, Cheng J, Goodenough JB. *Chem Commun*, 2012, 48: 6544–6546
- 29 You Y, Wu XL, Yin YX, Guo YG. *Energy Environ Sci*, 2014, 7: 1643–1647
- 30 Li WJ, Chou SL, Wang JZ, Kang YM, Wang JL, Liu Y, Gu QF, Liu HK, Dou SX. *Chem Mater*, 2015, 27: 1997–2003
- 31 Liu Y, Qiao Y, Zhang W, Li Z, Ji X, Miao L, Yuan L, Hu X, Huang Y. *Nano Energy*, 2015, 12: 386–393
- 32 You Y, Yu X, Yin Y, Nam KW, Guo YG. *Nano Res*, 2015, 8: 117–128
- 33 Song J, Wang L, Lu Y, Liu J, Guo B, Xiao P, Lee JJ, Yang XQ, Henkelman G, Goodenough JB. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 2658–2664
- 34 Yang D, Xu J, Liao XZ, He YS, Liu H, Ma ZF. *Chem Commun*, 2014, 50: 13377–13380
- 35 Li WJ, Chou SL, Wang JZ, Wang JL, Gu QF, Liu HK, Dou SX. *Nano Energy*, 2015, 13: 200–207
- 36 Lee HW, Wang RY, Pasta M, Woo Lee S, Liu N, Cui Y. *Nat Commun*, 2014, 5: 5280
- 37 Prabakar SJR, Jeong J, Pyo M. *RSC Adv*, 2015, 5: 37545–37552
- 38 Jiang Y, Yu S, Wang B, Li Y, Sun W, Lu Y, Yan M, Song B, Dou S. *Adv Funct Mater*, 2016, 26: 5315–5321
- 39 Wu X, Cao Y, Ai X, Qian J, Yang H. *Electrochem Commun*, 2013, 31: 145–148
- 40 Wu XY, Sun MY, Shen YF, Qian JF, Cao YL, Ai XP, Yang HX. *ChemSusChem*, 2014, 7: 407–411
- 41 Kim DM, Kim Y, Arumugam D, Woo SW, Jo YN, Park MS, Kim YJ, Choi NS, Lee KT. *ACS Appl Mater Interf*, 2016, 8: 8554–8560
- 42 Lipson AL, Pan B, Lapidus SH, Liao C, Vaughey JT, Ingram BJ. *Chem Mater*, 2015, 27: 8442–8447
- 43 Li Z, Xiang K, Xing W, Carter WC, Chiang YM. *Adv Energy Mater*, 2015, 5: 1401410
- 44 Liu S, Pan GL, Li GR, Gao XP. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 959–962
- 45 Zhang L, Chen L, Zhou X, Liu Z. *Sci Rep*, 2016, 5: 18263
- 46 Liu Z, Pulletikurthi G, Endres F. *ACS Appl Mater Interf*, 2016, 8: 12158–12164

Recent progress and challenges in the development of Prussian blue analogues as new intercalation cathode materials

Chen Wu, Jiangfeng Qian*, Hanxi Yang*

College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, China

*Corresponding authors (email: [jqian@whu.edu.cn](mailto:jfqian@whu.edu.cn); hxyang@whu.edu.cn)

Abstract: As a large family of the lattices with open framework structure, abundant redox-active sites and chemically stable structures, Prussian blue and its analogues (PBAs) can serve in principle as promising insertion cathode materials for a variety of metal ions. This paper reviews the recent progress in the development of PBAs compounds as Li^+ , Na^+ and other multivalent ions (Mg^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} and etc.) insertion cathodes, discusses the relationship between the crystal structure of PBAs and their ion insertion behaviors and briefly analyzes the possible strategies for the problems present in the battery applications of PBAs, aiming at promoting the development of a new type of cathode host materials for next generation advanced batteries.

Keywords: Prussian blue, intercalation cathodes, lithium ion batteries, sodium ion batteries, multivalent ion batteries

doi: [10.1360/N032016-00218](https://doi.org/10.1360/N032016-00218)