ПРИКЛАДНАЯ ЭЛЕКТРОХИМИЯ И ЗАЩИТА МЕТАЛЛОВ ОТ КОРРОЗИИ

УДК 544.653

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГЕКСАЦИАНОФЕРРАТА МАРГАНЦА КАК КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ Na-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

© М. А. Каменский, Е. В. Шкреба, Е. Г. Толстопятова, В. В. Кондратьев*

Санкт-Петербургский государственный университет,
199034, г. Санкт-Петербург, Университетская наб., д. 7/9
* E-mail: vkondratiev@mail.ru

Поступила в Редакцию 9 октября 2020 г.
После доработки 20 мая 2021 г.
Принята к публикации 2 июня 2021 г.

Гидротермальным методом синтезирован гексацианоферрат марганца и установлена его кубическая структура. Порошок гексацианоферрата марганца исследован в составе катодного материала для натрий-ионных аккумуляторов с электронопроводящей добавкой углеродной сажи и связующим полимером поливинилиденфторидом. Методом циклической вольтамперометрии и зарядно-разрядных кривых проведено исследование электрохимических свойств электродов на основе гексацианоферрата марганца в пропиленкарбонатном растворе перхлората натрия. Получены величины удельной емкости катодного материала и их зависимости от плотности тока. Изучена стабильность емкостных характеристик материала при длительном зарядно-разрядном циклировании.

Ключевые слова: *гексацианоферрат марганца; натрий-ионные аккумуляторы; удельная емкость*
DOI: 10.31857/S0044461821060153

Разработки новых материалов для эффективного накопления и хранения энергии относятся к числу приоритетных задач современной электрохимии. В настоящее время наиболее эффективными автономными источниками тока являются литий-ионные аккумуляторы, обладающие достаточно высокой плотностью энергии и мощностью, что нашло широкое применение для портативной и мобильной электроники, аккумуляторных электроинструментов, бытовой техники и многих других приложений. С учетом ограниченности литиевых ресурсов и быстрого потребления природных запасов лития для производства литий-ионных аккумуляторов в последние годы уделяется большое внимание разработкам альтернативных материалов для других металл-ионных аккумуляторов (постлитий-ионных аккумуляторов) [1, 2].

Работа электродных материалов для металл-ионных аккумуляторов, таких как натрий-, калий-, магний-интеркалируемые материалы, основана на аналогичном принципе обратимого внедрения ионов металлов в гостевые материалы. В частности, большое внимание уделяется разработкам натрий-ионных материалов, и среди них в качестве перспективной матрицы интеркалирования для создания катодов натрий-ионных аккумуляторов широко используют гексацианоферраты переходных металлов [3–8].

Семейство материалов на основе полиядерных гексацианоферратов переходных металлов может быть представлено общей формулой $K_xM_y[M'(CN)_6]_z \cdot nH_2O$ (K — катион щелочного или щелочноземельного металла; M, M′ — внешне- и внутрисферные ионы переходных металлов). Среди

последних систем наиболее известна и изучена Берлинская лазурь [гексацианоферрат(II) железа(III)] [3, 5–7, 9], в структуре молекулы которой ионы железа, координированные с углеродом или азотом цианидных групп (так называемые внутрисферные или внешнесферные ионы железа), могут быть заменены на ионы другого переходного металла.

Кристаллическая структура Берлинской лазури, как и многих других ее аналогов — полиядерных цианидов переходных металлов, представляет собой трехмерную полимерную сетку, содержащую чередующиеся ядра железа(II) и железа(III), локализованные в узлах гранецентрированной кубической кристаллической решетки и связанные мостиковыми CN-лигандами [3, 5]. Для этого класса соединений характерна сложная переменная стехиометрия, что обусловлено наличием вакансий мест $[Fe(CN)_6]^{4-}$ в кристаллической структуре, зависящих от условий синтеза.

Эти соединения имеют в своей кристаллической структуре широкие каналы, так что катионы натрия, калия и некоторые другие могут легко передвигаться внутри кристаллической структуры. Энергия взаимодействия катионов металлов, являющихся более слабыми кислотами по Льюису, с анионными фрагментами решетки уменьшается в ряду $Li^+ > Na^+ > K^+$, так что ионы натрия более мобильны в структурах гексацианоферратов металлов, чем ионы лития [10].

Если оба иона переходного металла M и M′ могут в рабочем диапазоне потенциалов подвергаться одноэлектронному редокс-переходу (2+/3+), в результате при варьировании x в составе $K_xM_y[M'(CN)_6]_z{\cdot}nH_2O$ от 0 до 2 может достигаться теоретическая емкость материала до 155 мА·ч·г$^{-1}$. В частности, к таким соединениям относятся гексацианоферраты марганца, в которых оба из составляющих решетку ионов переходных металлов (марганца и железа) могут участвовать в одноэлектронных редокс-переходах. Многочисленные примеры различных гексацианоферратов металлов, исследованных в качестве материалов металл-ионных аккумуляторов, приводятся в обзорах [3–5]. Среди ранее изученных в качестве материалов катодов соединений доминирующее положение занимают материалы на основе собственно Берлинской лазури, а также гексацианоферраты меди, цинка, никеля и кобальта, в то время как исследованиям материалов на основе гексацианоферрата марганца уделялось заметно меньше внимания [4, 8].

Таким образом, актуальность проводимого исследования определяется необходимостью поиска новых способов синтеза наноструктурированных материалов для натрий-ионных аккумуляторов и детальными исследованиями кинетики твердофазных процессов инжекции ионов в кристаллические структуры полученных соединений. Эти вопросы являются общими в химии твердотельных функциональных материалов и важными для понимания механизма электродных процессов для развития металл-ионных электрохимических систем для новых аккумуляторов.

Цель работы — синтез гексацианоферрата марганца с кубической структурой с последующим изучением его в составе электродного материала для натрий-ионных аккумуляторов, исследование связи между структурно-химическими характеристиками полученного соединения и его электрохимическими свойствами.

Экспериментальная часть

В работе использовались коммерчески доступные реагенты и материалы: перхлорат натрия (≥98%, кат. номер 410241), $Na_4Fe(CN)_6{\cdot}10H_2O$ (≥98%, кат. номер 13425), безводный пропиленкарбонат (99.7%, кат. номер 310328), N-метилпирролидон (99%, кат. номер 443778) и натрий металлический (99.9%, кат. номер 483745) (Sigma-Aldrich), поливинилиденфторид (≥99.5%, EQ-Lib-PVDF, MTI Corp.), углеродная сажа «Super P» (EQ-Lib-SuperP, MTI Corp.), $MnSO_4$ (х.ч.), цитрат натрия $Na_3C_6H_5O_7$ (х.ч.), NaCl (х.ч.) (ООО «НеваРеактив»). Растворы для синтеза гексацианоферрата марганца готовили с использованием деионизированной воды с сопротивлением не более 18 МОм, полученной на установке очистки Millipore Direct-Q UV (Millipore).

Для синтеза гексацианоферрата марганца (далее — MnHCF) гидротермальным методом 6 ммоль $MnSO_4$ растворяли в 100 мл воды и добавляли по каплям к раствору 3 моль $Na_4[Fe(CN)_6]$, 12 ммоль цитрата натрия и 0.24 моль NaCl в 100 мл воды. Синтез шел около 3 ч при интенсивном перемешивании магнитной мешалкой в атмосфере аргона при 85°C. После окончания добавления раствора полученную смесь перемешивали в тех же условиях еще 3 ч. Полученный белый осадок отделяли фильтрованием и сушили 12 ч в вакууме при 120°C для удаления кристаллизационной воды цеолитного типа.

Морфологию полученных осадков исследовали на сканирующем электронном микроскопе SUPRA 40VP (Carl Zeiss) при ускоряющем напряжении 20 кВ.

Рентгеновские исследования проводили на автоматическом порошковом дифрактометре D2 Phaser (Bruker), излучение рентгеновской трубки — $Cu_{K\alpha 1+2}$

(длины волн $Cu_{K_{\alpha1}}$ — 1.54059 Å и $Cu_{K_{\alpha2}}$ — 1.54443 Å) в диапазоне 2θ 10°–70°. Идентификация фаз проводилась с использованием программного комплекса PDXL2 (Rigaku) с использованием базы порошковых дифракционных данных Powder Diffraction File (PDF-2, ICDD, 2016).

Термографические исследования проводили с использованием прибора TG 209 F1 Libra (Netzsch) при скорости нагрева 2 град·мин$^{-1}$ в токе N_2 в диапазоне температур от комнатной до 350°C.

Электроды были изготовлены по стандартной технологии. Для приготовления активной массы смесь активного вещества, проводящей добавки (углеродной сажи) и связующего тщательно перетирали в агатовой ступке. В качестве связующего использовали поливинилиденфторид (PVDF), растворенный в N-метилпирролидоне. Массовое соотношение компонентов MnHCF:углеродная сажа:PVDF составляло 70:20:10 мас%. Приготовленную активную массу наносили аппликатором с фиксированным зазором на токопроводящую основу (Al-фольгу), проводили первоначальную сушку электродов в сушильном шкафу в вакууме при температуре 80°C (6 ч), затем прессование под механическим ролл-прессом и окончательную сушку в вакууме при 60°C перед помещением электродов в ячейку. Масса активного вещества на электродах составляла 3–5 мг·см$^{-2}$.

Электрохимические свойства электродов исследовали в герметичных трехэлектродных ячейках в электролите 1 M $NaClO_4$ в пропиленкарбонате с графитовым противоэлектродом большой площади. В качестве электрода сравнения использовали хлорид-серебряный электрод, соединенный с основным раствором солевым мостиком с ключом, заполненным раствором 1 M $NaClO_4$ в пропиленкарбонате. Значения потенциалов были пересчитаны и приведены относительно Na/Na^+-электрода. Ячейки собирали и тестировали в заполненном аргоном сухом боксе (Unilab) при комнатной температуре.

Циклические вольтамперограммы были получены с использованием потенциостата Autolab PGSTAT 30 (Eco-Chemie) в интервале потенциалов 2.7–3.9 В при скорости развертки 2 мВ·с$^{-1}$. Исследование методом гальваностатического заряда–разряда проводилось на автоматической гальваностатической рабочей станции (Neware) в интервале потенциалов 2.8–4.0 В. Токи разряда варьировались от 50 до 1050 мА·г$^{-1}$, что примерно соответствовало токам в единицах теоретической емкости от 0.5*C* до 9*C*. Полученные величины емкости (*Q*) нормировались на массу активного электродного материала (гексацианоферрата марганца).

Обсуждение результатов

Путем гидротермального синтеза был получен порошок гексацианоферрата марганца (MnHCF), состав которого, согласно [11], соответствует соединению $Na_2MnFe(CN)_6{\cdot}nH_2O$.

По данным рентгеновской дифракции (рис. 1), полученный порошок MnHCF обладает кубической структурой с пространственной группой *Fm*3*m*. Наиболее интенсивные дифракционные пики при величинах 2θ, равных 16.86°, 23.93°, 34.04°, 38.24°, 42.01°, 44.52°, 48.94° и 52.07°, отнесены к кристаллическим плоскостям (200), (220), (400), (420), (422), (440), (600) и (620) кубической решетки, что согласуется с данными [12]. Заметного количества примесных фаз не детектируется.

Порошок MnHCF состоит из частиц правильной формы размером 150–300 нм, размер крупных частиц достигает 1000 нм (рис. 2).

Термографический анализ воздушно-сухого порошка синтезированного гексацианоферрата марганца показал (рис. 3), что с ростом температуры

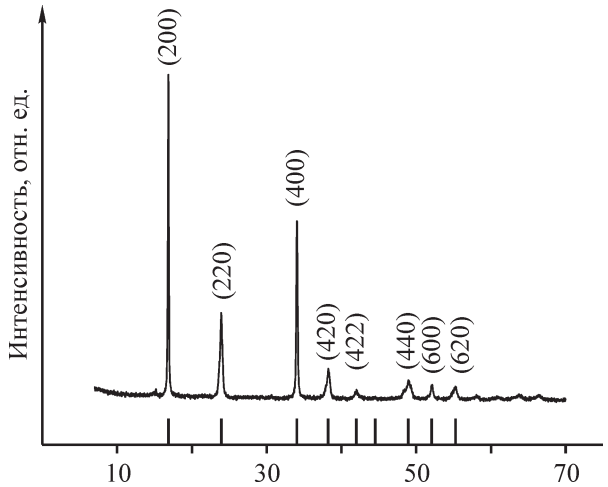

Рис. 1. Рентгенограмма порошка MnHCF.

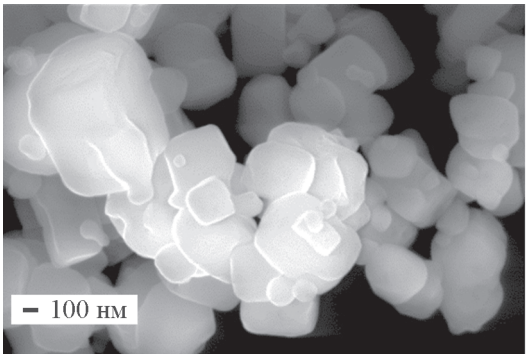

Рис. 2. Электронная микрофотография порошка кубического MnHCF.

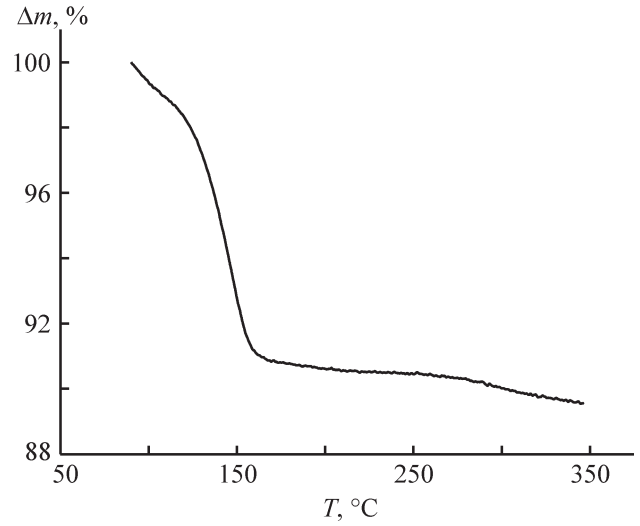

Рис. 3. Зависимость потери массы порошка MnHCF от температуры при скорости нагрева 2 град·мин$^{-1}$.

наблюдается падение массы в интервале температур 90–110°C, связанное с потерей кристаллизационной воды, а наибольшее падение массы наблюдается в области температур 110–160°C, связанное с потерей кристаллизационной воды цеолитного типа. В целом потеря массы составляет ~11.5%, что соответствует потере около двух молекул воды на одну молекулу вещества. Полученный результат согласуется с данными о потере воды из гексацианоферрата марганца, полученного близким способом синтеза [8].

На основе полученного порошка MnHCF готовили активную массу для получения намазных электродов. Для этого использовали традиционное связующее поливинилиденфторид, обеспечивающее хорошие механические свойства электрода MnHCF/PVDF.

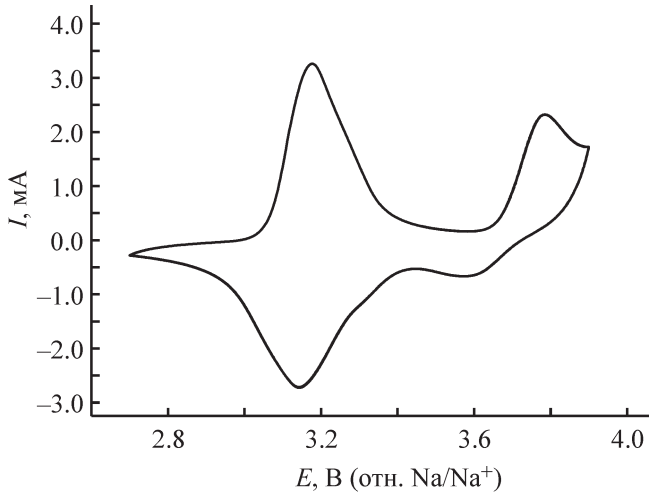

Рис. 4. Циклические вольтамперограммы электрода MnHCF/PVDF в 0.5 M $NaClO_4$ в пропиленкарбонате, ν = 2 мВ·с$^{-1}$.

На циклических вольтамперограммах электродов MnHCF/PVDF (рис. 4) наблюдались две пары катодных и анодных пиков, которые относятся к последовательно протекающим процессам электрохимической интеркаляции натрия при перезарядке ионов марганца и железа в структуре гексацианоферрата марганца. Первая пара редокс-пиков при формальном потенциале около 3.15 В отнесена к изменению степени окисления внутрисферных ионов железа $[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$, а вторая пара пиков при более положительных потенциалах относится к изменению степени окисления ионов марганца $Mn^{3+/2+}$ [4, 8].

Первая пара редокс-пиков Fe^{3+}/Fe^{2+} при потенциалах около 3.15 В более четко выражена и достаточно симметрична, в то время как редокс-пики для перехода Mn^{3+}/Mn^{2+} менее выражены и наблюдается разность значений потенциалов катодного и анодного пиков около 200 мВ. Эти результаты свидетельствуют о более быстрой кинетике редокс-перехода Fe^{3+}/Fe^{2+}, сопровождаемого процессом интеркаляции ионов натрия, чем для редокс-перехода Mn^{3+}/Mn^{2+}. Разная площадь под пиками токов для первого и второго редокс-переходов при выбранной скорости развертки потенциала свидетельствует о неполном использовании редокс-емкости в области перезарядки ионов марганца в структуре гексацианоферрата марганца, которое может быть обусловлено как медленной кинетикой редокс-процесса Mn^{3+}/Mn^{2+}, так и большим внутренним омическим сопротивлением электрода.

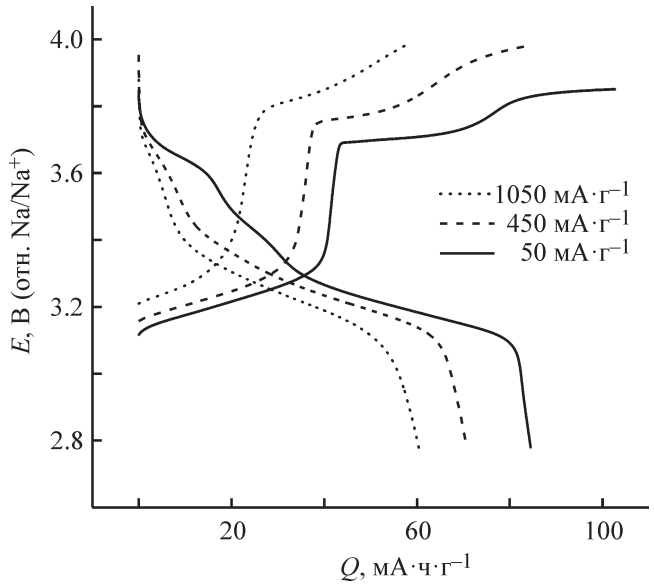

Рис. 5. Кривые гальваностатического заряда–разряда электродов MnHCF/PVDF в 0.5 M $NaClO_4$ в пропиленкарбонате, значения токов заряда–разряда указаны в легенде.

Исследование электродов MnHCF/PVDF методом гальваностатических зарядно-разрядных кривых проводили при различных токах заряда–разряда (рис. 5). На всех разрядных кривых при наиболее низких токах разряда присутствуют два плато: при потенциале около 3.65 В (отн. Na/Na^+) и потенциале около 3.25 В (отн. Na/Na^+). Это соответствует двустадийному процессу перезарядки ионов железа и марганца, сопровождающемуся интеркаляцией ионов натрия в структуру гексацианоферрата марганца.

При токе разряда 50 мА·г$^{-1}$ значение удельной емкости электрода MnHCF/PVDF в пересчете на активный материал составляет 85 мА·ч·г$^{-1}$, что меньше величин емкости, найденных для гексацианоферратов марганца с моноклинной структурой в близких по составу электродных материалах в работах [13, 14]. Это связано как с используемыми нами более высокими плотностями тока, так и с неполным протеканием электродного процесса в области второго редокс-перехода Mn^{3+}/Mn^{2+} для исследуемой кубической структуры гексацианоферрата марганца.

С ростом токов заряда–разряда происходит сокращение участков плато потенциала, что говорит о сокращении величины удельной емкости электродного материала. Наблюдаемое уменьшение удельной емкости материала связано с кинетическими причинами, неполным зарядом и соответственно разрядом при повышенных плотностях тока. Основное сокращение емкости связано с редокс-процессом перезарядки ионов марганца, для которого наблюдается практически полное исчезновение плато разряда. Такой ход зависимостей связан с затрудненным восстановлением ионов Mn^{3+} при больших скоростях заряда–разряда вследствие проявления эффекта Яна–Телллера [15].

Емкость электрода при плотности тока 90 мА·г$^{-1}$ немного снижается в течение первых последовательных зарядно-разрядных циклов, а затем практически не изменяется с ростом числа циклов заряда–разряда (рис. 6). После 30 циклов заряда–разряда удельная емкость электродов снизилась с 80 до 75 мА·ч·г$^{-1}$, что составляет около 6% от начальной емкости. Полученные результаты показали, что изученный состав электродного материала имеет достаточно высокую стабильность емкости при длительном зарядно-разрядном циклировании.

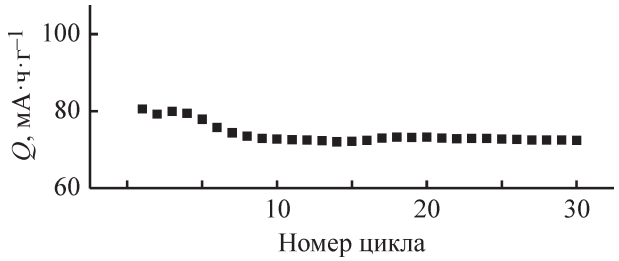

Рис. 6. Зависимость удельной емкости электрода MnHCF/PVDF от числа циклов заряда–разряда, I = 90 мА·г$^{-1}$.

Выводы

Установлены условия гидротермального синтеза гексацианоферрата марганца состава $Na_2MnFe(CN)_6 \cdot nH_2O$ с кубической структурой. Полученные величины удельной емкости материала и их высокая стабильность позволяют рассматривать электродный материал на основе гексацианоферрата марганца как перспективный для дальнейшей разработки и применения в составе натрий-ионных аккумуляторов.

Благодарности

Исследования методом сканирующей электронной микроскопии проведены с использованием оборудования РЦ «Нанотехнологии» Научного парка СПбГУ. Исследования методом порошковой рентгеновской дифракции проведены с использованием оборудования РЦ «Рентгенодифракционные методы исследования» Научного парка СПбГУ. Термографические исследования выполнены в РЦ «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования» Научного парка СПбГУ.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Санкт-Петербургского государственного университета (грант № 26455158).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Каменский Михаил Александрович,
ORCID: https://orcid.org/0000-0002-7542-0902

Шкреба Екатерина Владимировна,
ORCID: https://orcid.org/0000-0002-1175-8007

Толстопятова Елена Геннадьевна, к.х.н., доцент,
ORCID: https://orcid.org/0000-0002-8098-776X

Кондратьев Вениамин Владимирович, д.х.н., проф., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-9640-3765

Список литературы

[1] *Tarascon J.-M., Armand M.* Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries // Nature. 2001. V. 414. P. 359–367. https://doi.org/10.1038/35104644

[2] *Deng J., Luo W. B., Chou S. L., Liu H. K., Dou S. X.* Sodium-ion batteries: From academic research to practical commercialization // Adv. Energy Mater. 2018. V. 8. ID 1701428. https://doi.org/10.1002/aenm.201701428

[3] *Eftekhari A., Kim D.-W.* Sodium-ion batteries: New opportunities beyond energy storage by lithium // J. Power Sources. 2018. V. 395. P. 336–348. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.05.089

[4] *Yabuuchi N., Kubota K., Dahbi M., Komaba S.* Research development on sodium-ion batteries // Chem. Rev. 2014. V. 114. P. 11636–11682. https://doi.org/10.1021/cr500192f

[5] *Lu Y., Wang L., Cheng J., Goodenough J. B.* Prussian blue: A new framework of electrode materials for sodium batteries // Chem. Commun. 2012. V. 48. P. 6544–6546. https://doi.org/10.1039/C2CC31777J

[6] *Fernández-Ropero A. J., Piernas-Muñoz M. J., Castillo-Martínez E., Rojo T., Casas-Cabanas M.* Electrochemical characterization of $NaFe_2(CN)_6$ Prussian blue as positive electrode for aqueous sodium-ion batteries // Electrochim. Acta. 2016. V. 210. P. 352–357. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.05.176

[7] *Chen J., Wei L., Mahmood A., Pei Z., Zhou Z., Chen X., Chen Y.* Prussian blue, its analogues and their derived materials for electrochemical energy storage and conversion // Energy Storage Mater. 2020. V. 25. P. 585–612. https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.09.024

[8] *Song J., Wang L., Lu Y., Liu J., Guo B., Xiao P., Lee J. J., Yang X.-Q., Henkelman G., Goodenough J. B.* Removal of interstitial H_2O in hexacyanometallates for a superior cathode of a sodium-ion battery // J. Am. Chem. Soc. 2015. V. 137. P. 2658–2664. https://doi.org/10.1021/ja512383b

[9] *Тананаев И. В., Сейфер Г. Б., Харитонов Ю. Я., Кузнецов В. Г., Корольков А. П.* // Химия ферроцианидов. М.: Наука, 1971. С. 78–80.

[10] *Bie X., Kubota K., Hosaka T., Chihara K., Komaba S.* A novel K-ion battery: Hexacyanoferrate(II)/graphite cell // J. Mater. Chem. A. 2017. V. 5. P. 4325–4330. https://doi.org/10.1039/C7TA00220C

[11] *Shen Z., Guo S., Liu C., Sun Y., Chen Z., Tu J., Liu S., Cheng J., Xie J., Cao G., Zhao X.* Na-rich Prussian white cathodes for long-life sodium-ion batteries // ACS Sustainable Chem. Eng. 2018. V. 6. P. 16121–16129. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b02758

[12] *Zhang X., He P., Zhang X., Li C., Liu H., Wang S., Dong F.* Manganese hexacyanoferrate/multi-walled carbon nanotubes nanocomposite: Facile synthesis, characterization and application to high performance supercapacitors // Electrochim. Acta. 2018. V. 276. P. 92–101. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.04.129

[13] *Moritomo Y., Urase S., Shibata T.* Enhanced battery performance in manganese hexacyanoferrate by partial substitution // Electrochim. Acta. 2016. V. 210. P. 963–969. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.05.205

[14] *Sottmann J., Bernal F. L. M., Yusenko K. V., Herrmann M., Emerich H., Wragg D. S., Margadonna S.* In operando synchrotron XRD/XAS investigation of sodium insertion into the Prussian blue analogue cathode material $Na_{1.32}Mn[Fe(CN)_6]_{0.83}\cdot zH_2O$ // Electrochim. Acta. 2016. V. 200. P. 305–313. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.03.131

[15] *Moritomo Y., Wakaume K., Takachi M., Zhu X. H., Kamioka H.* Li^+ intercalation of manganese hexacyanoferrate as investigated by in situ valence-differential absorption spectroscopy // J. Phys. Soc. Jpn. 2013. V. 82. ID 094710. https://doi.org/10.7566/JPSJ.82.094710