ЭЛЕКТРОХИМИЯ, 2019, том 55, № 3, с. 341–349

УДК 541.13

# СИНТЕЗ НОВЫХ НАНОСФЕР $NiFe_2O_4$ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ ПСЕВДОКОНДЕНСАТОРАХ

© 2019 г. А. Гасеми[a], М. Хейрманд[a, *], Х. Хели[b]

[a]Химический факультет, Школа фундаментальных наук, Ясуджский университет, Ясудж, Иран

[b]Центр наномедицинских и нанобиологических исследований, Ширазский университет медицинских наук, Шираз, Иран

*e-mail: kheirmand@yu.ac.ir

Поступила в редакцию 14.03.2018 г.
После доработки 15.09.2018 г.
Принята к публикации 17.10.2018 г.

Описан синтез монодисперсных наносфер $NiFe_2O_4$ простым методом. Структура, морфология и характеристики наносфер определены с применением электронной сканирующей микроскопии, рентгеновской дифракции и ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье. Электрохимические свойства полученных наносфер исследованы для определения их пригодности и чувствительности для применения в качестве материала электродов суперконденсаторов. Наносферы $NiFe_2O_4$ проявляли высокую удельную емкость 122 Ф $г^{-1}$ и очень большую удельную энергию 16.9 Вт ч $кг^{-1}$ при высокой плотности тока 8.0 А $г^{-1}$. Максимальная удельная емкость наносфер была еще больше, достигая 137 Ф $г^{-1}$ при плотности тока 4 А $г^{-1}$. Для электродов на основе наносфер $NiFe_2O_4$ характерна долгосрочная устойчивость электрохимических характеристик. Емкость не уменьшалась по сравнению с исходным значением в течение 100 циклов гальваностатического заряда–разряда.

*Ключевые слова*: суперконденсатор, замещенный феррит, магнитные наночастицы, соосаждение

**DOI:** 10.1134/S0424857019020038

## ВВЕДЕНИЕ

Конденсаторы, аккумуляторы и топливные элементы представляют собой устройства для хранения энергии, которые имеют свои собственные ограничения. Конденсаторы имеют высокие плотности мощности, но низкие плотности энергии, в то время как для аккумуляторов и топливных элементов наблюдается обратное. Суперконденсатор стал одним из перспективных устройств для хранения энергии, который может заполнить пробел между аккумуляторами и конденсаторами [1–3].

Электрохимические конденсаторы или суперконденсаторы в последние годы привлекают большое внимание благодаря своему продолжительному сроку службы, огромной плотности мощности, высокой эффективности заряда–разряда и низкой температурной чувствительности [3–6].

В зависимости от механизма аккумулирования заряда, суперконденсаторы можно классифицировать по двум типам: i) электрические двойнослойные суперконденсаторы, которые основаны на нефарадеевском разделении заряда на границе раздела электрод/электролит, где электродный материал обычно представляет собой активированный уголь, и ii) псевдоконденсаторы, основу которых составляют фарадеевские окислительно-восстановительные реакции электроактивных материалов, и которые содержат, главным образом, оксиды металлов или проводящие полимеры [1, 7, 8].

Среди различных оксидов металлов относящиеся к типу шпинели ферриты переходных металлов ($MFe_2O_4$, M = $Ni^{2+}$, $Mn^{2+}$, $Zn^{2+}$ или $Co^{2+}$) привлекли значительное внимание в качестве перспективных материалов вследствие низкого магнитного момента насыщения, низкой стоимости, экологической безопасности, хороших электрических свойств, термической устойчивости и пригодности для химической модификации в широком круге приложений [9–12]. Среди разнообразных ферритов металлов $NiFe_2O_4$ представляет собой один из многоцелевых и технологически важных ферритных материалов, имеющих превосходные характеристики, такие как высокая электрохимическая устойчивость, каталитические свойства, механическая твердость и распространенность в природе [12–17]. Ферриты никеля нашли применение в качестве материалов для аккумулирования энергии [13–15, 18–20]. В данном отношении были описаны наночастицы [18], тонкие пленки [21] и нанокомпозиты с проводящими полимерами [22, 23] на основе ферритов никеля. Методы синтеза значительно влияют на удельную емкость (**SC**) ферритов никеля посредством воздействия на размер образующихся частиц и их морфологию [17, 19], и для ферритов никеля были описаны различные значения SC.

Показано, что размер и форма частиц играют главную роль в регулировании электрохимических

свойств электродных материалов. Наноструктуры ферритов с регулируемыми размерами и морфологией, включая нанокристаллы [24], полые сферы [25], наностержни-нанопроволоки [26] и нанотрубки [27] были успешно получены с применением разнообразных методов синтеза: гидротермальный-сольвотермический [28], термолитический [29], темплатный [30], золь-гелевый [31], соосадительный [32] и электрохимический [33].

В настоящем исследовании были сделаны попытки регулирования структурных и электрохимических свойств наносфер $NiFe_2O_4$ (**NFNS**) для использования в суперконденсаторах с применением нового пути синтеза.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Материалы*

Все химические реагенты приобретали у компании Merck (Германия) и использовали без дополнительной очистки. Во всех исследованиях использовали бидистиллированную воду.

### *Синтез NFNS*

Сначала дофамин растворяли в смеси воды и этанола (объемное соотношение 5 : 1) при коцентрации 0.8 мг мл$^{-1}$ по отношению к объему воды. Затем в полученный раствор добавляли 19 мг $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ и 45 мг $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ при медленном перемешивании [34] для получения дофаминового спиртового раствора с молярным соотношением $Ni^{2+} : Fe^{2+}$, равным 1 : 2. После этого pH раствора доводили до 8.5, используя трис-буферный раствор. Раствор медленно перемешивали в течение трех суток при комнатной температуре. После этого раствор центрифугировали и пятикратно промывали бидистилированной водой, а затем высушивали при комнатной температуре. Наконец, образец прокаливали при 600°C при скорости нагревания 2°C/мин в течение 2 ч в атмосфере Ar.

### *Аппаратура*

Электрохимические эксперименты проводили в трехэлектродной ячейке, содержащей раствор 0.5 M KOH, или в симметричной двухэлектродной ячейке, которой управлял потенциостат/гальваностат μ-Autolab, тип III, FRA2 (Нидерланды). В качестве электрода сравнения и противоэлектрода использовали Ag/AgCl (3 M KCl) и платиновую проволоку, соответственно. Системой управляли посредством ПК с программным обеспечением GPES и FRA 4.9. Электрохимические характеристики NFNS исследовали методами циклической вольтамперометрии, циклов заряда–разряда и спектроскопии электрохимического импеданса (**EIS**). Для EIS использовали диапазон частот от 100 кГц до 25 МГц с амплитудой напряжения переменного тока 10 мВ и временем установления равновесия 5 с.

Автоэлектронную сканирующую микроскопию (**FESEM**) осуществляли с помощью прибора, Sigma-IGMA/VP компании Zeiss (Германия). Просвечивающую электронную микроскопию (**TEM**) осуществляли с помощью прибора CM 30 компании Philips. Инфракрасные спектры с преобразованием Фурье (**FTIR**) регистрировали для исследования природы образующихся химических связей с помощью спектрометра Tensor 27 компании Bruker (Германия). Рентгеновские дифрактограммы (**XRD**) регистрировали с помощью дифрактометра X'Pert компании Philips (Нидерланды) с источником излучения Cu$K_\alpha$ при скорости сканирования 1 град/мин в диапазоне 2θ от 15° до 90°.

### *Изготовление электродов*

**Изготовление рабочих электродов для трехэлектродной ячейки.** Стеклоуглеродный (**GC**) электрод диаметром 2 мм сначала полировали на полировальной подложке, используя порошок оксида алюминия с размером частиц 0.05 мкм с водяной смазкой, а затем обрабатывали ультразвуком в ультразвуковой ванне, содержащей смесь воды и этанола в объемном соотношении 1 : 3. После этого электрод использовали непосредственно, модифицировали ацетиленовой сажей (**GC/AB**) или модифицировали NFNS (**GC/NFNS**). Для изготовления электрода получали GC/AB смесь 66 мас. % ацетиленовой сажи и 34 мас. % поливинилидендифторида и добавляли N-метил-2-пирролидон с образованием суспензии. Суспензию интенсивно встряхивали, и порцию объема выливали на поверхность электрода GC для достижения массы активного материала (**AB**), составляющей ~0.02 мг, после высушивания при 60°C в течение 24 ч. Для осаждения электрода GC/NFNS получали смесь 80 мас. % NFNS, 15 мас. % ацетиленовой сажи и 5 мас. % поливинилидендифторида и добавляли N-метил-2-пирролидон с образованием суспензии. Суспензию интенсивно встряхивали, и порцию объема выливали на поверхность электрода GC для достижения массы активного материала (NFNS), составляющей ~0.1 мг, после высушивания при 60°C в течение 24 ч.

**Изготовление электродов для двухэлектродной ячейки.** Для исследования заряда–разряда с использованием двухэлектродной симметричной ячейки графитовые пластинчатые подложки сначала полировали сверхтонкой наждачной бумагой, промывали водой, обезжиривали ацетоном, подвергали травлению в растворе $HNO_3$ (1 : 3, об./об.) и тщательно промывали водой. Суспензию активного материала (NFNS) выдерживали до относительно сухого состояния для получения пасты. Пасту наносили на графитовые пластинки площадью 1.0 см$^2$ и затем нагревали до 60°C в печи в течение 24 ч. Элек-

троды содержали ~1.29 мг активного материала. Электроды прижимали друг к другу с помощью зажима. В качестве разделителя использовали бумагу Pellon®, пропитанную раствором 0.5 М KOH.

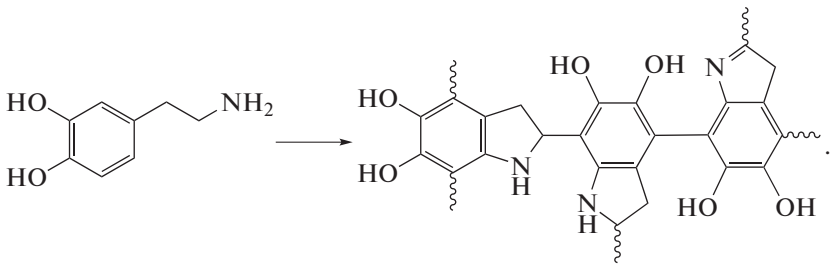
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В течение синтеза NFNS протекают следующие реакции. Сначала ионы $Fe^{2+}$ окисляются кислородом воздуха:

$$4Fe^{2+} + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4Fe^{3+} + 4OH^-, \quad (1)$$

затем происходит соосаждение с $Ni^{2+}$, после чего дофамин немедленно подвергается окислительной полимеризации (кислородом воздуха):

$$2Fe^{3+} + Ni^{2+} + 8OH^- \rightarrow NiFe_2O_4 + 4H_2O, \quad (2)$$




(3)

В ходе соосаждения $Fe^{3+}$ и $Ni^{2+}$ одновременно осаждаются, и дофамин выступает как вещество, которым обеспечивается предварительная стабилизация, определяющая формы получаемого в результате продукта. Этот продукт затем нагревают при 600°C в отсутствие кислорода, вызывая разложение полидофамина до элементарного углерода. Таким образом, NFNS содержит феррит и углерод в форме композита. Для исследования размера, формы и структуры частиц NFNS были получены изображения FESEM, которые представлены на рис. 1. NFNS представляет собой высокооднородные и почти монодисперсные наносферы со средним диаметром 332 ± 40 нм ($n = 100$). Поверхность NFNS имеет высокую пористость и должна обеспечивать пути проникновения частиц электролита, когда NFNS используют в качестве материала электрода псевдоконденсатора. Дополнительное исследование структуры NFNS осуществляли методом TEM. Рисунок 2 представляет полученное методом TEM изображение NFNS, показывая, что образец состоит из углеродных сфер (менее контрастных) и ферритовых наночастиц (более контрастных) мельче 25 нм, равномерно диспергированных между углеродных сфер.

Рисунок 3 представляет спектр поглощения FTIR NFNS в диапазоне от 3500 до 500 $см^{-1}$. Пик при 658 $см^{-1}$ соответствует характеристическим колебаниям $NiFe_2O_4$, которые представляют собой валентные колебания интегралов перекрывания между ионами $Fe^{3+}$ и $O^{2-}$, находящимися в тетраэдрической координации ферритов типа обратной шпинели. Полосы при 1245 и 3399 $см^{-1}$ обусловлены связью N–O и валентными колебаниями OH, соответственно [16].

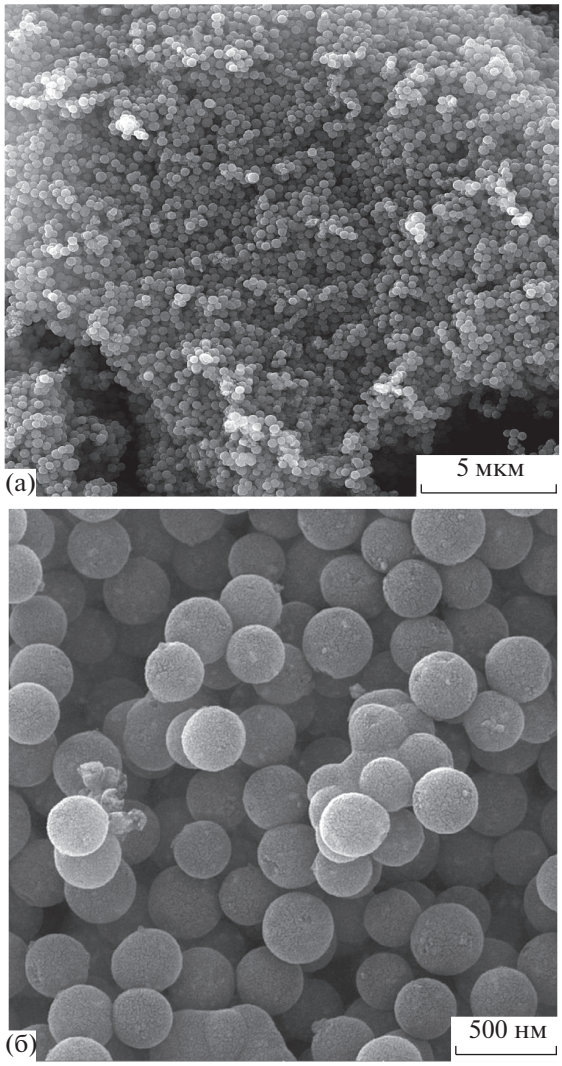



**Рис. 1.** Изображения NFNS, полученные методом FESEM при двух различных увеличениях.

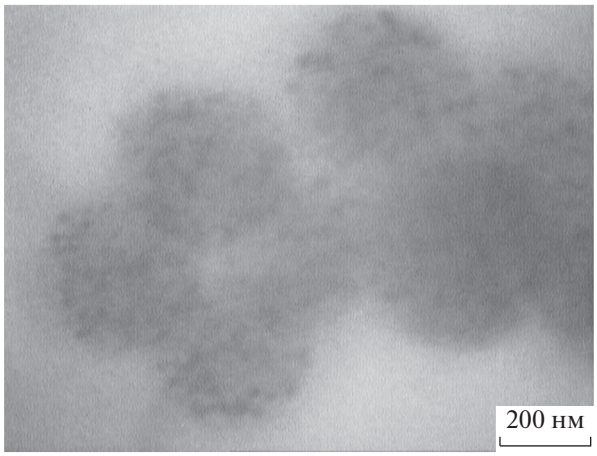



**Рис. 2.** Изображение NFNS, полученное методом TEM.

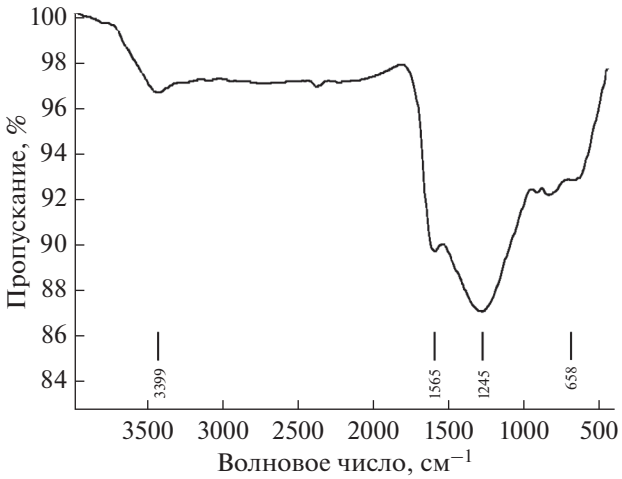



**Рис. 3.** Спектр FTIR для NFNS.

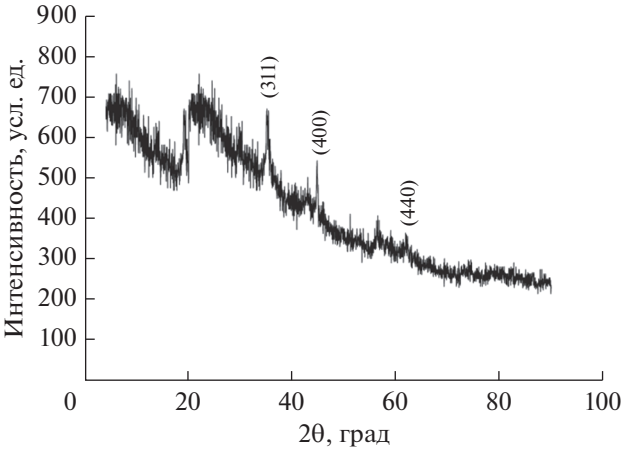



**Рис. 4.** Рентгеновская дифрактограмма NFNS.

Рисунок 4 представляет порошковую рентгеновскую дифрактограмму (**XRD**) NFNS. Наиболее интенсивный пик XRD при $2\theta = 35.4°$ соответствует плоскости (311) $NiFe_2O_4$. Он является показателем присутствия структуры обратной шпинели. Другие пики, соответствующие плоскостям (440) и (400), также присутствуют с низкими относительными интенсивностями. Дифракционные пики образца являются идентичными и соответствующими $NiFe_2O_4$ (карта JCPDS № 54-0964).

Циклическую вольтамперометрию (**CV**) использовали для оценки электрохимических емкостных свойств NFNS. Рисунок 5 представляет кривые CV электродов GC, GC/AB и GC/NFNS в электролите 0.5 М KOH при скорости развертки потенциала 50 мВ $с^{-1}$. Кривые CV электродов GC и GC/AB представляют собой аналогичные прямоугольники без каких-либо окислительно-восстановительных пиков с очень низкими токами заряда. Однако кривая CV для электрода GC/NFNS представляет окислительно-восстановительные пики с максимальным током заряда. Поскольку NFNS состоит из ионов переходных металлов, которые могут легко вступать в окислительно-восстановительные реакции ($Ni^{2+/3+}$ и/или $Fe^{3+/2+}$), на кривой CV было обнаружено образование пиков, свидетельствующих о присутствии псевдоемкостных свойств. В псевдоконденсаторах, помимо емкости двойного электрического слоя поверхности электрода, происходит окислительно-восстановительная реакция, когда ионы электрохимически адсорбируются на или вблизи поверхности материала с сопутствующим процессом (процессами) фарадеевского переноса заряда [35]. В шпинельной кристаллической структуре NFNS октаэдрические позиции занимают ионы $Ni^{2+}$ и $Fe^{3+}$, в то время как тетраэдрические позиции занимают только $Fe^{3+}$ [18]. В отношении окислительно-восстановительных реакций ферритов в щелочных растворах предполагается участие ионов гидроксида или гидроксония [36]:

$$\delta Ni^{3+} + (2-\delta)Fe^{3+} + OH^-_{(aq)} + e \rightarrow \delta Ni^{2+} + (2-\delta)Fe^{2+} + OH^-_{(адсорбированный)} \quad (4)$$

или

$$\delta Ni^{3+} + (2-\delta)Fe^{3+} + H^+_{(aq)} + e \rightarrow \delta Ni^{2+} + (2-\delta)Fe^{2+} + H^+_{(решетка)}, \quad (5)$$

где $0 < \delta < 1$.

CV-кривая электрода GC/NFNS демонстрирует высокую интегральную площадь, что свидетельствует о высокой электрохимической емкости.

Рисунок 6 представляет CV-кривые электрода GC/NFNS, снятые при различных концентрациях KOH от 0.05 до 2.0 М. Результаты показывают, что как токи окисления–восстановления, так и

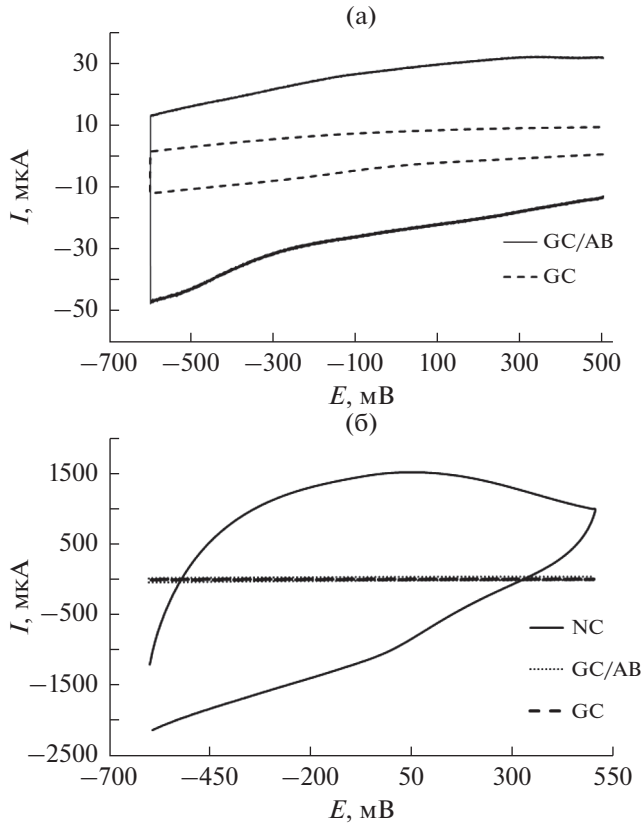



**Рис. 5.** Кривые CV электродов GC, GC/AB и GC/NFNS, снятые при скорости развертки потенциала 50 мВ $с^{-1}$ в электролите 0.5 М KOH.

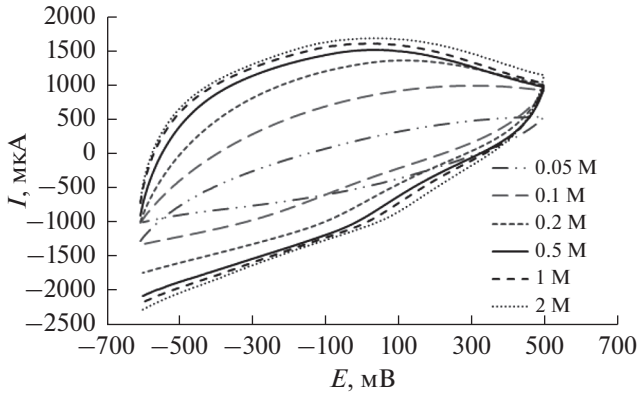



**Рис. 6.** Кривые CV электрода GC/NFNS для различных концентраций электролита KOH при скорости развертки потенциала 50 мВ $с^{-1}$.

токи заряда одновременно увеличиваются при повышении концентрации KOH. Повышение концентрации электролита (в пределах проведенного эксперимента) увеличивает полную проводимость системы электрод–электролит, с одной стороны, и упрощает ионный обмен, требуемый для окислительно-восстановительных реакций феррита, с другой стороны. Это приводит к тому, что концентрация электролита существенно сказывается на поведении NFNS в суперконденсаторе. Однако данный концентрационный эффект является ничтожным при повышенных концентрациях вследствие увеличения активности ионов. Таким образом, для дальнейших исследований была выбрана концентрация 0.5 М.

Рисунок 7 представляет графики Найквиста электродов GC, GC/AB и GC/NFNS при потенциале разомкнутой цепи –105 мВ (отн. Ag/AgCl) в электролите 0.5 М KOH. Для электрода GC зафиксированы два вогнутых полукруга во всем диапазоне развертки частоты, что связано с незначительностью окислительно-восстановительных реакций, протекающих на углеродной поверхности с участием кислородных функциональных групп. Аналогичным образом, электрод GC/AB демонстрирует похожую картину с вследствие большей активной площади ацетиленовой сажи. На графике Найквиста, полученном для электрода GC/NFNS, сильно вогнутый полукруг наблюдался при высоких частотах. Полукругу в высокочастотной области соответствует сопротивление переносу заряда, с которым связаны фарадеевские окислительно-восстановительные процессы NFNS (уравнения (4) и (5)).

Рисунок 8а представляет эквивалентную электрическую схему, которой соответствуют диаграммы Найквиста электродов GC и GC/AB, и рис. 8б представляет эквивалентную электрическую схему для профиля импеданса электрода GC/NFNS. Элементы схемы $R_s$, $CPE_{dl}$ и $R_{ct}$ представляют собой омическое сопротивление раствора, элемент постоянной фазы для емкости двойного слоя и сопротивление переносу заряда окислительно-восстановительных реакций, соответственно. Сочетание $R_{ct}$ и $CPE_F$ определяет низ-

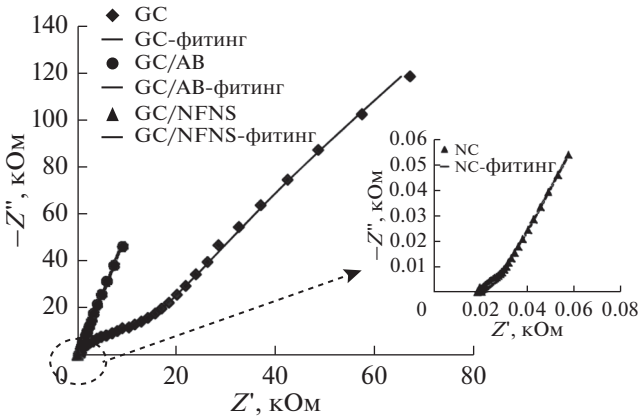



**Рис. 7.** Графики Найквиста электродов GC, GC/AB и GC/NFNS при потенциале разомкнутой цепи в электролите 0.5 М KOH.

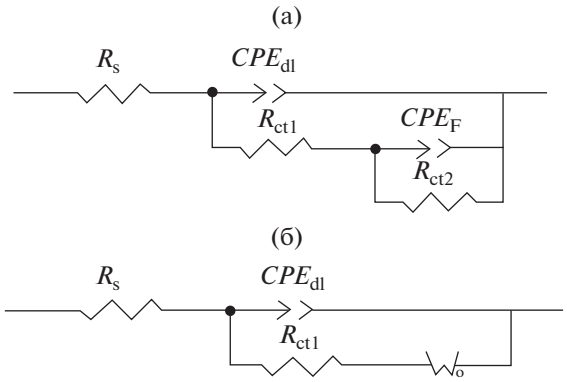



**Рис. 8.** Эквивалентные электрические схемы для диаграмм Найквиста электродов GC и GC/AB (а) и электрода GC/NFNS (б).

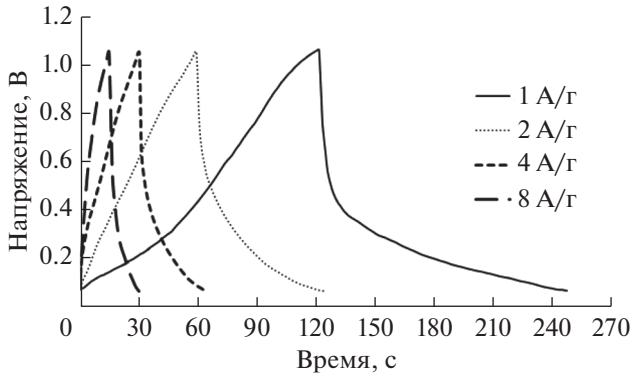



**Рис. 9.** Гальваностатические кривые заряда–разряда для электрода GC/NFNS при различных плотностях тока.

кочастотный полукруг на диаграммах Найквиста электродов GC и GC/AB. Таблица 1 представляет значения элементов схемы для эквивалентных электрических схем на рис. 8, полученные посредством фитинга экспериментальных диаграмм Найквиста. Диаметр полукруга для электрода GC/NFNS значительно меньше, чем для электродов GC и GC/AB, свидетельствуя, что NFNS обеспечивает наилучшую скорость переноса заряда. Линейная область низкочастотной зоны электрода GC/NFNS (с углом от 45° до 90° по отношению к действительной оси) характеризуется открытым элементом Варбурга и описывает диффузионно-емкостное поведение, возникающее вследствие диффузионного накопления ионов электролита в материале матрицы [37–39] (см. также уравнения (4), (5)). Результаты показывают, что электрод GC/NFNS имеет значительно меньшее сопротивление межфазовому переносу заряда (32.67 Ом) по сравнению с электродами GC (18733 Ом) и GC/AB (75 Ом). Электрод GC/NFNS также представляет низкий импеданс Варбурга ($R_W$ = 0.1054 Ом). Значения емкости двойного слоя ($C_{dl}$) для электродов вычислены по параметрам $CPE_{dl}$ ($T_{dl}$ и $n$) и $R_{ct1}$ согласно следующему уравнению и представлены в табл. 1 [37]:

$$C_{dl} = \left[T_{dl} R_{ct1}^{(1-n)}\right]^{1/n}. \quad (6)$$

Значение $C_{dl}$ для NFNS (1656 мкФ) значительно больше, чем для электродов GC (5.42 мкФ) или GC/AB (4.08 мкФ), показывая, что NFNS представляет собой весьма перспективный электродный материал для применения в суперконденсаторах. Кроме того, следует отметить, что емкостное поведение электрода GC/NFNS (например, на кривых CV или заряда–разряда) обуславливают одновременно $C_{dl}$ и $T_W$ (емкость двойного слоя и псевдоемкость).

Гальваностатические испытания заряда–разряда проводили для электрода GC/NFNS при различных плотностях тока (от 1 до 8 А г$^{-1}$), как представлено на рис. 9. Следующее уравнение использовали для вычисления SC (Ф г$^{-1}$) из гальваностатических кривых заряда–разряда:

$$SC = \frac{I\Delta t}{\Delta Vm}, \quad (7)$$

**Таблица 1.** Значения элементов схемы в эквивалентных электрических схемах, представленных на рис. 8, полученные путем фитинга экспериментальных диаграмм Найквиста

| Электрод | $R_s$, Ом | $CPE_{dl}$ | | $R_{ct1}$, Ом | $C_{dl}$, мкФ | $CPE_F$ | | $R_{ct2}$, МОм |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $T_{dl}$, мкОм$^{-1}$ с$^n$ | $n$ | | | $T_F$, мкОм$^{-1}$ с$^n$ | $n$ | |
| GC | 271.2 | 6.36 | 0.93 | 18733 | 5.42 | 26.5 | 0.75657 | 1.69 |
| GC/AB | 175.5 | 17.5 | 0.82 | 75.0 | 4.08 | 7.96 | 0.90 | 7.96 |
| | | | | | | $W_O$ | | |
| | | | | | | $R_W$, Ом | $T_W$, Ом$^{-1}$ с$^n$ | $n_W$ |
| GC/NFNS | 19.49 | 6525 | 0.53 | 32.67 | 1656.9 | 0.1054 | $5.74 \times 10^{-5}$ | 0.42 |

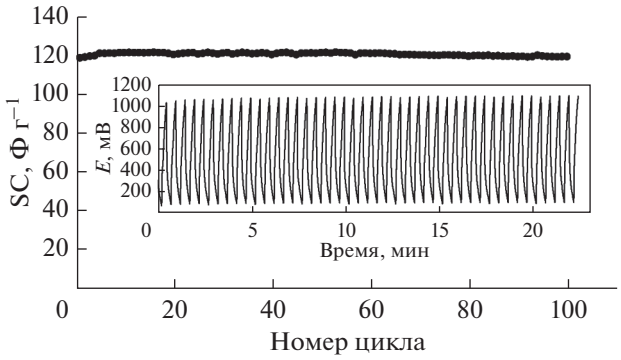



**Рис. 10.** Устойчивость электрода GC/NFNS в циклических испытаниях (основное изображение), проведенных в течение 100 гальваностатических циклов заряда–разряда (вставка).

где $I$ представляет собой ток разряда, $\Delta t$ представляет собой время разряда, $\Delta V$ –напряжение разряда, $m$ – массу активного материала. Максимальную удельную энергию (SE) NFNS получали согласно следующему уравнению:

$$SE = \frac{0.5 \times SC \times \Delta V^2}{3.6}. \quad (8)$$

Значения SC и максимума SE электрода GC/NFNS представлены в табл. 2. Следует отметить, что даже после восьмикратного увеличения плотности тока от 1 до 8 А г$^{-1}$ SC может оставаться на уровне 122 Ф г$^{-1}$. Сравнение нескольких различных ферритов, используемых в качестве электродных материалов для суперконденсаторов, представлено в табл. 3. Показано, что NFNS имеет более высокое или сопоставимое значение SC по сравнению с другими ферритами.

Устойчивость в циклических испытаниях представляет собой еще один значительный фактор, который определяет эффективность и долговечность суперконденсаторов. Рисунок 10 иллюстрирует SC полученного электрода в течение 100 циклов гальваностатического заряда–разряда при плотности тока 8 А г$^{-1}$. Остаточная емкость не уменьшается и сохраняется близкой к своему исходному значению в течение 100 циклов. Это показывает высокую долгосрочную устойчивость электрода GC/NFNS (рис. 10, вставка).

**Таблица 2.** Значения SC и SE для NFNS при различных плотностях тока

| Плотность тока, А г$^{-1}$ | SC, Ф г$^{-1}$ | SE, Вт ч кг$^{-1}$ |
|---|---|---|
| 1 | 137 | 19.1 |
| 2 | 133 | 18.5 |
| 4 | 126 | 17.5 |
| 8 | 122 | 16.9 |

## ВЫВОДЫ

Новый метод синтеза был использован при получении NFNS в качестве электродного материала

**Таблица 3.** Сравнение нескольких различных ферритов, применяемых в качестве материалов электродов суперконденсаторов

| Тип феррита | Размер, форма, структура (феррита) | SC, Ф г$^{-1}$ | Литература |
|---|---|---|---|
| Bi-феррит | Наночешуйка | 72.2 | [40] |
| Mn-феррит | Нанокристаллический кластер | 97.1 | [41] |
| Cu-феррит | Тонкая пленка | 4 | [42] |
| Mn-феррит | – | 105 | [43] |
| Mn-феррит | Нанокристалл | 60 | [24] |
| Ni-феррит | Нанокристалл | 127 | [24] |
| Ni-феррит* | Нанокристалл | 251 | [24] |
| Li-феррит | Наночастица | 50 | [45] |
| Cu-феррит | Тонкая пленка | 72 | [46] |
| Ni–Zn-феррит | Тонкая пленка | 67 | [22] |
| Ni–Zn-феррит | Нанокристалл | 19 | [16] |
| Mn-феррит | – | 99 | [47] |
| Mn-феррит | – | 100 | [48] |
| Ni-феррит | Субмикронный размер | 18.5 | [49] |
| Ni–Co-феррит | Нанокристалл | 60 | [50] |
| Ni–Cu-феррит | Нанокристалл | 17 | [50] |
| Co-феррит | – | 123 | [51] |
| Ni-феррит | Наночастицы, диспергированные в углеродных микросферах | 122 | Настоящее исследование |

*Дополнительный компонент представлял собой поли-3,4-этилендиокситиофен.

для применения в псевдоконденсаторах. Результаты показали, что NFNS состоит из углеродных сфер, содержащих диспергированные наночастицы феррита. Было обнаружено, что токи окисления–восстановления увеличиваются при повышении концентрации электролита KOH. Значения SC = 122 Ф $г^{-1}$ и SE = 16.9 Вт ч $кг^{-1}$ были получены при высокой плотности тока 8 А $г^{-1}$ для полученного NFNS. Результаты продемонстрировали высокую устойчивость электрода GC/NFNS при длительном циклическом испытании, в котором остаточная емкость достигала 100.5% своего исходного значения после 100 гальваностатических циклов заряда–разряда.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят научно-исследовательские советы Ясуджского университета и Ширазского университета медицинских наук за поддержку настоящего исследования.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Simon, P. and Gogotsi, Y., Materials for electrochemical capacitors, *Nature materials*, 2008, vol. 7, no. 11, p. 845.
2. Miller, J.R. and Simon, P., Electrochemical capacitors for energy management, *Science Magazine*, 2008, vol. 321, no. 5889, p. 651.
3. Sattarahmady, N., Dehdari Vais, R., and Heli, H., Fibroin nanofibrils as an electrode material for electrical double-layer biosupercapacitor applications, *J.Appl. Electrochem.*, 2015, vol. 45, p. 577.
4. Li, Y., Xie, H., Wang, J., and Chen, L., Preparation and electrochemical performances of α-MnO2 nanorod for supercapacitor, *Materials Letters*, 2011, vol. 65, no. 2, p. 403.
5. Sattarahmady, N., Parsa, A., and Heli, H., Albumin nanoparticle-coated carbon composite electrode for electrical double-layer biosupercapacitor applications, *J. Mater. Sci.*, 2013, vol. 48, p. 2346.
6. Shiri, L., Sattarahmady, N., and Heli, H., Iron oxyhydroxide cobalt hexacyanoferrate coaxial nanostructure: Synthesis, characterization and pseudocapacitive behavior, *J.Electroanal. Chem.*, 2014, vol. 719, p. 143.
7. Zhang, L.L. and Zhao, X., Carbon-based materials as supercapacitor electrodes, *Chemical Society Reviews*, 2009, vol. 38, no. 9, p. 2520.
8. Liu, C., Li, F., Ma, L.P., and Cheng, H.M., Advanced materials for energy storage, *Advanced materials*, 2010, vol. 22, no. 8.
9. Pullar, R.C., Hexagonal ferrites: a review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics, *Progress in Materials Science*, 2012, vol. 57, no. 7, p. 1191.
10. Mathew, D.S. and Juang, R.S., An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions, *Chemical Engineering J.*, 2007, vol. 129, no. 1–3, p. 51.
11. Sattarahmady, N., Heidari, M., Zare, T., Lotfi, M., and Heli, H., Zinc–Nickel Ferrite Nanoparticles as a Contrast Agent in Magnetic Resonance Imaging, *Applied Magnetic Resonance*, 2016, vol. 47, p. 925.
12. Sattarahmady, N., Zare, T., Mehdizadeh, A.R., Azarpira, N., Heidari, M., Lotfi, M., and Heli, H., Dextrin-coated zinc substituted cobalt-ferrite nanoparticles as an MRI contrast agent: In vitro and in vivo imaging studies, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2015, vol. 129, p. 15.
13. Senthilkumar, B., Sankar, K.V., Sanjeeviraja, C., and Selvan, R.K., Synthesis and physico-chemical property evaluation of PANI–NiFe2O4 nanocomposite as electrodes for supercapacitors, *J. of Alloys and Compounds*, 2013, vol. 553, p. 350.
14. Sen, P. and De, A., Electrochemical performances of poly (3,4-ethylene dioxythiophene)–$NiFe_2O_4$ nanocomposite as electrode for supercapacitor, *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 55, no. 16, p. 4677.
15. Pawar, D., Pawar, S., Patil, P., and Kolekar, S., Synthesis of nanocrystalline nickel–zinc ferrite ($Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe_2O_4$) thin films by chemical bath deposition method, *Journal of Alloys and Compounds*, 2011, vol. 509, no. 8, p. 3587.
16. Gunjakar, J., More, A., Shinde, V., and Lokhande, C., Synthesis of nanocrystalline nickel ferrite ($NiFe_2O_4$) thin films using low temperature modified chemical method, *J. Alloys and Compounds*, 2008, vol. 465, no. 1–2, p. 468.
17. Senthilkumar, B., Selvan, R.K., Vinothbabu, P., Perelshtein, I., and Gedanken, A., Structural, magnetic, electrical and electrochemical properties of $NiFe_2O_4$ synthesized by the molten salt technique, *Materials Chemistry and Physics*, 2011, vol. 130, no. 1–2, p. 285.
18. Yu, Z.Y., Chen, L.F., and Yu, S.H., Growth of $NiFe_2O_4$ nanoparticles on carbon cloth for high performance flexible supercapacitors, *J. Materials Chemistry A*, 2014, vol. 2, p. 10889.
19. Anwar, S., Muthu, K.S., Ganesh, V., and Lakshminarasimhan, N., A Comparative Study of Electrochemical Capacitive Behavior of $NiFe_2O_4$ Synthesized by Different Routes, N., *J. Electrochem. Soc.*, 2011, vol. 158, p. A976.
20. Xu, H., Wang, X.L., Liu, H., Wang, J.X., Dong, X.T., Liu, G.X., Yu, W.S., Yang, Y., and Zhang, H.B., Facile synthesis of $Fe_3O_4/NiFe_2O_4$ nanosheets with enhanced Lithium-ion storage by one-step chemical dealloying, *J. Mater. Sci.*, 2018, vol. 53, p. 15631.
21. Pawar, D.K., Shaikh, J.S., Pawar, B.S., Pawar, S.M., Patil, P.S., and Kolekar, S.S., Synthesis of hydrophilic nickel zinc ferrite thin films by chemical route for supercapacitor application, *J. Porous Materials*, 2012, vol. 19, p. 649.
22. Wang, W., Hao, Q., Lei, W., Xia, X., and Wang, X., Ternary nitrogen-doped graphene/nickel ferrite/polyaniline nanocomposites for high-performance supercapacitors, *J. Power Sources,* 2014, vol. 269, p. 250.
23. Sen, P. and De, A., Electrochemical performances of poly(3,4-ethylenedioxythiophene)–$NiFe_2O_4$ nanocomposite as electrode for supercapacitor, *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 55, p. 4677.

24. Blanco-Gutierrez, V., Saez-Puche, R., and Torralvo-Fernandez, M.J., Super paramagnetism and interparticle interactions in $ZnFe_2O_4$ nanocrystals, *J. Mater. Chem.*, 2012, vol. 22, no. 7, p. 2992.
25. Guo, P., Zhang, G., Yu, J., Li, H., and Zhao, X., Controlled synthesis, magnetic and photocatalytic properties of hollow spheres and colloidal nanocrystal clusters of manganese ferrite, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2012, vol. 395, p. 168.
26. Wang, J., Chen, Q., Hou, B., and Peng, Z., Synthesis and Magnetic Properties of Single Crystals of $MnFe_2O_4$ Nanorods, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2004, vol. 2004, no. 6, p. 1165.
27. Fan, H.M., Yi, J.B., Yang, Y., Kho, K.W., Tan, H.R., Shen, Z.X., Ding, J., Sun, X.W., Olivo, M.C., and Feng, Y.P., Single-crystalline MFe2O4 nanotubes/nanorings synthesized by thermal transformation process for biological applications, *Acs Nano*, 2009, vol. 3, no. 9, p. 2798.
28. Cui, L., Guo, P., Zhang, G., Li, Q., Wang, R., Zhou, M., Ran, L., and Zhao, X., Facile synthesis of cobalt ferrite submicrospheres with tunable magnetic and electrocatalytic properties, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2013, vol. 423, p. 170.
29. Bao, N., Shen, L., Wang, Y.H.A., Ma, J., Mazumdar, D., and Gupta, A., Controlled growth of monodisperse self-supported super paramagnetic nanostructures of spherical and rod-like CoFe2O4 nanocrystals, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2009, vol. 131, no. 36, p. 12900.
30. Xu, Y., Wei, J., Yao, J., Fu, J., and Xue, D., Synthesis of $CoFe_2O_4$ nanotube arrays through an improved sol–gel template approach, *Materials Letters*, 2008, vol. 62, no. 8–9, p. 1403.
31. Zhang, S., Dong, D., Sui, Y., Liu, Z., Wang, H., Qian, Z., and Su, W., Preparation of core shell particles consisting of cobalt ferrite and silica by sol–gel process, *J.alloys and compounds,* 2006, vol. 415, no. 1–2, p. 257.
32. Aijun, H., Juanjuan, L., Mingquan, Y., Yan, L., and Xinhua, P., Preparation of nano-$MnFe_2O_4$ and its catalytic performance of thermal decomposition of ammonium perchlorate, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2011, vol. 19, no. 6, p. 1047.
33. Sartale, S. and Lokhande, C., A room temperature two-step electrochemical process for large area nanocrystalline ferrite thin films deposition, *J. electroceram.*, 2005, vol. 15, no. 1, p. 35.
34. Yao, X., Zhao, C., Kong, J., Wu, H., Zhou, D., and Lu, X., Dopamine-assisted one-pot synthesis of zinc ferrite-embedded porous carbon nanospheres for ultrafast and stable lithium ion batteries, *Chemical Communications*, 2014, vol. 50, no. 93, p. 14597.
35. Conway, B.E., *Electrochemical supercapacitors: scientific fundamentals and technological applications, Springer Science & Business Media*, 2013.
36. Kuo, Sh.-L., Lee, J.-Fu, and Wu, N.-L., Study on Pseudocapacitance Mechanism of Aqueous $MnFe_2O$ Supercapacitor, *J. Electrochem. Soc.*, 2007, vol. 154, p. A34.
37. Barsoukov, E. and Macdonald, J.R., *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*, New Jersey, John Wiley & Sons, Inc., 2005
38. Sattarahmady, N. and Heli, H., A non-enzymatic amperometric sensor for glucose based on cobalt oxide nanoparticles, *Journal of Experimental Nanoscience*, 2012, vol. 7, p. 529.
39. Heli, H., Majdi, S., Sattarahmady, N., and Parsaei, A., Electrocatalytic oxidation and sensitive detection of deferoxamine on nanoparticles of $Fe_2O_3$ $NaCo[Fe(CN)_6]$-modified paste electrode, *J. Solid State Electrochemistry*, 2010, vol. 14, p. 1637.
40. Jadhav, V.V., Zate, M.K., Liu, S., Naushad, M., Mane, R.S., Hui, K.N., and Han, S.-H., Mixed-phase bismuth ferrite nanoflake electrodes for supercapacitor application, *Applied Nanoscience*, 2016, vol. 6, p. 511.
41. Wang, R., Li, Q., Cheng, L., Li, H., Wang, B., Zhao, X.S., and Guo, P., Electrochemical properties of manganese ferrite-based supercapacitors in aqueous electrolyte: The effect of ionic radius, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2014, vol. 457, p. 94.
42. Ham, D., Chang, J., Pathan, S.H., Kim, W.Y., Mane, R.S., Pawar, B.N., Joo, O.-S., Chung, H., Yoon, M.-Y., and Han, S.-H., Electrochemical capacitive properties of spray-pyrolyzed copper-ferrite thin films, *Current Applied Physics*, 2009, vol. 9, p. S98.
43. Kuo S.-L. and Wu, N.-L., Electrochemical characterization on MnFe2O4/carbon black composite aqueous supercapacitors, *J. Power Sources*, 2006, vol. 162, p. 1437.
44. Wu, N.-L. and Chen, Y.-H., Characterization of a New Type of Asymmetric Supercapacitors: $LiMn_2O_4/MnFe_2O_4$, *ECS Transactions*, 2008, vol. 16, p. 223.
45. Santos-Pena, J., Crosnier, O., and Brousse, T., Nanosized $\alpha$-$LiFeO_2$ as electrochemical supercapacitor electrode in neutral sulfate electrolytes, *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 55, p. 7511.
46. Kale, M.R. and Tendolkar, N.P., Super-Capacitive Properties of Nanocrystalline Copper Ferrite Thin Films Deposited by Environment Friendly Electrodeposition Method, *International Journal of Scientific & Engineering Research*, 2013, vol. 4, p. 12.
47. Lin, Y-P. and Wu, N-L., Characterization of $MnFe_2O_4/LiMn_2O_4$ aqueous asymmetric supercapacitor, *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, p. 851.
48. Kuo, S.-L., Lee, J.-F., and Wu, N.-L., Study on Pseudocapacitance Mechanism of Aqueous $MnFe_2O_4$ Supercapacitor, *J. Electrochem. Soc.*, 2007, vol. 154, p. A34.
49. Senthilkumar, B., Selvan, R.K., Vinothbabu, P., Perelshtein, I., and Gedanken, A., Structural, magnetic, electrical and electrochemical properties of $NiFe_2O_4$ synthesized by the molten salt technique, *Materials Chemistry and Physics*, 2011, vol. 130, p. 285.
50. Bhujun, B., Tan, M.T.T., and Shanmugam, A.S., Study of mixed ternary transition metal ferrites as potential electrodes for supercapacitor applications, *Results in Physics*, 2017, vol. 7, p. 345.
51. He, P., Yang, K., Wang, W., Dong, F., Du, L., and Deng, Y., Reduced graphene oxide-$CoFe_2O_4$ composites for supercapacitor electrode, *Russ. J. Electrochem.*, 2013, vol. 49, p. 359.