НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2022, том 58, № 2, с. 132–140

УДК 541.136544.636

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГОЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ ГЕКСАЦИАНОФЕРРАТОВ КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ

© 2022 г. В. В. Чернявина[1, *], А. Г. Бережная[1], Я. А. Дышловая[1]

[1]Южный федеральный университет, ул. Б. Садовая, 105/42, Ростов-на-Дону, 344006 Россия

*e-mail: vchernyavina@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.09.2021 г.
После доработки 24.11.2021 г.
Принята к публикации 25.11.2021 г.

Модификацией поверхности активированного угля получены композитные материалы C/KCoHCF-1, C/KNiHCF-2, C/KNiCoHCF-3 и C/KCoNiHCF-4. Структурные характеристики электродов изучены методами рентгенофазового и элементного анализов. Электрохимические характеристики исследованы методами циклической вольтамперометрии, гальваностатического заряда-разряда и импедансной спектроскопии. Установлено, что композиты имеют бóльшую удельную емкость по сравнению с угольным электродом. Показано, что молярные соотношения реагентов и последовательность их добавления оказывают большое влияние на структуру, морфологию поверхности и электрохимические характеристики композитных материалов. Композит C/KCoNiHCF-4 с наименьшим размером частиц 38 нм обладает высокими электрохимическими свойствами.

Ключевые слова: суперконденсатор, активированный уголь, композит, гексацианоферраты металлов, наночастицы

DOI: 10.31857/S0002337X2202004X

ВВЕДЕНИЕ

Электрохимические источники питания используются во всех сферах деятельности человечества. Однако современные устройства имеют ряд отрицательных характеристик, основные из которых – ограниченность в объеме электрического заряда и малый срок службы. Электрохимические конденсаторы относятся к перезаряжаемым системам накопления заряда, которые обладают высокой мощностью и скоростью заряда-разряда, длительностью срока службы, гибкой упаковкой и небольшим весом [1–3].

Технические параметры суперконденсаторов в основном определяются материалом электродов. Современные исследования направлены на поиск новых материалов с высокими электрохимическими свойствами [4–7]. Во многих научных работах исследуются электрохимические свойства гексацианоферратов металлов (HCFM) Co, Ni, Mn и их аналогов. Подобные вещества можно рассматривать в качестве активных материалов для устройств накопления энергии. При протекании окислительно-восстановительных реакций катионы щелочных металлов, размер которых меньше размера пор цеолитной структуры HCFM, могут свободно диффундировать в пустоты кристаллической решетки и выходить из нее [8–10].

В работе [11] синтезировали CoHCF и использовали его в качестве положительного электрода, а модифицированный графен – в качестве отрицательного электрода в асимметричном суперконденсаторе на водном электролите, который показал высокую плотность энергии и мощности.

Авторы [12] исследовали электрохимические параметры гибридного конденсатора CoHCF//CMS на водном нейтральном электролите. Емкость ячейки CoHCF//CMS составляла 98 Ф/г при 0.8 А/г. Гибридный конденсатор имел рабочее напряжение 2 В и плотность энергии 54.4 Втч/кг при плотности мощности 800 Вт/кг, а также обладал устойчивостью к циклированию. Использование водного электролита обеспечивало быстрый процесс ионной диффузии, а также высокие мощность и плотность энергии.

Авторы [13] получили 3*D*-пористые композитные пленки NiHCF/Ni, которые использовали в качестве электродов без связующего для суперконденсаторов на водном электролите. Нанесение пленки никеля на поверхность нанослоев

NiHCF привело к увеличению удельной емкости в 10 раз.

В работе [14] разработали простой одностадийный синтез гибридного композита $K_{2.25}Ni_{0.55}Co_{0.37}Fe(CN)_6$/CNTs. Исследование морфологии и структуры (ПЭМ) показало, что материал $K_{2.25}Ni_{0.55}Co_{0.37}Fe(CN)_6$ представлял собой наночастицы диаметром около 20 нм, которые соединены вдоль поверхности углеродными нанотрубками. Введение проводящего скелета (углеродных нанотрубок) в гибридные наночастицы гексацианоферрата кобальта-никеля позволило увеличить электропроводность материала. Композит $K_{2.25}Ni_{0.55}Co_{0.37}Fe(CN)_6$/CNTs показал высокую удельную емкость 600 Ф/г при 0.2 А/г и производительность 90.4% при плотности тока в диапазоне от 0.2 до 5 А/г.

Исследователи [15] методом совместного осаждения при комнатной температуре получили микрокубы гексацианоферрата кобальта, легированного никелем (NiCoHCF). Установлено, что легирование ионами никеля уменьшает размер зерен микрокубов CoHCF и повышает электрохимические свойства гексацианоферрата кобальта (CoHCF). Микрокубики NiCoHCF исследовали в качестве активного материала для гибридных конденсаторов. Удельная емкостью композитного материала составляла 466 Ф/г при скорости сканирования 5 мВ/с, наблюдалась хорошая циклическая стабильность (87.9%) после 2000 циклов в 1 М Na_2SO_4, когда молярное соотношение никель : кобальт (ммоль) составляло 1 : 2. Электрохимические характеристики электрода синергетически увеличивались за счет введения в структуру ионов никеля и кобальта.

Таким образом, анализ литературы показывает, что получение и исследование свойств материалов на основе гексацианоферратов переходных металлов является актуальным и развивающимся направлением.

Целью данной работы являлось получение и исследование электрохимических свойств угольных электродов, модифицированных наночастицами гексацианоферратов кобальта, никеля и их аналогов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Модификацию поверхности активированного угля марки NORIT DLC SUPRA 50 (C) проводили методом химического осаждения. Равные объемы (по 50 мл) растворов солей $K_3[Fe(CN)_6]$ и $CoSO_4$ (синтез 1), $K_3[Fe(CN)_6]$ и $NiSO_4$ (синтез 2) с концентрациями 0.001 М добавляли по каплям в 200 мл суспензии активированного угля при комнатной температуре и интенсивном перемешивании. Для получения материалов C/KNiCoHCF и C/KCoNiHCF провели синтезы 3 и 4, в которых объемы растворов солей составляли: $K_3[Fe(CN)_6]$ – 50 мл, $CoSO_4$ и $NiSO_4$ – 25 мл с одинаковой концентрацией 0.001 М. При проведении этих синтезов менялась последовательность добавления растворов солей $CoSO_4$ и $NiSO_4$. В случае синтеза 3 сначала прикапывали раствор сульфата кобальта, а потом сульфата никеля, для синтеза 4 последовательность введения этих солей обратная. Осадки отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и сушили при температуре 80°С в течение 4 ч.

В результате получили композитные материалы C/KCoHCF-1, C/KNiHCF-2, C/KNiCoHCF-3 и C/KCoNiHCF-4.

Рабочие электроды изготавливали путем смешивания чистого или модифицированного активированного угля, поливинилиденфторида (PVDF), N-метилпирролидона в ультразвуковой ванне в течение 15 мин до образования суспензии, которую наносили на никелевую фольгу и сушили при 60°С до постоянного веса. Удельная масса активного материала на электроде составляла 2.8–3.0 мг/см^2.

Дифрактограммы регистрировали в интервале углов $2\theta = 5°–60°$ на дифрактометре Дрон-7 (Россия, 2008) с использованием отфильтрованного CuK_α-излучения (λ = 0.154 нм) при комнатной температуре. Расчет размера частиц D проводили для характерного отражения 111 по формуле Шеррера [16]

$$D = \frac{K\lambda}{\mathrm{FWHM}\cos\theta}, \quad (1)$$

где D – размер частицы (Å), $K = 0.9$ – константа Шеррера, $\lambda = 1.5406$ – длина волны (Å), FWHM – ширина пика на полувысоте (град), θ – угол дифракции (град).

Исследование микроструктуры и элементного состава образцов выполнено на растровом электронном микроскопе VEGA II LMU (фирмы Tescan) с системой энергодисперсионного микроанализа INCA ENERGY 450/XT (детектор Silicon Drift).

Электрохимические измерения проводили на потенциостате-гальваностате P-30J (ООО “Элинс”, Россия) в стандартной трехэлектродной ячейке в 1 М водном растворе сульфата натрия. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлорсеребряный электрод, противоэлектродом служил стеклоуглерод.

По результатам циклической вольтамперометрии рассчитывали удельную емкость по формуле

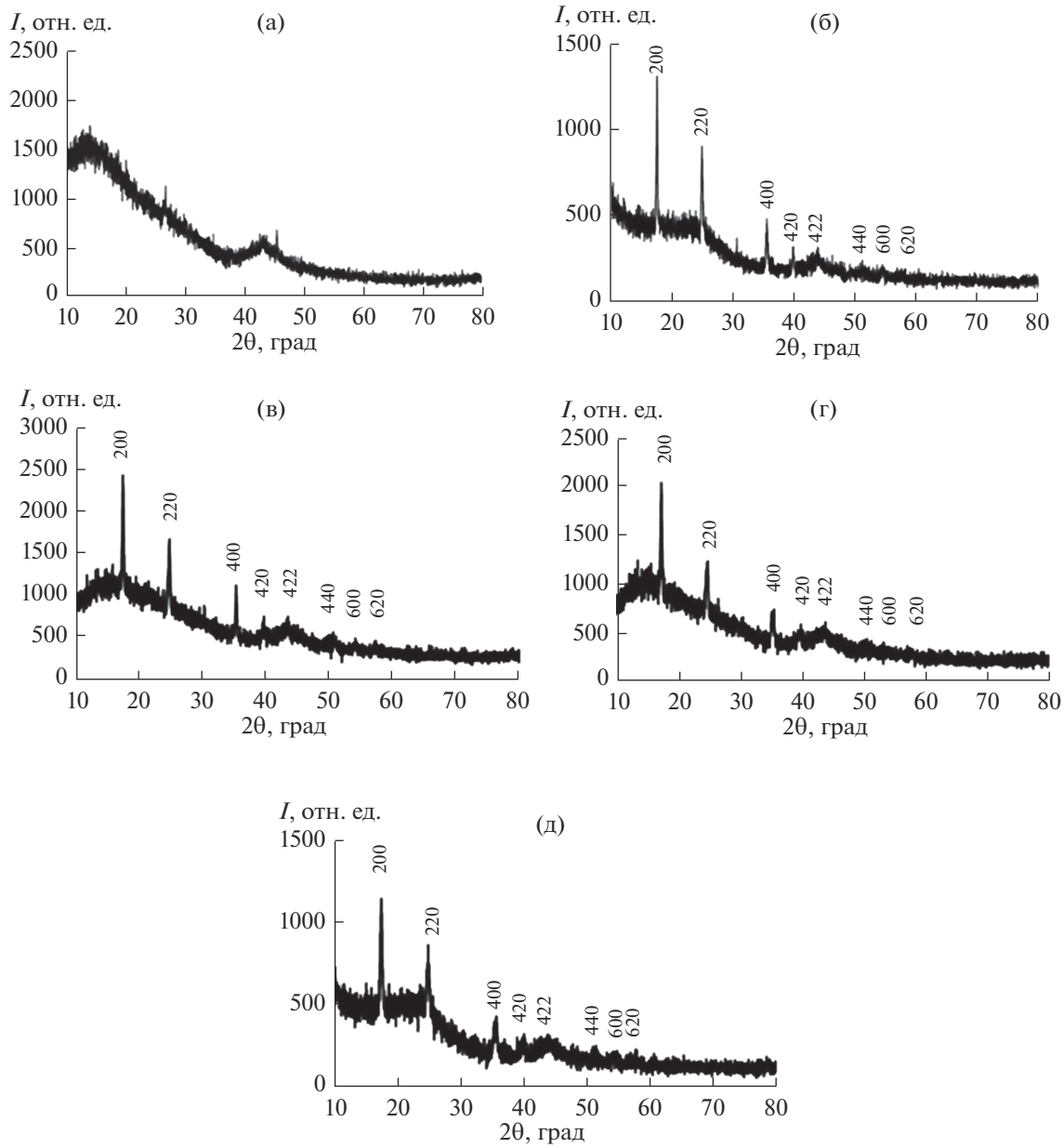

Рис. 1. Дифрактограммы активированного угля (а) и композитов C/KCoHCF-1 (б), C/KNiHCF-2 (в), C/KNiCoHCF-3 (г) и C/KCoNiHCF-4 (д).

$$C_{уд} = \frac{1}{mv(E_к - E_н)} \int_{E_н}^{E_к} I(E)dE, \quad (2)$$

где m – масса электрода, v – скорость развертки потенциала, $I(E)$ – ток, $E_н$ и $E_к$ – пределы интегрирования на вольтамперной кривой.

Расчет удельной емкости по гальваностатическому методу заряда-разряда проводили по формуле

$$C_{уд} = \frac{I\Delta\tau}{\Delta Em}, \quad (3)$$

где I, ΔE, $\Delta\tau$ – ток, интервал напряжений и время заряда или разряда соответственно.

Импедансные измерения проводили на импедансметре (ООО “Элинс”, Россия) в двухэлектродной ячейке с одинаковыми электродами при потенциале 0 В в интервале частот от 50 мГц до 500 КГц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ рентгенограмм показывает появление новых пиков интенсивности для всех композитов

Таблица 1. Размер наночастиц, рассчитанный по данным рентгенофазового анализа

Образец	Размер, Å	Размер, нм
C/KCoHCF-1	737	74
C/KNiHCF-2	902	90
C/KNiCoHCF-3	737	74
C/KCoNiHCF-4	385	38

по сравнению с дифрактограммой для чистого угля (рис. 1). Пики интенсивности соответствуют пикам на рентгенограммах, полученных ранее для аналогов прусского голубого [17]. На поверхности активированного угля образуются наночастицы солей гексацианоферратов.

Для расчета размера частиц по уравнению (1) на рентгенограмме был выбран пик с максимальной интенсивностью, по которому находили ширину пика на полувысоте и угол дифракции (табл. 1). Результаты табл. 1 показывают, что для материалов C/KCoHCF-1 и C/KNiCoHCF-3 формируются наночастицы одинакового размера 74 нм. Наименьший размер частиц 38 нм наблюдается в композите C/KCoNiHCF-4.

Для уточнения поверхностного химического состава и однородности распределения соответствующих элементов проводили СЭМ-EDX-исследование в разных точках поверхности. Спектры EDX показывают присутствие элементов K, Fe, Co, Ni в полученных композитах (рис. 2, 3).

На рис. 4 представлены циклические кривые для угольного и композитных электродов, снятые в 1 М растворе сульфата натрия. В случае модифицированных электродов на кривых наблюдаются пики, указывающие на протекание фарадеевских процессов, что приводит к увеличению емкости композитных электродов по сравнению с угольным. При всех скоростях развертки наибольшее увеличение $C_{уд}$ наблюдается для композита C/KCoNiHCF-4 (табл. 2).

Обратимые пики связаны с протеканием окислительно-восстановительной реакции Fe^{III}/Fe^{II}, а также интеркаляцией–деинтеркаляцией ионов Na^+ в материал электрода по следующему механизму [18]:

$$KNi^{II}[Fe^{III}(CN)_6] + Na^+ + e \rightarrow$$
$$\rightarrow NaKNi^{II}[Fe^{II}(CN)_6],$$

$$NaKNi^{II}[Fe^{II}(CN)_6] \rightarrow$$
$$\rightarrow KNi^{II}[Fe^{III}(CN)_6] + Na^+ + e.$$

На рис. 5 при токе $I = 0.4$ А/г для всех электродов наблюдаются симметричные кривые заряда-разряда, что указывает на обратимость процессов. Вид кривых для композитов свидетельствует о протекании окислительно-восстановительной реакции Fe^{III}/Fe^{II} и интеркаляции–деинтеркаляции Na^+ в материал электрода.

Композитные материалы C/KCoHCF-1 и C/KNiHCF-2 имеют близкие значения $C_{уд}$ = = 130–134 Ф/г при I =0.4 А/г, однако с ростом тока падение $C_{уд}$ для C/KNiHCF-2 больше. Для угольного и C/KNiCoHCF-3-электродов $C_{уд}$ равна 93 и 100 Ф/г соответственно. Композит C/KNiCoHCF-3 имеет наименьшее значение удельной емкости при всех токах заряда-разряда по сравнению с другими материалами. В случае C/KCoNiHCF-4

Таблица 2. Изменение удельной емкости $C_{уд}$ угольного и композитных электродов при увеличении скорости развертки

Материал электрода	$C_{уд}$, Ф/г при скорости развертки потенциала v, мВ/с					
	2	5	10	25	50	100
C	91	72	62	45	29	17
C/KCoHCF-1	110	92	79	55	34	19
C/KNiHCF-2	108	91	77	58	39	21
C/KNiCoHCF-3	82	69	61	52	37	21
C/KCoNiHCF-4	110	92	80	58	44	32

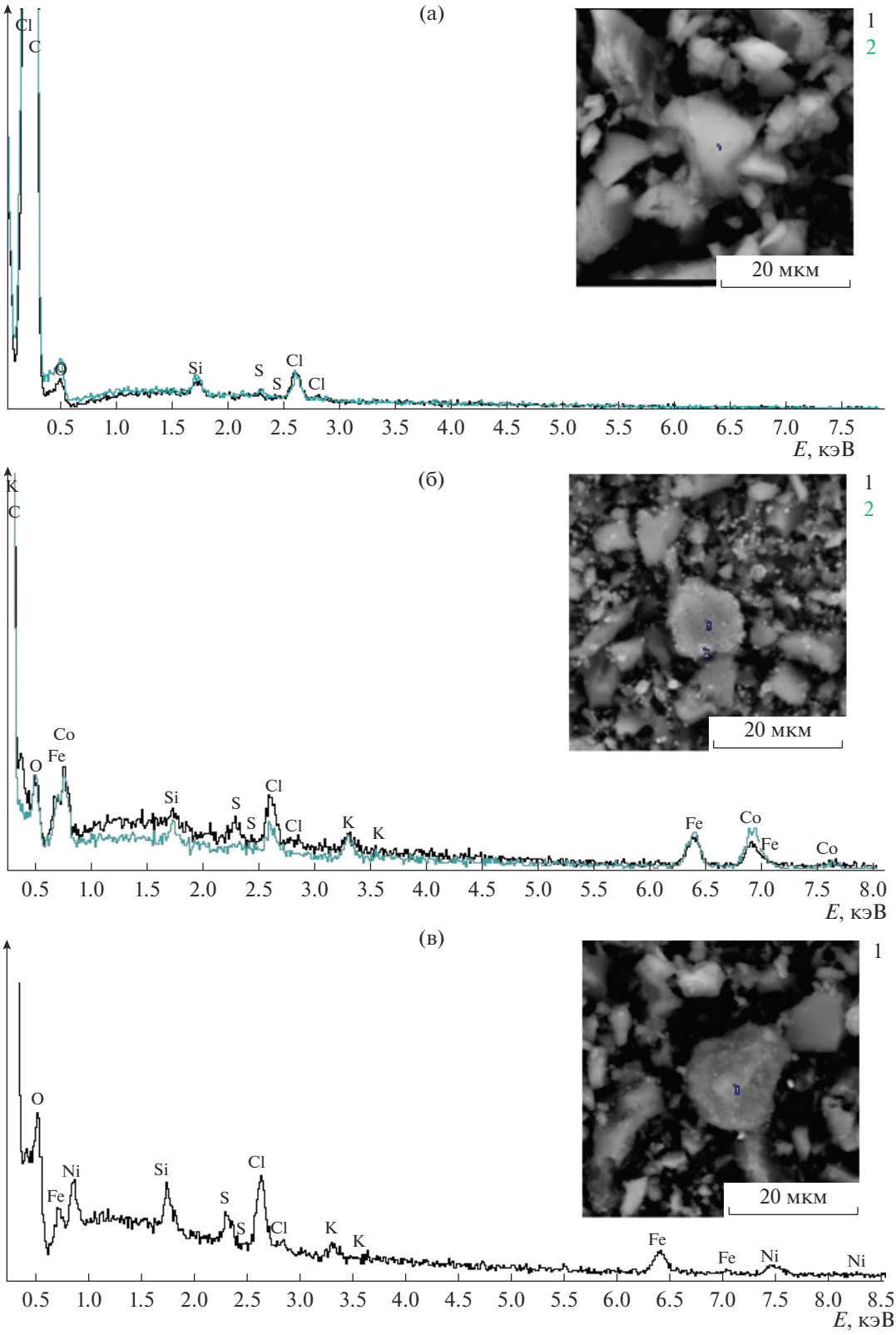

Рис. 2. СЭМ-снимки и спектры EDX для активированного угля (а) и композитов C/KCoHCF-1 (б), C/KNiHCF-2 (в).

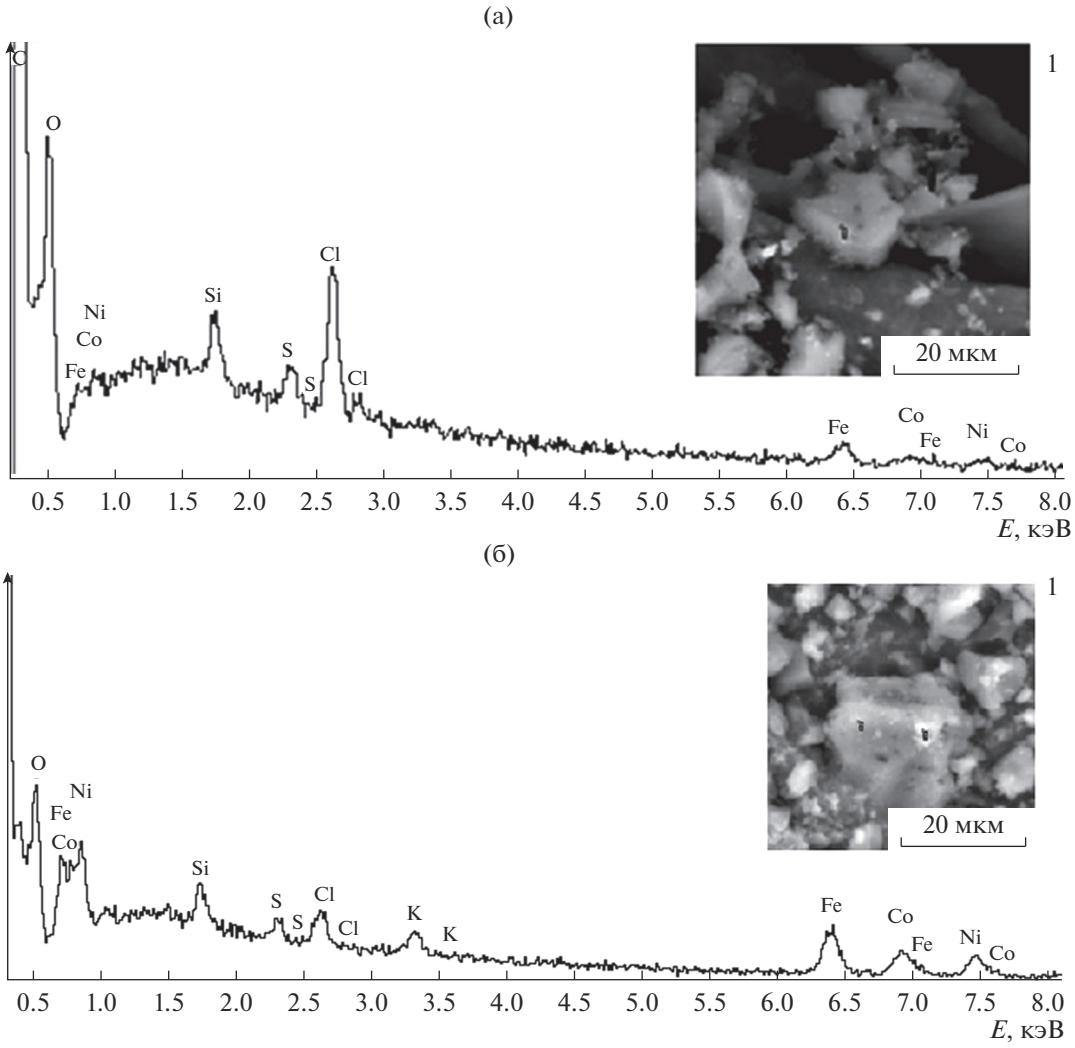

Рис. 3. СЭМ-снимки и спектры EDX для композитов C/KNiCoHCF-3 (а), C/KCoNiHCF-4 (б).

наблюдается максимальное значение $C_{уд}$ = 143 Ф/г при I = 0.4 А/г (рис. 6).

Данные, полученные методом гальваностатического заряда-разряда, согласуются с результатами циклической вольтамперометрии.

Таблица 3. Результаты импедансных измерений для угольного и композитных электродов, полученные в области частот 50 мГц–500 КГц при E = 0 В в 1 М растворе сульфата натрия

Материал электрода	R_1, Ом	R_2, Ом	n
C	28.4	1.3	0.79
C/KCoHCF-1	33.8	7.2	0.68
C/KNiHCF-2	34.1	26.0	0.71
C/KNiCoHCF-3	28.5	7.3	0.71
C/KCoNiHCF-4	29.7	7.1	0.65

На рис. 7 приведены годографы импеданса, полученные для угольного и композитных электродов C/KCoHCF-1, C/KNiHCF-2, C/KNiCoHCF-3, C/KCoNiHCF-4 в 1 М растворе сульфата натрия. Спектры импеданса для всех электродов состоят из одного полукруга при высокой частоте и линейной части при низкой частоте. Пересечение кривых с действительной осью – это внутреннее сопротивление раствора (R_1), которое включает объемное сопротивление электролита, собственное сопротивление электроактивного материала и контактное сопротивление между токосъемником и активным материалом [19]. Полукруги в высокочастотной области представляют сопротивление переноса заряда (R_2), почти линейные графики в низкочастотной области показывают сопротивление Варбурга (W).

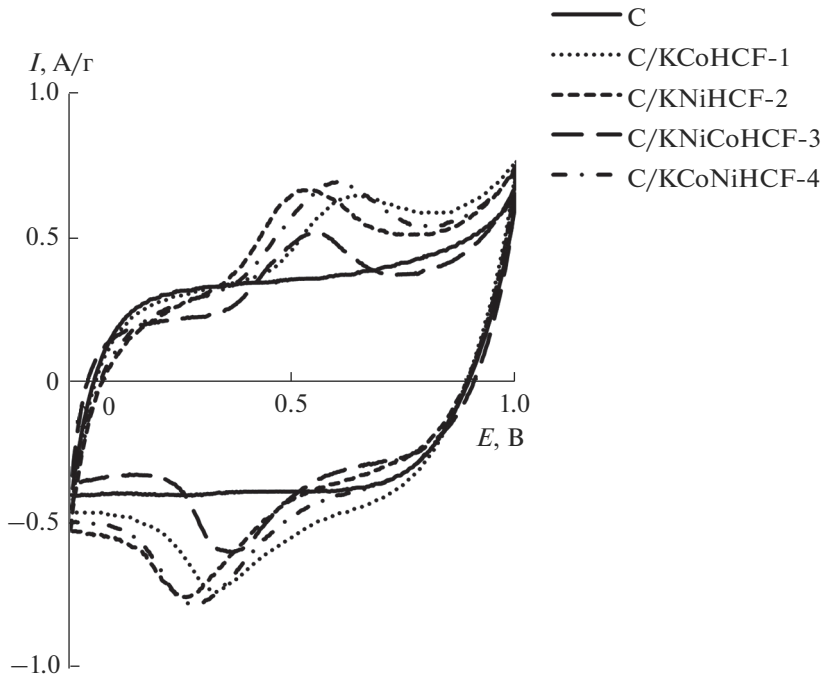

Рис. 4. Циклические вольтамперные кривые, снятые на угольном и композитных электродах в 1 М Na_2SO_4 при v =5 мВ/с.

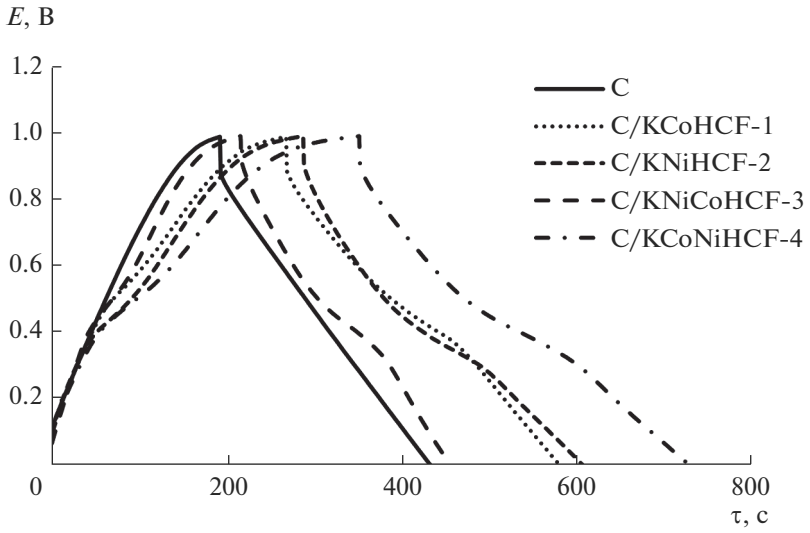

Рис. 5. Заряд-разрядные кривые для угольного и композитных электродов при $I_{уд}$ = 0.4 А/г.

Для анализа результатов импедансных измерений использовали эквивалентную схему (рис. 7). Сопротивление R_1, основной вклад в которое вносит сопротивление электролита, изменяется в пределах 28.4–34.1 Ом. Для всех композитов происходит увеличение сопротивления R_2 по сравнению с угольным электродом, что связано с протеканием фарадеевских процессов (табл. 3).

Важным параметром для оценки емкости электродных материалов является коэффициент частоты (n) (табл. 3). Значение n = 1 указывает на то, что материал проявляет идеальную емкость, что редко наблюдается в реальных условиях. Диапазон значений n = 0.5–1 соответствует средней емкости, а n < 0.5 свидетельствует о низкой емкости [20]. В нашей работе все композитные электроды

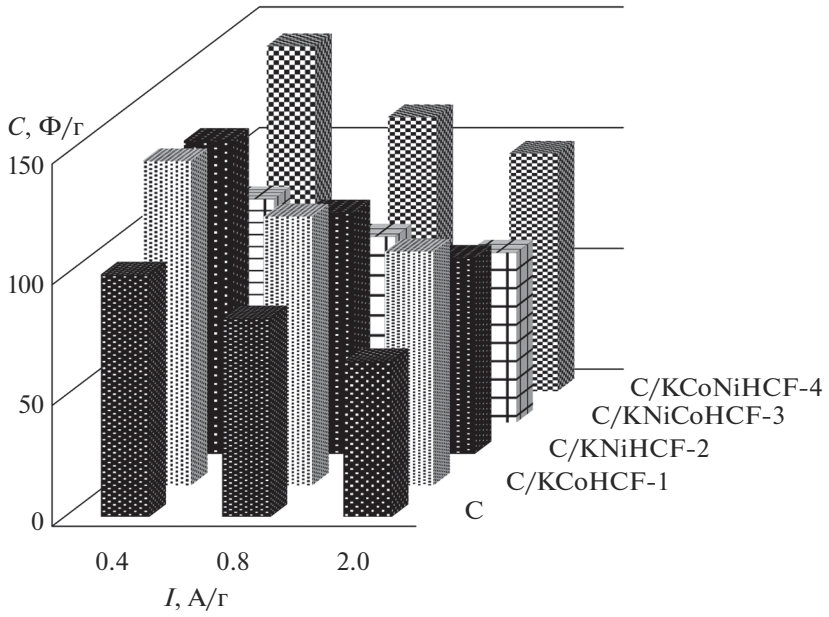

Рис. 6. Зависимости удельной емкости угольного и композитных электродов от тока заряда-разряда.

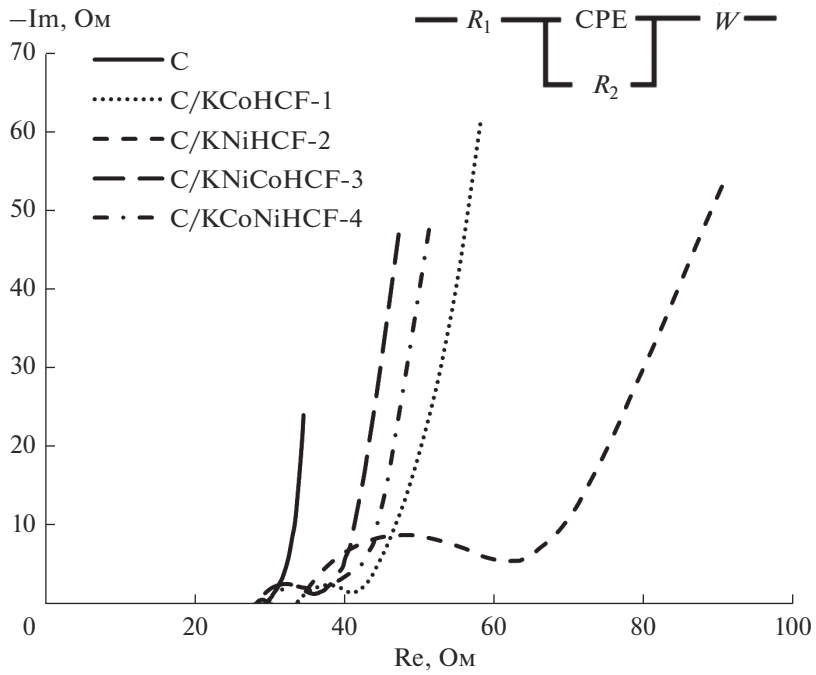

Рис. 7. Диаграммы Найквиста, полученные при 50 мГц–500 КГц, для угольного и композитных электродов при потенциале 0 В в 1 М растворе Na_2SO_4.

имеют среднюю емкость, коэффициент частоты $n = 0.5–1$ (табл. 3).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Модификация поверхности угля наночастицами гексацианоферратов кобальта-никеля приводит к улучшению электрохимических свойств электродов.

Молярные соотношения реагентов и последовательность их добавления оказывают большое влияние на структуру, морфологию поверхности и электрохимические характеристики композитных материалов.

Композитный электрод C/KCoNiHCF-4 с размером наночастиц 38 нм имеет высокие электрохимические характеристики и является перспективным материалом для устройств накопления энергии.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы благодарят центр коллективного пользования научным оборудованием “Центр исследований минерального сырья и состояния окружающей среды” Южного федерального университета за проведение исследований микроструктуры и элементного состава образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Simon P., Gogotsi Y.* Materials for Electrochemical Capacitors // Nat. Mater. 2008. V. 7. № 11. P. 845–854. https://doi.org/10.1038/nmat2297
2. *Winter M., Brodd R.-J.* What are Batteries, Fuel Cells and Supercapacitors // Chem. Rev. 2004. V. 104. № 10. P. 4245–4269. https://doi.org/10.1021/cr020730k
3. *Вольфкович Ю.М.* Электрохимические суперконденсаторы // Электрохимия. 2021. Т. 57. № 4. С. 197–238. https://doi.org/10.31857/S0424857021040101
4. *Чайка М.Ю., Горшков В.С., Ермакова А.С., Ермаков А.Н., Кравченко Т.А.* Влияние электропроводящих допантов на свойства электрохимических конденсаторов на основе наноструктурного углерода // Российские нанотехнологии. 2018. Т. 13. № 9–10. С. 44–50. https://doi.org/10.1134/s1992722318050060
5. *Атаманюк И.Н., Вервикишко Д.Е., Григоренко А.В., Саметов А.А., Школьников Е.И., Янилкин И.В.* Влияние технологических особенностей изготовления электродов на электрохимические характеристики суперконденсаторов с водным электролитом // Электрохимическая энергетика. 2014. Т. 14. № 1. С. 3–10.
6. *Шабалина А.В., Шарко Д.О., Корсакова Д.Р., Светличный В.А.* Нанопорошки оксидов железа, полученные методом импульсной лазерной абляции, для применения в суперконденсаторах // Журн. неорган. химии. 2020. Т. 65. № 2. С. 271–279. https://doi.org/10.31857/S0044457X20020142
7. *Kornilov D.Yu., Gubin S.P.* Graphene Oxide: Structure, Properties, Synthesis, and Reduction (A Review) // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 13. P. 1965–1976. https://doi.org/10.1134/S0036023620130021
8. *Song Z., Liu W., Yuan Q., Zhou Q., Liu G., Zhao Z.* Microporous/Mesoporous Cobalt Hexacyanoferrate Nanocubes for Long-Cycle Life Asymmetric Supercapacitors // J. Mater. Sci: Mater. Electron. 2018. V. 29. № 17. P. 14897–14905. https://doi.org/10.1007/s10854-018-9628-5
9. *Kumar N., Venugopal A., Joseph J.* Electrochemically Formed 3D Hierarchical Thin Films of Cobalt-Manganese (Co-Mn) Hexacyanoferrate Hybrids for Electrochemical Applications // J. Power Sources. 2016. V. 305. P. 249–258. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.11.088
10. *Wessels C., Huggins R., Cui Y.* Copper Hexacyanoferrate Battery Electrodes with Long Cycle Life and High Power // Nat. Commun. 2011. № 2. P. 550. https://doi.org/10.1038/ncomms1563
11. *Zhao F., Wang Y., Xu X., Liu Y., Song R., Lu G., Li Y.* Cobalt Hexacyanoferrate Nanoparticles as a High-Rate and Ultra-Stable Supercapacitor Electrode Material // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2014. V. 6. № 14. P. 11007–11012. https://doi.org/10.1021/am503375h
12. *Lu K., Song B., Gao X., Dai Ho., Zhang J., Ma H.* High-Energy Cobalt Hexacyanoferrate and Carbon Micro-Spheres Aqueous Sodium-Ion Capacitors // J. Power Sources. 2016. V. 303. P. 347–353. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.11.031
13. *Hong J., Yi-Tao X., Tao W., Peng-Li Z., Shuhui Y., Yan Y., Xian-Zhu F., Rong S., Ching-Ping W.* Nickel Hexacyanoferrate Flower-Like Nanosheets Coated Three Dimensional Porous Nickel Films as Binder-Free Electrodes for Neutral Electrolyte Supercapacitors // Electrochim. Acta. 2015. V. 166. P. 157–162. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.03.089
14. *Xu P., Wang G., Wang H., Li Y., Miao C., Qu J., Zhang Y., Ren F., Cheng K., Ye K., Zhu K., Cao D., Zhang X.* $K_{2.25}Ni_{0.55}Co_{0.37}Fe(CN)_6$ Nanoparticle Connected by Cross-Linked Carbon Nanotubes Conductive Skeletons for High-Performance Energy Storage // Chem. Eng. J. 2017. V. 328. P. 834–843. https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.07.007
15. *Yun Q., Ying L., Haibo Y., Lei W.* Ni-Doped Cobalt Hexacyanoferrate Microcubes as Battery-Type Electrodes for Aqueous Electrolyte-Based Electrochemical Supercapacitors // J. Alloys Compd. 2019. V. 806. P. 1315–1322. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.07.253
16. *Pabst W., Gregorová E.* Characterization of Particles and Particle Systems. Prague: ICT, 2007. 122 p.
17. *You Y., Wu X.-L., Yin Y.-X., Guo Y.-G.* High-quality Prussian Blue Crystals as Superior Cathode Materials for Room-Temperature Sodium-Ion Batteries // J. Energy Environ. Sci. 2014. V. 7. № 5. P. 1643–1647. https://doi.org/10.1039/c3ee44004d
18. *Li J., Qiu J.D., Xu J.J., Chen H.Y., Xia X.H.* The Synergistic Effect of Prussian-Blue-Grafted Carbon Nanotube/poly(4-vinylpyridine) Composites for Amperometric Sensing // Adv. Funct. Mater. 2007. V. 17. № 9. P. 1574–1580. https://doi.org/10.1002/adfm.200600033
19. *Wu Q.F., He K.X., Mi H.Y., Zhang X.G.* Electrochemical Capacitance of Polypyrrole Nanowire Prepared by Using Cetyltrimethylammonium Bromide (CTAB) as Soft Template // Mater. Chem. Phys. 2007. V. 101. P. 367–371. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2006.06.013
20. *Dhibar S., Das C.K.* Silver Nanoparticles Decorated Polyaniline/multiwalled Carbon Nanotubes Nanocomposite for High-Performance Supercapacitor Electrode // Ind. Eng. Chem. Res. 2014. V. 53. № 9. P. 3495–3508. https://doi.org/10.1021/ie402161e