

리튬이온 이차전지용 양극물질로서 $\text{Na}_x\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ 의 전기화학적 성능개선 연구

유성태¹ · 윤승주¹ · 강정민¹ · 김해빈² · 류지현^{2*}

¹한국산업기술대학교 생명화학공학과

²한국산업기술대학교 지식기반기술·에너지대학원

(2020년 2월 4일 접수 : 2020년 2월 11일 수정 : 2020년 2월 11일 채택)

Enhanced Electrochemical Performance of $\text{Na}_x\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ Positive Electrode Materials for Lithium-ion Batteries

Seong Tae Yoo¹, Seung Ju Yoon¹, Jeong Min Kang¹, Haebeen Kim², and Ji Heon Ryu^{2*}

¹Department of Chemical Engineering and Biotechnology, Korea Polytechnic University,
237 Sangidaehak-ro, Siheung-si, Gyeonggi-do, 15073, Korea

²Graduate School of Knowledge-based Technology and Energy, Korea Polytechnic University,
237 Sangidaehak-ro, Siheung-si, Gyeonggi-do, 15073, Korea

(Received February 4, 2020 : Revised February 11, 2020 : Accepted February 11, 2020)

초 록

프러시안 블루 유사체(Prussian blue analogue)중 가격이 낮은 철(Fe)을 기반으로 하는 $\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ 와 $\text{Na}_x\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ 를 침전법으로 합성하여 리튬이온 이차전지용 양극재료로 사용하고자 하였다. $\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ 는 34.6 mAh g^{-1} 의 낮은 가역용량을 발현하였으나, 소듐이 포함된 $\text{Na}_x\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ 는 방전을 먼저 진행하는 경우에 107.5 mAh g^{-1} 의 가역용량을 나타내고, 충전을 먼저 진행하여 구조 내의 소듐을 제거한 후에 사용하는 경우에는 더 높은 용량인 114.1 mAh g^{-1} 의 가역용량을 발현하였으며 사이클 수명도 더욱 향상되었다. 그리고, $\text{Na}_x\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ 의 합성과정에서 0°C , 상온, 60°C 의 각각 다른 반응온도를 적용하여 합성하였다. 합성온도에 상관없이 $\text{Na}_x\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ 는 유사한 초기 가역용량을 나타내었으나, 낮은 온도에서 합성된 경우일 수록 결정자의 크기가 작게 형성되었고, 향상된 사이클 수명을 나타내었다. 0°C 에서 합성된 시료의 경우가 가장 사이클 수명이 우수하여 120번째 사이클에서 86.4 mAh g^{-1} 의 용량을 나타내며 초기용량의 76.8%를 유지하였다.

Abstract : The Prussian blue analogues of $\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ and $\text{Na}_x\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ are prepared by precipitation method and evaluated the electrochemical characteristics as positive electrode materials for lithium-ion batteries (LIBs) because of their low cost. $\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ shows a low reversible capacity of 34.6 mAh g^{-1} , whereas sodium-containing $\text{Na}_x\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ exhibits a reversible capacity of 107.5 mAh g^{-1} when the discharge process proceeds first. When charging is first carried out to remove sodium in the structure, the reversible capacity of 114.1 mAh g^{-1} is achieved and the cycle performance is further improved. In addition, $\text{Na}_x\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ is synthesized at 0°C , room temperature (RT), and 60°C , respectively. Regardless of the synthesis temperature, $\text{Na}_x\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ shows similar initial reversible capacity, but the crystallite size is formed smaller and improved cycle performance when synthetic temperature

*E-mail: ryujh@kpu.ac.kr

is lower. The sample synthesized at 0°C shows a reversible capacity of 86.4 mAh g⁻¹ at the 120th cycle and maintains 76.8% of the initial capacity.

Keywords : Prussian Blue Analogue, Precipitation Method, Positive Electrode Materials, Lithium-Ion Batteries

1. 서 론

우수한 출력과 높은 에너지 밀도의 장점을 가지는 리튬이온 이차전지는 휴대용 전자기기에서부터 전기자동차 및 전력저장용 에너지 저장장치(ESS, Energy Storage System) 같은 중대형 이차전지로서 그 응용분야가 확대되고 있다. 이러한 이차전지의 제조에 있어서 사용되는 소재 중에서 가장 높은 가격비율을 차지하는 것이 양극 활물질이기 때문에 많은 연구가 진행되어 왔다. 기존에 사용되어 온 층상구조 산화물 및 스피넬계 산화물에서부터 올리빈 구조의 인산화물의 양극재 등이 산업적으로 적용되어 왔으며, 높은 에너지 밀도의 구현과 더불어 낮은 비용으로 생산할 수 있는 새로운 양극재에 대한 요구도 함께 증가하고 있다.^{1,2)}

본 연구에서는 전이금속이 시안화물 리간드와의 결합을 통하여 형성되는 넓은 골격구조의 프리시안 블루 유사체(Prussian blue analogue)를 리튬이온 이차전지의 양극재로 적용하고자 하였다. 프리시안 블루 유사체는 금속과 유기물로 이루어진 구조체의 일종으로 두 개의 전이금속 양이온이 각각 6개의 시안화물의 다리 리간드와 결합된 형태로 면심입방 구조의 3차원 형태의 열린 구조체를 형성한다.³⁻⁵⁾ 이를 통하여 다른 재료들 보다 구조 내에 틈새가 발달되어 Li⁺, Na⁺, K⁺ 등의 알칼리 이온부터 Mg²⁺ 등의 다가 이온도 가역적 삽입(insertion) 및 탈리(de-insertion)를 가능하게 한다.⁶⁻¹³⁾ 이를 통하여 다양한 종류의 이차전지용 전극소재로 가능성이 검토되고 있으며, 특히 소듐이온 이차전지용 양극으로 많은 연구가 진행되고 있다.¹⁴⁻¹⁸⁾

저비용으로 양극재를 얻기 위하여 전이금속으로 Fe를 적용하면서 열처리없이 합성이 가능한 Fe₂(CN)₆를 리튬이온 이차전지용 양극 활물질로 적용하고자 하였으며 합성방법은 기존의 문헌을 참고하였다. 그리고, 이의 전기화학적 특성을 향상시키기 위하여 프리시안 블루 유사체의 구조 내에 소듐이온을 포함하는 Na_xFe₂(CN)₆를 합성하여 좀 더 안정적인 구조를 형성시키고자 하였다.⁹⁾ 그리고, 침전법을 통한 합성 시에 반응온도를 다르게 하여 합성되는 Na_xFe₂(CN)₆의 특성을 변화시키고자 하였으며 가장 우수한 전기화학적 특성을 나타낼 수 있는 합성조건을 파악하고자 하였다.

2. 실 험

Fe₂(CN)₆와 Na_xFe₂(CN)₆은 문헌에서 보고된 침전법을 통하여 합성하였다.⁹⁾ Fe₂(CN)₆의 합성을 위하여 0.1 mole의 FeCl₃와 0.05 mole의 K₃(Fe(CN)₆)를 각각 증류수 50 mL 씩에 용해하여 수용액으로 제조하였다. 이 두 수용액을 상온에서 천천히 섞은 후 15분간 교반을 진행하면 침전이 발생하는데 이를 여과 및 세척하여 하여 Fe₂(CN)₆를 얻을 수 있었다. Na_xFe₂(CN)₆의 제조를 위하여 먼저 0.016 mole의 Fe(NO₃)₃·9H₂O를 증류수 200 mL에 용해시키고, 동시에 0.008 mole의 Na₄Fe(CN)₆·10H₂O와 충분한 과량 조건인 0.24 mole의 CH₃COONa를 증류수 200 mL에 함께 용해시킨 수용액을 각각 준비하였으며, 두 수용액을 섞은 후 상온에서 15분간 교반하여 침전된 물질을 여과 및 세척하여 Na_xFe₂(CN)₆를 합성하였다. 그리고, Na_xFe₂(CN)₆의 합성과정에서는 두 수용액을 섞은 후 교반하는 과정에서 반응온도를 상온이 아닌 0°C와 60°C로 변경하여 각각 합성을 진행하였다. 합성된 시료에 대하여 FE-SEM (NOVA nanoSEM 200)을 통하여 입자의 형상을 파악하였으며, X-선 회절 분석기(Bruker, D2 PHASER)을 통해 합성된 시료의 구조를 확인하였다.

전기화학적 성능평가를 위하여 전극을 제조하였다. Fe₂(CN)₆와 Na_xFe₂(CN)₆ 활물질과 도전제인 카본블랙(Super P) 그리고 바인더인 PVdF (polyvinylidene fluoride)를 70:15:15의 중량비로 용매인 NMP (N-methyl-2-pyrrolidone)을 함께 혼합하여 슬러리로 제조한 후, 이를 집전체인 Al foil 위에 baker blade를 이용하여 균일하게 코팅하였다. 전극은 120°C에서 10분간 건조한 후에 롤 프레스를 통해 압착하였고, 이를 직경 11 mm의 펀치를 사용하여 절단하여 전극으로 사용하였다.

전기화학적 성능을 평가하기 위해 2032 코인셀을 사용한 반쪽전지를 아르곤 가스가 채워진 비활성 분위기의 글러브 박스(Korea kiyon, model KK-011AS)에서 제작하였다. 전지조립에 있어서 분리막은 다공성의 폴리프로필렌 필름(Celgard, C2400)을 사용하였으며, 상대전극은 리튬포일을 사용하였다. 전해액으로는 1 M LiPF₆ 염을 EC (ethylene carbonate)와 EMC (ethyl methyl carbonate)가 3:7의 부피비로 혼합된 용매에 녹여서 사용하였다. 제작된 셀의 성능 평가는

WonATech 사의 WBCS 3000 충방전기를 사용하였으며, 충방전 평가는 25°C에서 2.0~4.0 V (vs. Li/Li⁺)의 전압범위로 10 mA g⁻¹의 정전류를 사용하여 진행하였다. Fe₂(CN)₆와 Na_xFe₂(CN)₆에 대하여 먼저 방전을 진행하여 리튬을 먼저 삽입(lithiation first)하고 충방전을 진행하였다. 또한 Na_xFe₂(CN)₆의 경우에는 충전을 먼저 진행하여 구조 내의 소듐을 먼저 탈리(de-sodiation first)시킨 후에 사이클도 함께 진행하였다. 합성온도를 변경한 Na_xFe₂(CN)₆ 시료들에 대하여도 충전을 먼저 진행한 후에 사이클을 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

침전법을 이용하여 합성된 프리시안 블루 유사체인 Fe₂(CN)₆와 Na_xFe₂(CN)₆ 분말에 대한 FE-SEM 사진과 X선 회절분석 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 상온에서 합성된 Fe₂(CN)₆와 Na_xFe₂(CN)₆의 입자크기와 형상은 FE-SEM으로 확인되는 수백 나노미터 크기 이하의 작은 크기의 수많은 1차입자가 뭉쳐진 형태를 가지고 있었다. X선 회절분석에 의하면 두 종류의 시료가 모두 특별한 불순물 상이 없이 문헌과 동일한 패턴을 지니고 있었다.⁶⁾ 약 17.5°에 위치하는 가장 강한 세기의 (200) 회절피크에 대하여 Gaussian 함수로 피팅한 후에 이를 통하여 격자상수를 계산하고, 동시에 Scherrer 식을 통하여 결정자의 크기를 계산하였다. Fe₂(CN)₆는 입방정계(cubic)의 구조를 지니고 있으며,

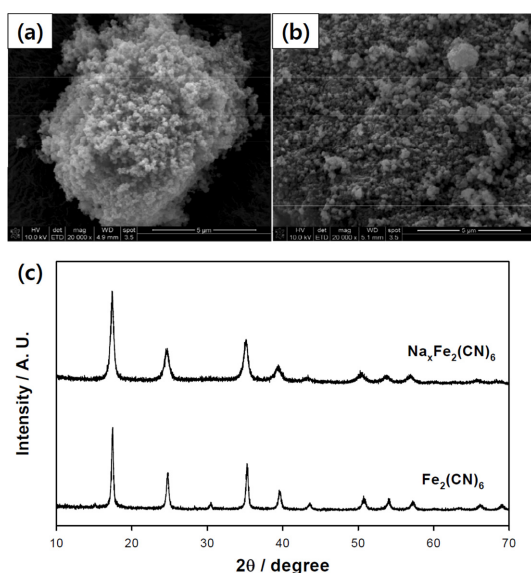


Fig. 1. (a, b) SEM images (20,000 times) and (c) X-ray diffraction patterns of Fe₂(CN)₆ and Na_{0.4}Fe₂(CN)₆.

이의 격자상수 a 는 10.168 Å이었으며, 약 29.2 nm의 결정자(crystallite)의 크기를 나타내었다. 소듐을 포함하는 Na_xFe₂(CN)₆는 피크가 0.25° 만큼 저각으로 이동하였으며 피크의 폭이 넓어졌기에, 격자상수가 10.194 Å으로 증가하였으며 결정자의 크기는 약 16.5 nm로 감소한 것으로 확인하였다. 소듐을 포함하

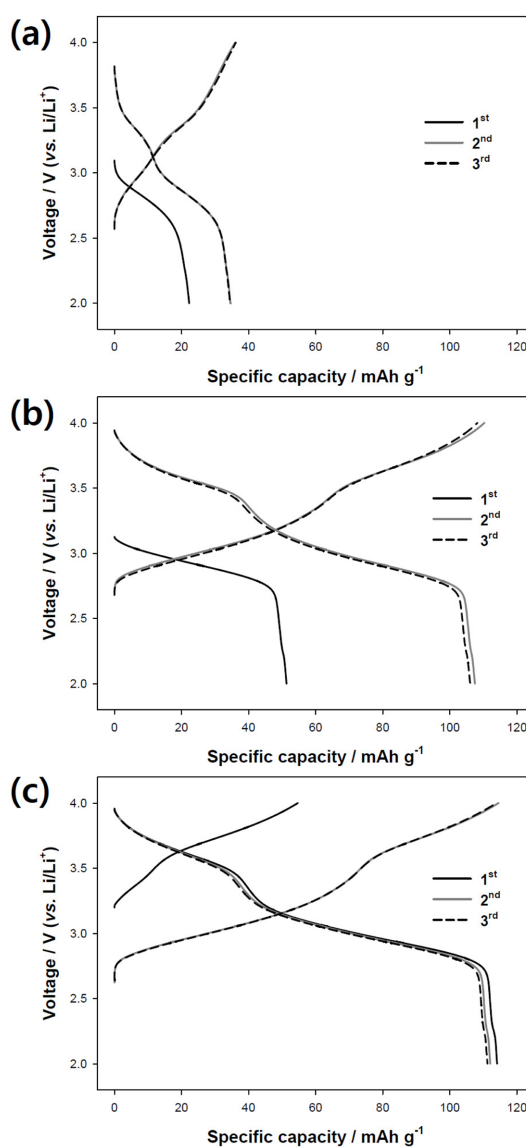


Fig. 2. The galvanostatic charge/discharge voltage profiles from the (a) Li/Fe₂(CN)₆ half cell and (b, c) Li/Na_{0.4}Fe₂(CN)₆ half cell: (b) discharge first (lithiation first) and (c) charge first (de-sodiation first).

게 되면 결정 내에 이온반경이 큰 소듐이온이 존재하는 점과 동시에 구조 내의 Fe^{3+} 가 Fe^{2+} 로 환원되어 이온반경이 증가하기 때문이다. 그리고, FE-SEM으로 정확한 1차 입자의 크기를 비교하기는 어려웠으나, X선 회절분석의 결과로 소듐을 포함하는 경우에 결정자의 크기는 작다는 것이 확인되어 결정성장이 느리게 진행되었음을 예상할 수 있었다. 격자크기의 증가와 결정자 크기의 감소에 따라 충방전 과정 중 이온의 삽입 및 탈리가 원활해져 전기화학적 성능이 유리하기 때문에 $\text{Na}_x\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ 이 리튬이온을 저장할 수 있는 호스트 물질로써 장점을 지닐 수 있을 것으로 예상되었다.

$\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ 와 $\text{Na}_x\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ 를 활물질로 사용하여 제조한 반쪽전지의 전압곡선을 Fig. 2에 나타내었다. $\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ 에 대하여 먼저 방전을 하여 구조 내에 리튬을 삽입한 경우에 22.3 mAh g^{-1} 의 용량만이 발현되었으며, 다음 사이클에서도 34.6 mAh g^{-1} 의 가역용량만을 지니고 있음을 Fig. 2(a)에 나타내었다. 반면에 소듐을 포함하는 $\text{Na}_x\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ 의 경우에는 먼저 방전을 진행하면서 구조 내에 리튬을 삽입한 경우(lithiation first)에 51.3 mAh g^{-1} 의 용량이 발현되었고, 삽입된 리튬과 소듐을 모두 탈리 시키는 충전과정에서는 110.3 mAh g^{-1} 의 용량이 나타났다. 이는 일부 부반응을 포함할 수 있으나, 활물질 구조에 처음부터 존재한 소듐과 첫 방전과정에서 전기화학적으로 삽입된 리튬이 함께 탈리되면서 발생하는 용량으로 판단된다. 다음 사이클에서는 다시 리튬 및 일부 소듐이온이 구조 내로 삽입되는 방전과정에서 107.5 mAh g^{-1} 의 우수한 가역용량을 나타내었다. 이를 통하여 소듐이온을 포함하는 $\text{Na}_x\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ 를 활물질로 사용하는 경우에 구조 내의 소듐이 탈리되며, 이 자리를 다시 리튬과 소듐이 다시 가역적으로 삽입/탈리가 가능하였다.

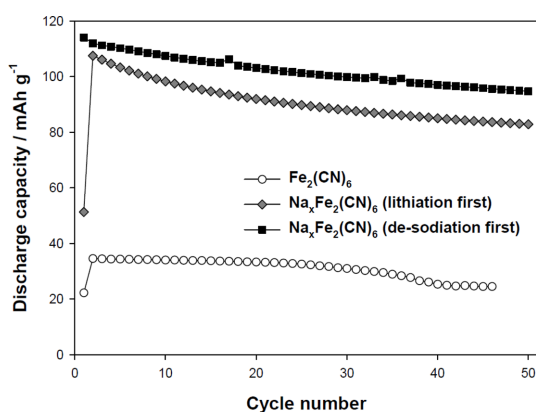


Fig. 3. Cycle performances from the $\text{Li}/\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ and $\text{Li}/\text{Na}_x\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ half cells.

그리고, 충전을 먼저하여 소듐의 탈리를 먼저 진행(de-sodiation first)하면서 사이클을 진행하는 경우에

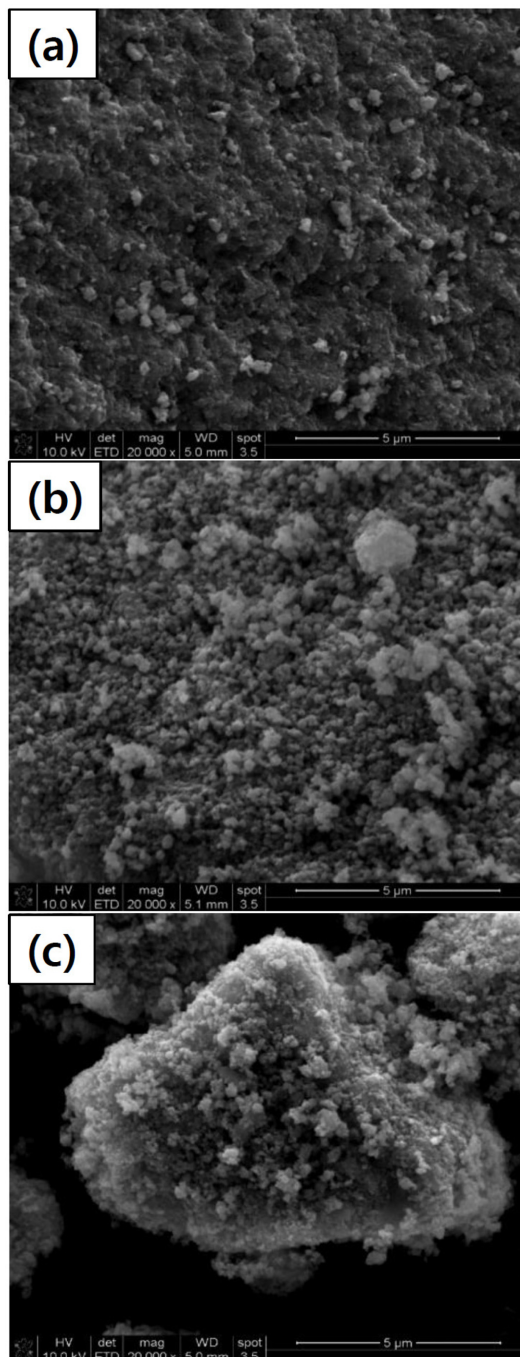


Fig. 4. SEM images (20,000 times) of the $\text{Na}_x\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ powders according to the synthetic temperature: (a) 0°C , (b) RT, and (c) 60°C .

첫 충전과정에서 소듐의 탈리로 인한 용량이 54.7 mAh g^{-1} 의 용량을 나타내었다. 이 용량값이 활물질의 화학식인 $\text{Na}_x\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ 에서 존재하는 모든 소듐이 탈리되는 것으로 가정하여 x 값을 계산하면 약 0.57 정도이다. 이를 다시 방전하게 되면 구조 내에 리튬과 일부 소듐이 삽입되면서 114.1 mAh g^{-1} 의 용량을 나타내었으며, 이는 방전을 먼저 진행한 경우보다 높은 수치이다. Fig. 3에는 이들의 충방전 실험에 대한 사이클 수명을 도시하였다. 여기서 $\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ 는 사이클이 진행되어도 계속해서 낮은 용량만을 나타내었으며, $\text{Na}_x\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ 는 안정적으로 사이클이 진행되었다. 특히 주목해야 할 부분은 $\text{Na}_x\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ 의 사이클 특성에서 충전을 먼저 진행하여 구조 내의 소듐을 먼저 탈리 (de-sodiation first)하여 제거한 후에 사이클을 진행한 경우에 사이클 수명이 향상되는 점이다. 이는 방전을 먼저 진행하여 리튬을 먼저 삽입하는 경우에는 합성 시에 구조 내에 위치한 소듐이 이후 사이클에서 완전히 제거되지 못하여 이온확산을 방해하며 전지의 열화를 발생시키는 것으로 예상된다.

Fig. 4와 Fig. 5에는 $\text{Na}_x\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ 의 합성온도에 따른 FE-SEM 입자형상과 X선 회절 분석 결과를 나타내었다. 합성온도에 따른 전자현미경을 통하여 얻게 되는 입자의 크기와 형상에서는 큰 차이가 나타나지 않았다. X선 회절분석 결과 합성온도와 무관하게 불순물 상 없이 합성되었음을 알 수 있으며, 앞의 경우와 마찬가지로 (200) 회절피크에 대하여 Gaussian 함수로 피팅한 후에 이를 통하여 격자상수를 계산하고, 동시에 Scherrer 식을 통하여 결정자의 크기를 계산하였다. 합성온도가 증가할 수록 피크의 위치가 점차 저각으로 이동되었고, 격자상수 a 는 10.178, 10.194,

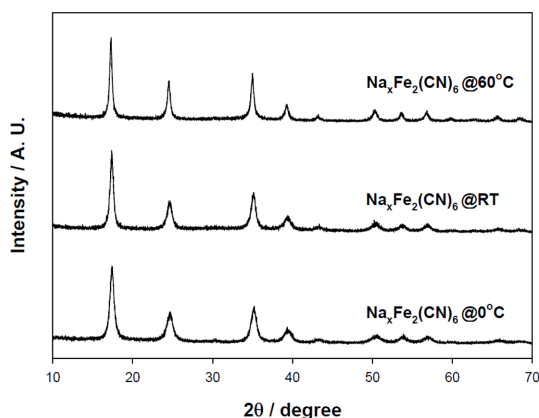


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of the $\text{Na}_x\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ powders according to the synthetic temperature (0°C , RT, and 60°C).

10.256 \AA 로 격자크기가 온도의 증가에 따라 순차적으로 증가하였다. 또한, 피크의 폭은 점차 좁아지면서 결정자의 크기는 13.8, 16.5, 22.1 nm 로 합성온도에 따라 증가하는 경향을 나타내었다.

온도에 따라 합성된 $\text{Na}_x\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ 를 사용하여 반쪽 전지를 제조하여 충방전을 진행하여 얻어진 전압곡선을 Fig. 6에 나타내었다. 첫 사이클에서 발현되는 가역용량은 $113 \pm 1 \text{ mAh g}^{-1}$ 으로 합성온도와 상관없이 매

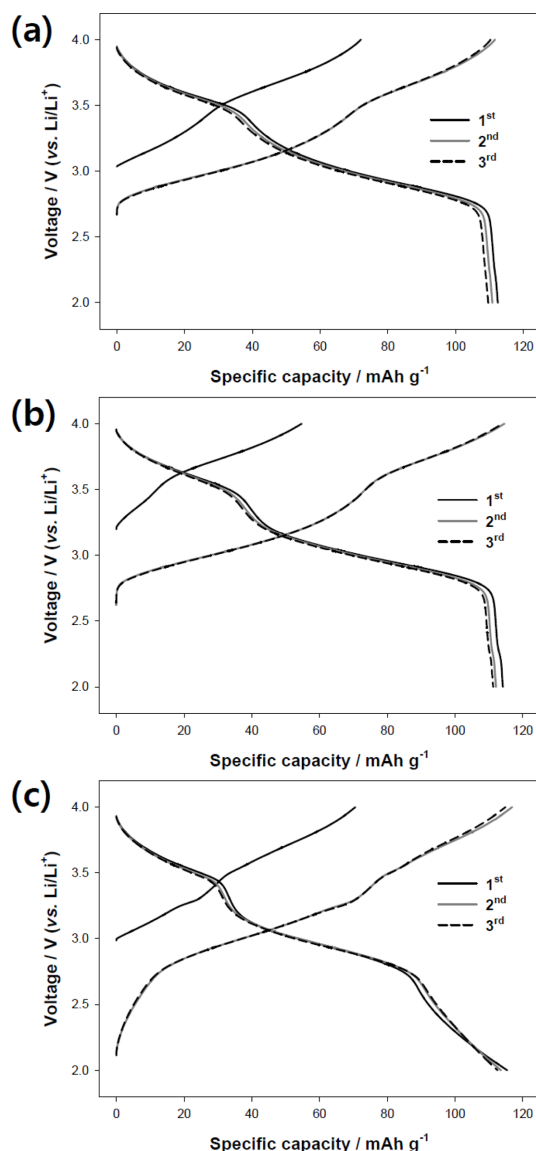


Fig. 6. The galvanostatic charge/discharge voltage profiles from the $\text{Li}/\text{Na}_x\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ half cells according to the synthetic temperature: (a) 0°C , (b) RT, and (c) 60°C .

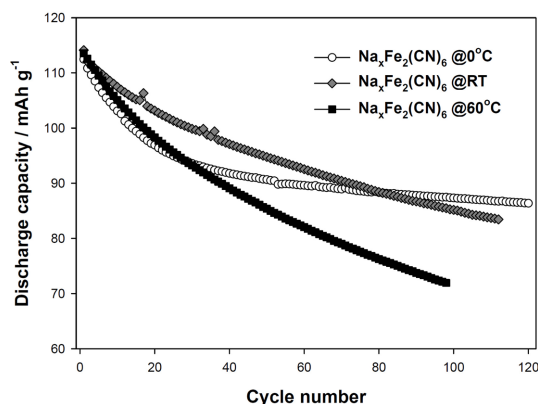


Fig. 7. Cycle performances from the Li/Na_xFe₂(CN)₆ half cells according to the synthetic temperature (0°C, RT, and 60°C).

우 유사한 값을 가지고 있었다. 0°C에서 합성된 시료의 전압곡선은 상온에서 합성된 시료와 비교하게 되면 첫 충전용량이 조금 더 크지만 이후 사이클에서는 거의 동일한 형태의 전압곡선을 나타내었다. 그리고, 높은 온도인 60°C에서 합성된 시료의 경우는 2.75 V (vs. Li/Li⁺) 보다 낮은 전압구간에서 전압곡선이 기울기를 지니며 용량을 발현하여 다른 시료들 보다 낮은 방전전압을 나타내었다. Fig. 7에 합성온도에 따른 Na_xFe₂(CN)₆의 사이클 수명을 도시하였다. 60°C에서 합성된 시료의 용량퇴화가 가장 빠르게 발생하여 98 번째 사이클에서 초기용량의 63.3%의 용량을 유지하였다. 상온에서 합성된 시료의 경우는 초기에는 안정한 사이클 특성을 나타내는 반면에 계속해서 용량이 퇴화됨에 비하여 0°C에서 합성된 시료의 경우는 초기 용량퇴화가 상대적으로 크지만 장기적으로 가장 안정적인 사이클 성능을 가지고 있어서 100번째 사이클에서 초기용량의 77.7%를 유지하면서 상온에서 합성된 시료의 74.6%보다 더욱 우수한 사이클 성능을 보여주었으며, 120번째 사이클에서 86.4 mAh g⁻¹의 용량을 나타내며 초기용량의 76.8%를 유지하였다. 저온에서 합성된 시료에서 수명이 향상되는 원인은 명확하지 않으나, 결정자의 크기가 작아서 이온확산 및 충방전 중 부피변화 등에서 장점이 존재할 것으로 예상된다.

4. 결 론

전기금속으로 가격이 낮은 Fe를 사용하고 고온의 열처리 없는 간단한 침전법을 사용하여 프러시안 블루 계열의 리튬이온 이차전지용 양극재로써 Fe₂(CN)₆와 소듐이 구조 내에 포함되어 있는 Na_xFe₂(CN)₆를 합성

할 수 있었다.

합성된 Na_xFe₂(CN)₆는 Fe₂(CN)₆ 보다 격자크기가 증가하였고 결정자의 크기는 감소하였으며, 전기화학적으로 더욱 높은 가역용량(107.5 mAh g⁻¹)을 나타내었으며 개선된 사이클 수명 특성을 보였다. Na_xFe₂(CN)₆의 충방전을 진행함에 있어서 방전을 먼저 진행하여 리튬이 먼저 삽입(lithiation)되는 경우 보다, 먼저 충전을 진행하여 구조 내 소듐을 먼저 탈리(de-sodiation)시키고 나서 충방전을 진행하는 경우에 더 높은 초기용량(114.1 mAh g⁻¹)과 더욱 우수한 수명 특성을 나타내었다.

Na_xFe₂(CN)₆의 합성 시에 반응온도를 0°C, 상온, 60°C로 각각 다르게 하여 합성한 경우에 합성온도가 낮아질 수록 격자크기 및 결정자의 크기가 모두 감소하였다. 초기용량은 거의 유사하였으나, 60°C에서 합성한 경우에는 전압곡선이 낮은 전압구간에서 기울기를 지니는 형태로 변형되었고 용량퇴화가 가장 크게 나타났으며, 0°C에서 합성된 경우에 초기의 용량감소 폭이 다소 크지만 장기적으로 좀 더 안정한 사이클 성능을 나타내었다.

Acknowledgments

본 연구는 한국전력공사의 2018년 선정 기초연구개발과제 연구비에 의해 지원되었음 (과제번호: R18XA06-07).

References

1. J.B. Goodenough, and Y. Kim, 'Challenges for Rechargeable Li Batteries', Chem. Mater., 22, 587 (2009).
2. T.-H. Kim, J.-S. Park, S.K. Chang, S. Choi, J.H. Ryu, and H.-K. Song, 'The Current Move of Lithium Ion Batteries Towards the Next Phase', Adv. Energy Mater., 2, 860 (2012).
3. Y.M. Kim, S. Choi, and J.W. Choi, 'Prussian Blue Analogues for Rechargeable Batteries', J. Korean Electrochem. Soc., 22, 13 (2019).
4. B. Wang, Y. Han, X. Wang, N. Bahlawane, H. Pan, M. Yan, and Y. Jiang, 'Prussian Blue Analogs for Rechargeable Batteries', iScience, 3, 110 (2018).
5. K. Hurlbutt, S. Wheeler, I. Capone, and M. Pasta, 'Prussian Blue Analogs as Battery Materials', Joule, 2, 1 (2018).
6. D.-M. Kim, Y. Kim, D. Arumugam, S. W. Woo, Y. N. Jo, M.-S. Park, Y.-J. Kim, N.-S. Choi, and K. T. Lee, 'Co-intercalation of Mg²⁺ and Na⁺ in Na_{0.69}Fe₂(CN)₆ as a High-Voltage Cathode for Magnesium Batteries', ACS Appl. Mater. Interfaces, 8, 8554 (2016).

7. L. Shen, Z. Wang, and L. Chen, 'Prussian Blues as a Cathode Material for Lithium Ion Batteries', *Chem. Eur. J.*, 20, 1 (2014).
8. N. Imanishi, T. Morikawa, J. Kondo, Y. Takeda, O. Yamamoto, N. Kinugasa, 'Lithium intercalation behavior into iron cyanide complex as positive electrode of lithium secondary battery', *J. Power Sources*, 79, 215 (1999).
9. P. Nie, L. Shen, H. Luo, B. Ding, G. Xu, J. Wang, and X. Zhang, 'Prussian blue analogues: a new class of anode materials for lithium ion batteries', *J. Mater. Chem. A*, 2, 5852 (2014).
10. X. Sun, V. Duffort, and L.F. Nazar, 'Prussian Blue Mg-Li Hybrid Batteries', *Adv. Sci.*, 3, 1600044 (2016).
11. R.Y. Wang, C.D. Wessells, R.A. Huggins, and Y. Cui, 'Highly Reversible Open Framework Nanoscale Electrodes for Divalent Ion Batteries', *Nano Lett.*, 13, 5748 (2013).
12. C.D. Wessells, R.A. Huggins, and Y. Cui, 'Copper hexacyanoferrate battery electrodes with long cycle life and high power', *Nat. Commun.*, 2, 550 (2011).
13. C. Zhang, Y. Xu, M. Zhou, L. Liang, H. Dong, M. Wu, Y. Yang, and Y. Lei, 'Potassium Prussian Blue Nanoparticles: A Low-Cost Cathode Material for Potassium-Ion Batteries', *Adv. Funct. Mater.*, 27, 1604307 (2017).
14. J. Qian, C. Wu, Y. Cao, Z. Ma, Y. Huang, X. Ai, and H. Yang, 'Prussian Blue Cathode Materials for Sodium-Ion Batteries and Other Ion Batteries', *Adv. Energy Mater.*, 8, 1702619 (2018).
15. X. Yan, Y. Yang, E. Liu, L. Sun, H. Wang, X.-Z. Liao, Y. He, and Z.-F. Ma, 'Improved cycling performance of prussian blue cathode for sodium ion batteries by controlling operation voltage range', *Electrochim. Acta*, 225, 235 (2017).
16. Y. You, X. Yu, Y. Yin, K.-W. Nam, Y.-G. Guo, 'Sodium iron hexacyanoferrate with high Na content as a Na-rich cathode material for Na-ion batteries', *Nano Res.*, 8, 117 (2015).
17. A. Rudola, K. Du, and P. Balaya, 'Monoclinic Sodium Iron Hexacyanoferrate Cathode and Non-Flammable Glyme-Based Electrolyte for Inexpensive Sodium-Ion Batteries', *J. Electrochem. Soc.*, 164, A1098 (2017).
18. Y. Lu, L. Wang, J. Cheng and J. B. Goodenough, 'Prussian blue: a new framework of electrode materials for sodium batteries', *Chem. Commun.*, 48, 6544 (2012).