

Научная статья

УДК 621.355.9

Вестник МГТУ «Станкин». 2024. № 3 (70). С. 83–92.

Vestnik MSUT “Stankin”. 2024. No. 3 (70). P. 83–92.

И. Сидоров^{1,2}, В.В. Жилинский¹, И.В. Рязанов², Е.М. Проскурина³✉¹ УО «Белорусский государственный технологический университет»;² ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению»; ³ ФГБОУ ВО «МГТУ «СТАНКИН»

✉ Автор для корреспонденции

КАТОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ НАКОПИТЕЛЕЙ ЭНЕРГИИ НА ОСНОВЕ ФЕРРОЦИАНИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Аннотация

В настоящей работе апробирован усовершенствованный жидкостный метод синтеза ферроцианидов Fe, Co, Mn и Ni со структурой берлинской лазури и субмикронными размерами. Анализ полученных ферроцианидов осуществляли методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием микроскопа высокого разрешения Zeiss (Германия) с нанесением Au–Pd слоя; методом рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE (Германия) в CuK_α -излучении; методом инфракрасной Фурье-спектроскопии (ИК-Фурье) с использованием спектрометра Spectrum Two (Perkin Elmer, США) и приставки нарушенного полного внутреннего отражения с алмазным кристаллом (НПВО).

Исследованы электрохимические свойства этих соединений в катодах натрий-ионных батарей. Наибольшей удельной емкостью в 136 мАч/г обладал образец $\text{Na}_2\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Наименьшей удельной емкостью в 103 мАч/г обладал образец $\text{Na}_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Ключевые слова: аналоги берлинской лазури, ферроцианиды, синтез, структура, натрий-ионный аккумулятор.

Для цитирования: Сидоров И., Жилинский В.В., Рязанов И.В., Проскурина Е.М. Катодные материалы для накопителей энергии на основе ферроцианидов переходных металлов // Вестник МГТУ «Станкин». – 2024. – № 3 (70). – С. 83–92.

I. Sidorov^{1,2}, V.V. Zhyllinski¹, I.V. Ryazanov², E.M. Proskurina³✉¹ Belarusian State Technological University; ² National Academy of Sciences of Belarus for Materials Science;³ MSUT “STANKIN”

✉ Corresponding author

CATHODE MATERIALS FOR ENERGY STORAGES BASED ON TRANSITION METAL FERROCYANIDES

Abstract

In this article, we tested an improved liquid-based method for the synthesis of ferrocyanides Fe, Co, Mn and Ni with a Prussian blue structure and submicron sizes. The analysis of the obtained ferrocyanides was carried out by scanning electron microscopy (SEM) using a high-resolution Zeiss microscope (Germany) with an Au-Pd layer; by X-ray phase analysis (XRD) on a Bruker D8 ADVANCE diffractometer (Germany) in CuK_α

radiation; by infrared Fourier spectrometry (IR Fourier) using a Spectrum spectrometer Two (Perkin Elmer, USA) and the prefixes of the disturbed total internal reflection with a diamond crystal (NPVO).

The electrochemical properties of these compounds in the cathodes of sodium-ion batteries were studied. The sample $\text{Na}_2\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ had the highest specific capacity of 136 mAh/g. The sample $\text{Na}_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ had the lowest specific capacity of 103 mAh/g.

Keywords: prussian blue analogues, ferrocyanides, synthesis, structure, sodium-ion battery.

For citation: Sidorov I., Zhyllinski V.V., Ryazanov I.V., Proskurina E.M. Cathode materials for energy storages based on transition metal ferrocyanides. *Vestnik MSUT "Stankin"*. 2024. No 3 (70). P. 83–92. (In Russian)

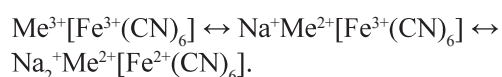
Введение

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) характеризуются высокой удельной энергией, что обуславливает их широкое применение в качестве источника электропитания портативного электронного оборудования, электромобилей и солнечных электростанций [1]. Постоянное нарастание потребности в литий-ионных аккумуляторах малых и средних габаритов сталкивается с проблемой дороговизны литиевого сырья, ограниченности его мировых запасов и неоднородного распределения литийсодержащих природных ископаемых по странам. Расчёты аналитиков показывают, что при текущем потреблении лития его запасов хватит не более чем на 110 лет. В то же время запасов натрия будет достаточно более чем на 860 лет. Среди существующих альтернатив ЛИА [2–5] наибольшими перспективами обладают натрий-ионные аккумуляторы (НИА), которые привлекли внимание исследователей [2–5], в первую очередь, из-за доступности больших рудных запасов натриевых солей и высокой удельной энергии НИА.

Подходящие для НИА катодные материалы должны обеспечивать быстрый транспорт ионов Na^+ , а также сохранять структурную стабильность и противостоять структурным искажениям/изменениям объема в процессе интеркаляции-деинтеркаляции ионов Na^+ [6–9]. Катодные материалы для НИА в основном представлены слоистыми структурами, полианионными и полимерными композитами, а также слоистыми фосфатами с общей формулой NaMPO_4 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$) [9].

Одним из перспективных типов катодных материалов для Na-ионного аккумулятора являются ферроцианиды переходных металлов, являющихся аналогами берлинской лазури (АБЛ) [1, 7–9]. Накопление и отдача электрической энергии в таких материалах происходит за счёт окисления-восстановления переходных металлов (Me) и сопряжённого с этим процессом

внедрения/ высвобождения ионов щелочного металла



Каркасная двойная перовскитная структура данных ферроцианидов обеспечивает высокую скорость диффузии ионов щелочных металлов.

Исследователи работы [7] получили жидкофазным методом кубический $\text{NaFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, индексированный в пространственную группу $Fm\bar{3}m$, аналогичную $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, но с большим параметром решетки. Электрод продемонстрировал емкость первого цикла 119,4 мАч/г при нормированном токе разряда 0,05С. При многократном циклировании материал показывает отличную стабильность с реверсивной емкостью 118,2 и 96,8 мАч/г при нормированных токах разряда 0,1 и 1С соответственно. Дифрактометрический анализ *in situ* продемонстрировал однокубический фазный процесс во время заряда-разряда $\text{NaFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ электрода. К сожалению, высокая скорость образования кристаллитов в процессе синтеза по сравнению со скоростью их роста не позволила получить крупноразмерного осадка, что отразилось на стабильности разрядной кривой.

В работах [8–9] сообщается о синтезе $\text{NaFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ с использованием дегидратированных $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ и $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ с помощью легкого измельчения в шаровой мельнице. Низкое содержание воды в полученном $\text{NaFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ обеспечивает его стабильность при циклировании. Однако этот материал не может быть применен в НИА с анодами с дефицитом по ионам натрия.

С другой стороны, богатый Na^+ $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ также демонстрирует электрохимическую активность [10]. В формуле молекулы $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ четыре иона Na^+ , однако только один ион Na^+ может обратимо интеркалироваться-деинтеркалироваться, что соответствует Red-Ox процессу $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Максимальная емкость

$\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ составляет 88,2 мАч/г, однако из-за низкой электронной проводимости ее можно использовать только путем добавления большего количества проводящей добавки. J.F. Qian и др. сообщили, что нанокompозит $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{C}$ (содержание углерода 40 мас.%) обеспечивал обратимую емкость 83 мАч/г при токах заряда-разряда 1С [11].

Цель данной работы состоит в разработке и совершенствовании методов синтеза ферроцианидов Fe, Co, Mn и Ni со структурой берлинской лазури как перспективных катодных материалов для натрий-ионных аккумуляторов и исследовании их емкостных и ресурсных характеристик при зарядно-разрядном цикловании в 1 М растворе NaPF_6 в смеси этиленкарбоната и диметилкарбоната.

Экспериментальная часть

В работе предложен одностадийный синтез соединений со структурой берлинской лазури. К водно-

му раствору жёлтой кровяной соли ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) непрерывно добавлялся через дозирующее устройство (титратор) раствор комплексной соли соответствующего переходного металла ($[\text{MY}^{n-4}]$, где $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Mn}$; Y – хелатирующий агент (Трилон Б). Синтез проводили при 80 °С и постоянном перемешивании в течение 2 часов. Выпавший в ходе реакции осадок промывали дистиллированной водой, разделяли с помощью центрифугирования (KAIDA KH19A, Китай) и высушивали в вакуумной камере (DZF-6020, Китай) при 180 °С в течение 24 часов.

Молярная концентрация гексацианоферрата калия (II) и комплексной соли переходного металла составляли 0,1 моль/л, объёмы сливаемых растворов – 200 мл. В качестве солей переходных металлов использовали $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, MnSO_4 и $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Масса хелатирующего агента вычислялась таким путем, чтобы мольное соотношение «ион : комплексообразователь» было равно 1:1.

Реакции синтеза могут быть описаны как:



Известно, что размер кристаллитов продуктов реакции зависит от начальных концентраций исходных веществ. Для того чтобы понизить активность ионов переходных металлов, было предложено в реакционную среду добавлять хелатирующий агент – Трилон Б (динатриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА)). Этот лиганд образует прочные хелатные соединения с катионами переходных металлов, снижая их активность в растворе.

В табл. 1 приведены значения констант устойчивости комплексов ионов переходных металлов с Трилоном Б. Высокое значение констант устойчивости трилонатных комплексов с ионами переходных металлов соответствует условиям получения относительно крупных кристаллов при синтезе.

Известно, что увеличение размеров кристаллитов отрицательно сказывается на электропроводности катодного материала из-за уменьшения общей площади электрода. Увеличение размеров также

приводит к снижению скорости взаимодействия катодного материала с электролитом. В результате деградация катодного материала при многократном циклировании аккумулятора замедляется.

Таблица 1

Значение констант устойчивости комплексов Трилона Б с ионами переходных металлов при стандартных условиях

Ион	$\lg K(\text{MY}^{n-4})$
Ni^{2+}	18,4
Fe^{2+}	14,3
Co^{2+}	16,4
Mn^{2+}	13,89

Методика изготовления электродов и проведения электрохимических исследований. Методика изготовления электродов заключалась в нанесении активной массы электропроводящей добавки (углеродная сажа SuperP, Китай) вместе со связующим: 10 мас.% поливинилиденфторид в N-метилпирролидоне, в соотношении 70:15:15 на лицевую сторону алюминиевой подложки (толщина 0,2 мм, плотность нанесения 10 мг/см²). Сушка изготовленного электрода производилась в вакуумном сушильном шкафу (DZF-6020, Китай) при температуре 120 °С в течение 24 часов. После сушки активная рабочая масса подвергалась запрессовке на гидравлическом прессе (TMAX-RT-600D, Китай) при удельном давлении 3 т/см². Готовые к дальнейшим исследованиям электроды взвешивались на аналитических весах (Radwag) с точностью до 0,0001 г.

Электрохимические измерения проводили в 1М растворе NaPF₆ в смеси этиленкарбоната (ЭК) и диметилкарбоната (ДМК) в трехэлектродной ячейке. На первом зарядном цикле ионы калия деинтеркалировались из катодных материалов, взаимодействовали с гексафторфосфат-ионом по реакции ионного обмена (5), при этом гексафторфосфат калия ввиду низкой растворимости выпадал в осадок и не участвовал в дальнейших электрохимических реакциях.



В качестве электрода сравнения использовался натриевый электрод в 1М NaPF₆ в ЭК, ДМК, в качестве противоиэлектрода – натрий, напесованный на перфорированный титановый диск толщиной 200 мкм.

Электрохимические исследования системы Na | 1М NaPF₆ в смеси ЭК и ДМК | Na₂Me[Fe(CN)₆] производились с помощью потенциостата-гальваностата Р-45Х (Россия). Емкость системы Na | 1М NaPF₆ в смеси ЭК и ДМК | Na₂Me[Fe(CN)₆] оценивали посредством гальваностатического зарядно-разрядного циклирования (от 1 до 200 циклов) при заряде и разряде удельным током 20 мА/г в пересчете на массу ферроцианида в диапазоне потенциалов от +2,0 до +4,3 В (отн. Na э.с.). Для получения достоверных результатов измерения проводили на 5-ти однотипных электрохимических системах.

Методика исследования морфологии и состава катодного материала. Анализ морфологической структуры осуществляли методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием

микроскопа высокого разрешения Zeiss (Германия) с нанесением Au–Pd слоя.

Наличие кристаллических фаз в K₂Me[Fe(CN)₆] фиксировали посредством рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE (Германия) в CuK_α-излучении.

Образцы K₂Me[Fe(CN)₆] исследовали методом инфракрасной Фурье-спектрометрии (ИК-Фурье) с использованием спектрометра Spectrum Two (Perkin Elmer, США) и приставки нарушенного полного внутреннего отражения с алмазным кристаллом (НПВО).

Элементный состав определяли путем энергодисперсионной рентгеновской спектрометрии (ЭДРС).

Результаты и обсуждение

Из рис. 1–4 видно, что на субмикронном уровне все синтезированные порошки представляют собой частицы размером от 0,1 до 0,5 микрон, агломерированные в более крупные образования. Исследования методом РЭМ также показали, что использование Трилона Б как комплексообразователя позволяет получить крупные кристаллы с огранкой.

Элементный анализ (рис. 5) показал, что составом, наиболее близким к предполагаемой формуле K₂Me[Fe(CN)₆], обладает образец K₂Mn[Fe(CN)₆]. Для образцов K₂Fe[Fe(CN)₆], K₂Co[Fe(CN)₆] и K₂Ni[Fe(CN)₆] наблюдается заметный избыток азота относительно углерода, что в случае K₂Co[Fe(CN)₆] и K₂Ni[Fe(CN)₆] может свидетельствовать об остаточном содержании нитратов, а в случае K₂Fe[Fe(CN)₆] – солей аммония. Для образцов K₂Fe[Fe(CN)₆] и K₂Mn[Fe(CN)₆] наблюдается небольшое содержание серы, находящейся, вероятно, в составе сульфатов. Для всех образцов зафиксировано содержание более 10 ат.% кислорода, который может относиться как к нитратам и сульфатам, так и к воде.

На дифрактограммах индексы Миллера приведены для случая кубической решетки (пространственная группа *Fm-3m*), на диаграмме элементного состава содержание С и N поделено на 6 для удобства сравнения.

Рентгеновские дифрактограммы (рис. 6) образцов K₂Fe[Fe(CN)₆], K₂Co[Fe(CN)₆] и K₂Ni[Fe(CN)₆] демонстрируют рефлексы, характерные для АБЛ с кубической решеткой (пространственная группа *Fm-3m*) [2], для образца K₂Mn[Fe(CN)₆] наблюдается расщепление рефлекса в районе 25°, что характерно для АБЛ с моноклинной решеткой (пространствен-

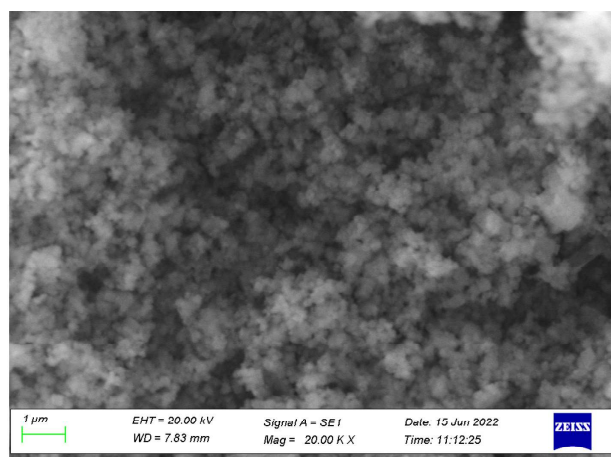


Рис. 1. РЭМ-снимок синтезированного гексацианоферрата $K_2Ni[Fe(CN)_6]$

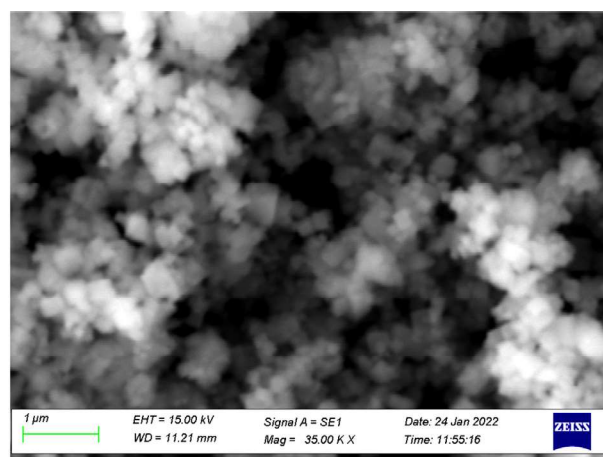


Рис. 2. РЭМ-снимок синтезированного гексацианоферрата $K_2Fe[Fe(CN)_6]$

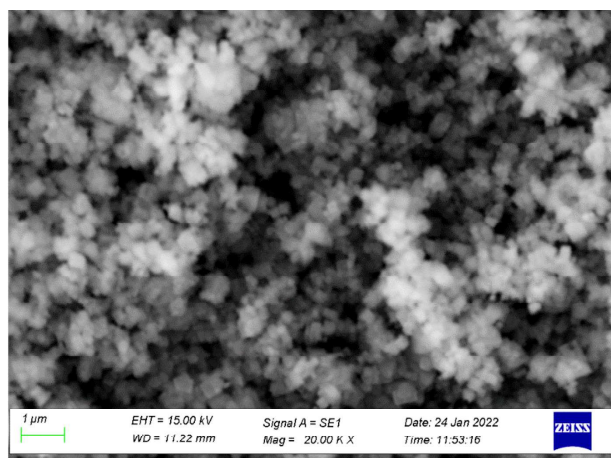


Рис. 3. РЭМ-снимок синтезированного гексацианоферрата $K_2Co[Fe(CN)_6]$

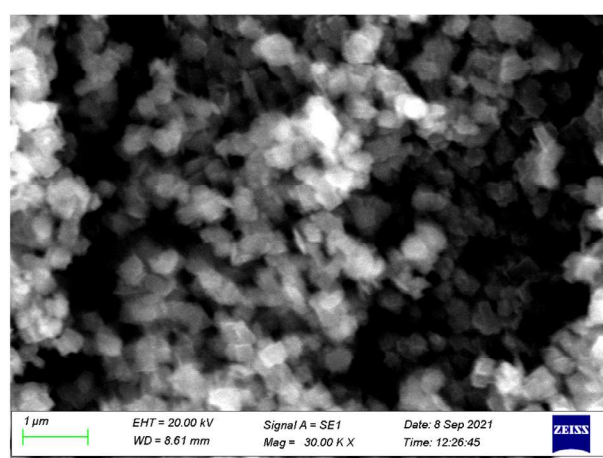


Рис. 4. РЭМ-снимок синтезированного гексацианоферрата $K_2Mn[Fe(CN)_6]$

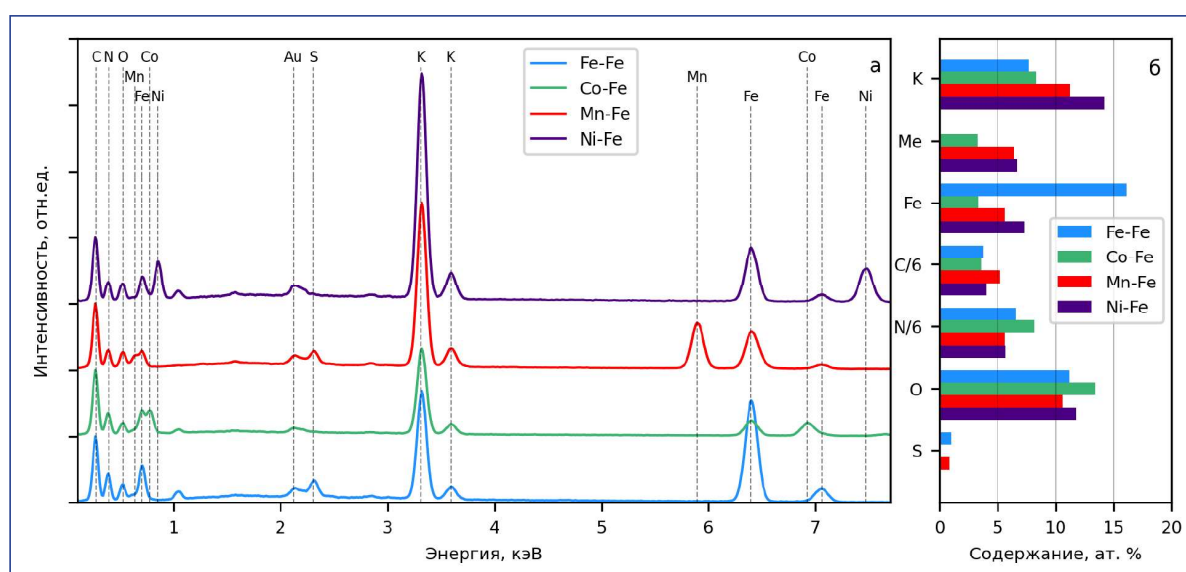


Рис. 5. ЭДРС-спектры синтезированных образцов $K_2Mn[Fe(CN)_6]$ (Mn-Fe), $K_2Fe[Fe(CN)_6]$ (Fe-Fe), $K_2Co[Fe(CN)_6]$ (Co-Fe) и $K_2Ni[Fe(CN)_6]$ (Ni-Fe)

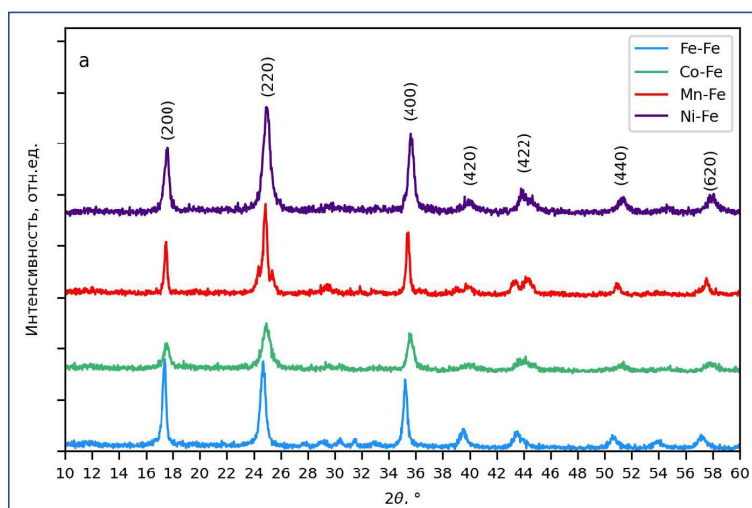


Рис. 6. Рентгеновские дифрактограммы синтезированных образцов $K_2Mn[Fe(CN)_6]$ (Mn-Fe), $K_2Fe[Fe(CN)_6]$ (Fe-Fe), $K_2Co[Fe(CN)_6]$ (Co-Fe) и $K_2Ni[Fe(CN)_6]$ (Ni-Fe)

ная группа $P2_1/c$ [2]. Малая полуширина рефлексов подтверждает вывод о структурном совершенстве кристаллитов синтезированных веществ.

На рис. 7 представлены ИК НПВО спектры полученных образцов до и после сушки в вакууме при температуре $180^\circ C$. В ИК-Фурье спектрах синтезированных образцов наиболее интенсивная полоса поглощения наблюдалась в области $2000\text{--}2200\text{ см}^{-1}$. Эта полоса относится к валентным колебаниям $C\equiv N$. Положение данной полосы колебаний зависит от химического окружения данной группы [3]. Для всех образцов наблюдается смещение максимума полосы поглощения $C\equiv N$ в область

меньших волновых чисел относительно значений, характерных для колебаний $C\equiv N$ в окружении Me^{2+} и Fe^{2+} , что может свидетельствовать о частичном гидролизе катиона переходного металла ($MeOH$)⁺ и Fe^{2+} . Плечо в области $2030\text{--}2040\text{ см}^{-1}$ может относиться к непрореагировавшей кровяной соли. ИК-Фурье спектроскопия подтверждает и наличие в составе образцов $K_2Co[Fe(CN)_6]$ и $K_2Ni[Fe(CN)_6]$ нитратов, в составе образца $K_2Fe[Fe(CN)_6]$ — катионов аммония, а в составе образцов $K_2Fe[Fe(CN)_6]$ и $K_2Mn[Fe(CN)_6]$ — сульфатов. В спектральном диапазоне $2800\text{--}3800\text{ см}^{-1}$ для всех образцов наблюдаются широкие полосы поглощения, отвечающие

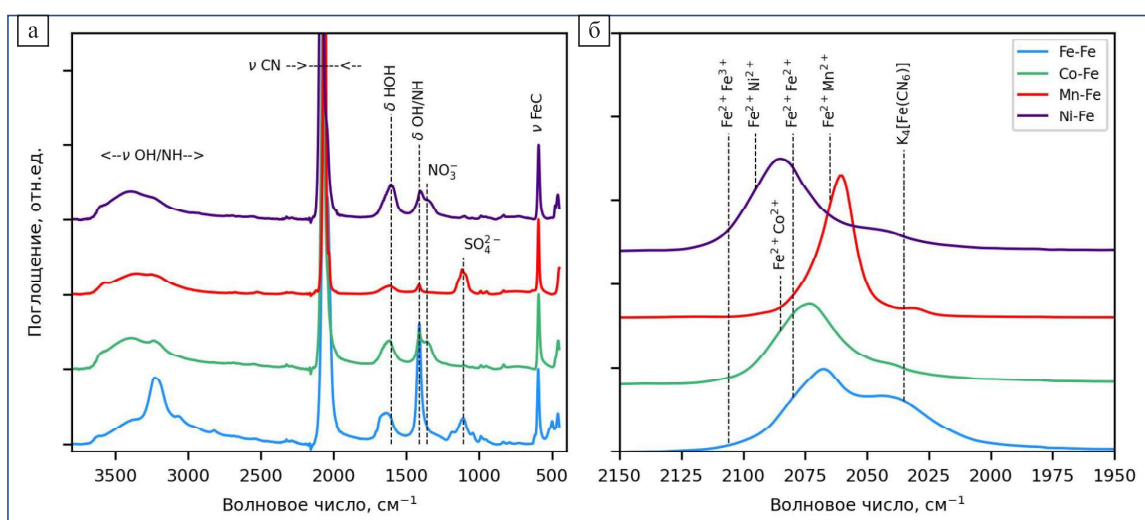


Рис. 7. ИК Фурье спектры НПВО образцов $K_2Mn[Fe(CN)_6]$ (Mn-Fe), $K_2Fe[Fe(CN)_6]$ (Fe-Fe), $K_2Co[Fe(CN)_6]$ (Co-Fe) и $K_2Ni[Fe(CN)_6]$ (Ni-Fe): а — полный диапазон; б — увеличенная область валентных колебаний CN (спектры смещены по вертикали для удобства анализа)

валентным колебаниям ОН, а в районе 1600 см^{-1} – деформационным колебаниям воды. Наименьшую интенсивность данные пики имеют для образца $\text{K}_2\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Из рис. 8 видно, что после сушки для всех образцов, кроме $\text{K}_2\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, наблюдается заметное снижение интенсивности пиков в области, относящейся как к сорбированной воде, так и к -ОН-группам, связанным с катионами металлов.

Начальная удельная ёмкость синтезированных гексацианоферратов $\text{Na}_2\text{Me}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ после замены иона калия на ион натрия при первом цикле заряда-разряда по реакции (5) в составе положительного электрода в 1 М растворе NaPF_6 в смеси этиленкарбоната и диметилкарбоната при гальваностатическом циклировании составила от 134 до $104\text{ мА}\cdot\text{ч}/\text{г}$ (рис. 9), а снижение их удельной ёмкости после 300 циклов заряда-разряда – от 7 до 11 %. Образец $\text{Na}_2\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ на рис. 9 не представлен из-за низкой эффективности его заряда–

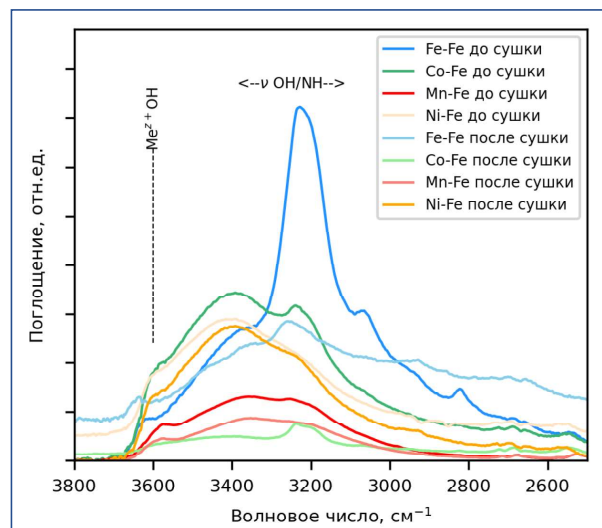


Рис. 8. ИК Фурье спектры НПВО синтезированных образцов $\text{K}_2\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (Mn-Fe), $\text{K}_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (Fe-Fe), $\text{K}_2\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (Co-Fe) и $\text{K}_2\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (Ni-Fe) до и после сушки в вакууме при температуре $180\text{ }^\circ\text{C}$

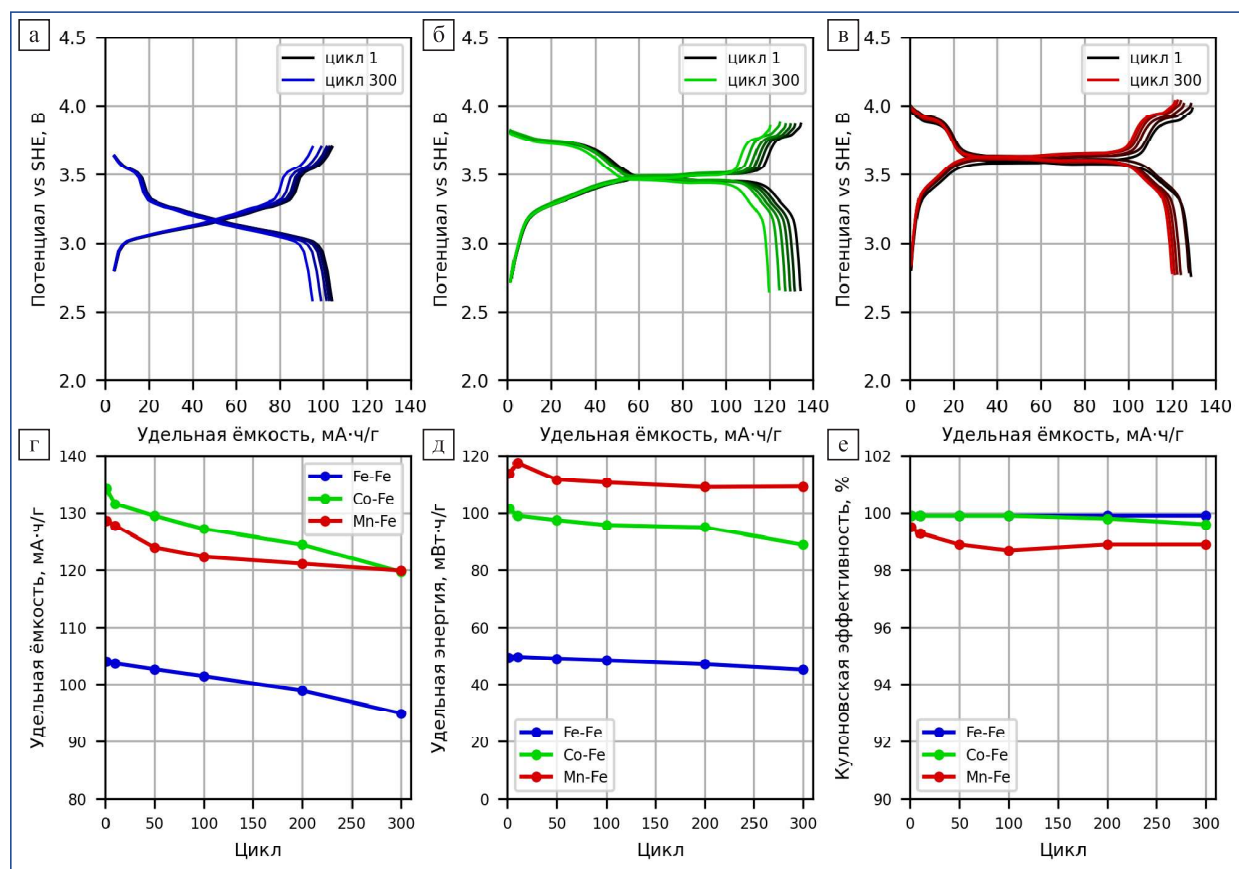


Рис. 9. Результаты гальваностатического циклирования плотностью тока $20\text{ мА}/\text{г}$ катодов из синтезированных ферроцианидов $\text{Na}_2\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (Co-Fe), $\text{Na}_2\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (Mn-Fe), $\text{Na}_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (Fe-Fe) в 1 М растворе NaPF_6 в смеси этиленкарбоната и диметилкарбоната:

а–в – кривые гальваностатической заряда и разряда, г – изменение удельной ёмкости с циклированием, д – изменение удельной накапливаемой энергии с циклированием, е – изменение кулоновской эффективности с циклированием

разряда вследствие высокого потенциала, который находится на границе электрохимической стабильности электролита.

Наибольшей удельной емкостью в 136 мАч/г обладал образец $\text{Na}_2\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, а после 200 циклов гальваностатического циклирования плотностью тока 20 мА/г она составила 119 мАч/г, что соответствует снижению на 12,5 %. На разрядной кривой отмечается наличие двух площадок, соответствующих Red-Ox процессам $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ при потенциале +3,4...+3,5 В (отн. На э.с.) и $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ при потенциале +3,7...+3,8 В (отн. На э.с.).

Наименьшей удельной емкостью в 103 мАч/г обладал образец $\text{Na}_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. После 200 циклов гальваностатического циклирования плотностью тока 20 мА/г его удельная емкость составила 93 мАч/г, что соответствует снижению на 9,7 %. На разрядной кривой отмечается наличие двух площадок, соответствующих Red-Ox процессам низкоспинового Fe^{LS} (Fe связан с С в $-\text{CN}$) $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ при потенциале +2,8...+2,9 В (отн. На э.с.) и высокоспинового Fe^{HS} (Fe связан с N в $-\text{CN}$) $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ при потенциале +3,4...+3,5 В (отн. На э.с.).

Образец $\text{Na}_2\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ обладал начальной удельной емкостью в 135 мАч/г. Следует отметить, что образец $\text{Na}_2\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, в отличие от двух других, характеризовался замедлением процесса деградации с циклированием. Так, за 200 циклов его удельная емкость уменьшилась лишь на 2 % относительно начальной удельной ёмкости (17 мАч/г). На разрядной кривой отмечается наличие двух площадок, соответствующих Red-Ox процессам $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ при потенциале +3,4...+3,5 В (отн. На э.с.) и $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$ при потенциале +3,9...+4,0 В (отн. На э.с.).

Заключение

В представленной работе были синтезированы по предложенному электрохимическому способу аналоги берлинской лазури $\text{Na}_2\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Na}_2\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Na}_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Na}_2\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ из полученных химическим способом $\text{K}_2\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_2\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_2\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, соответственно.

Установлено, что добавка при синтезе $\text{K}_2\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_2\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_2\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ в реакционную среду хелатирующего агента (Трилона Б) позволила получить относительно большие кристаллиты ферроцианидов с высоким структурным совершенством.

Наибольшей удельной емкостью в 136 мАч/г обладал образец $\text{Na}_2\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, а после 200 циклов

гальваностатического циклирования плотностью тока 20 мА/г она снизилась на 17 мАч/г, что соответствует снижению на 12,5 %.

Образец $\text{Na}_2\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ показал наилучшие ресурсные характеристики в 1 М растворе NaPF_6 в смеси этиленкарбоната и диметилкарбоната: начальная удельная емкость составила 135 мАч/г, после 300 циклов заряда-разряда удельная ёмкость составила 118 мАч/г. При этом наблюдалось заметное снижение скорости деградации после 100 циклов заряда-разряда.

Синтезированный $\text{Na}_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ продемонстрировал наименьшие удельные характеристики в 1 М растворе NaPF_6 в смеси этиленкарбоната и диметилкарбоната: начальная удельная емкость составила 103 мАч/г, наблюдалось ее значительное снижение.

Таким образом, проведенные электрохимические исследования показали, что синтезированные аналоги берлинской лазури $\text{Na}_2\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Na}_2\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Na}_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ могут рассматриваться как перспективные катодные материалы натрий-ионных аккумуляторов.

Библиографический список

1. Liu Y., Qiao Y., Zhang W., Li Z., Ji X., Miao L., Yuan L., Hu L., Huang Y. Sodium storage in Na-rich $\text{Na}_x\text{FeFe}(\text{CN})_6$ nanocubes // *Nano Energy* 12 (2015) 386–393.
2. Kjeldgaard S., Dugulan L., Mamakhel A., Wage-maker M., Bontien A. Strategies for synthesis of Prussian blue analogues // *R. Soc. Open Sci.* 8 (2021) 307–319.
3. Lejeune J., Brubach J., Roy P., Bleuzen A. Application of the infrared spectroscopy to the structural study of Prussian blue analogues // *Comptes Rendus Chimie* 17(6) (2014) 534–540.
4. Hasa I., Mariyappan S., Saurel D., Adelhelm P., Kuposov A.Y., Masquillier Ch., Croguennec L., Casas-Cabanas M. Challenges of today for Na-based batteries of the future: from materials to cell metrics // *J. Power Sour.* 482 (2021) 228–245.
5. Palomares V., Serras P., Villaluenga I., Hueso K.B., Gonzalez J.C., Rojo T. Na-ion batteries, recent advances and present challenges to become low cost energy storage systems // *Energy Environ. Sci.* 5 (3) (2012) 5884–5901.
6. Lee H.W., Wang R., Pasta M., Lee S.W., Liu N., Cui Y. Manganese hexacyanomanganate open framework as a high-capacity positive electrode material for sodium-ion batteries // *Nat. Commun.* 5 (2014) 5280–5286.
7. Yang D., Xu J., Liao X. Z., Wang H., He Y. S., Ma Z. F. Prussian blue without coordinated water as a superior

cathode for sodium-ion batteries // *Chem. Commun.* 51 (2015) 8181-8184.

8. Song J., Wang L., Lu Y., Liu J., Guo B., Xiao P., Lee J.J., Yang X.Q., Henkelman G., Goodenough J.B. Rhombohedral Prussian white as cathode for rechargeable sodium-ion batteries. *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 2548-2554.

9. Buchholz D., Moretti A., Kloepsch R., Nowak S., Siozios V., Winter M., Passerini S. Toward Na-ion Batteries-Synthesis and Characterization of a Novel High Capacity Na Ion Intercalation Material // *Chem. Mater.* 25 (2013) 142-148.

10. Jian Z.L., Han W. Z., Lu X., Yang H. X., Hu Y.S., Zhou J., Zhou Z.B., Li J.Q., Chen W., Chen D.F., Chen L.Q. Superior Electrochemical Performance and Storage Mechanism of Na₃V₂(PO₄)₃ Cathode for Room-Temperature Sodium-Ion Batteries // *Adv. Energy Mater.* 3 (2013) 156-160.

11. Qian J., Zhou M., Cao Y., Ai X., Yang H. Nanosized Na₄Fe(CN)₆/C Composite as a Low-Cost and High-Rate Cathode Material for Sodium-Ion Batteries // *Adv. Energy Mater.* 2 (2012) 5495-5498.

References

1. Liu Y., Qiao Y., Zhang W., Li Z., Ji X., Miao L., Yuan L., Hu L., Huang Y. Sodium storage in Na-rich Na_xFeFe(CN)₆ nanocubes. *Nano Energy* 12 (2015) 386-393.

2. Kjeldgaard S., Dugulan L., Mamakhel A., Wagemaker M., Bienten A. Strategies for synthesis of Prussian blue analogues. *R. Soc. Open Sci.* 8 (2021) 307-319.

3. Lejeune J., Brubach J., Roy P., Bleuzen A. Application of the infrared spectroscopy to the structural study of Prussian blue analogues. *Comptes Rendus Chimie* 17(6) (2014) 534-540.

4. Hasa I., Mariyappan S., Saurel D., Adelhelm P., Kopolosov A.Y., Masquillier Ch., Croguennec L., Casas-

Cabanas M. Challenges of today for Na-based batteries of the future: from materials to cell metrics. *J. Power Sour.* 482 (2021) 228-245.

5. Palomares V., Serras P., Villaluenga I., Hueso K.B., Gonzalez J.C., Rojo T. Na-ion batteries, recent advances and present challenges to become low cost energy storage systems. *Energy Environ. Sci.* 5 (3) (2012) 5884-5901.

6. Lee H.W., Wang R., Pasta M., Lee S.W., Liu N., Cui Y. Manganese hexacyanomanganate open framework as a high-capacity positive electrode material for sodium-ion batteries. *Nat. Commun.* 5 (2014) 5280-5286.

7. Yang D., Xu J., Liao X.Z., Wang H., He Y.S., Ma Z.F. Prussian blue without coordinated water as a superior cathode for sodium-ion batteries. *Chem. Commun.* 51 (2015) 8181-8184.

8. Song J., Wang L., Lu Y., Liu J., Guo B., Xiao P., Lee J. J., Yang X. Q., Henkelman G., Goodenough J.B. Rhombohedral Prussian white as cathode for rechargeable sodium-ion batteries. *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 2548-2554.

9. Buchholz D., Moretti A., Kloepsch R., Nowak S., Siozios V., Winter M., Passerini S. Toward Na-ion Batteries-Synthesis and Characterization of a Novel High Capacity Na Ion Intercalation Material. *Chem. Mater.* 25 (2013) 142-148.

10. Jian Z. L., Han W. Z., Lu X., Yang H. X., Hu Y. S., Zhou J., Zhou Z. B., Li J. Q., Chen W., Chen D. F., Chen L. Q. Superior Electrochemical Performance and Storage Mechanism of Na₃V₂(PO₄)₃ Cathode for Room-Temperature Sodium-Ion Batteries. *Adv. Energy Mater.* 3 (2013) 156-160.

11. Qian J., Zhou M., Cao Y., Ai X., Yang H. Nanosized Na₄Fe(CN)₆/C Composite as a Low-Cost and High-Rate Cathode Material for Sodium-Ion Batteries. *Adv. Energy Mater.* 2 (2012) 5495-5498.

Информация об авторах

Сидоров Илья – аспирант кафедры химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники, УО «Белорусский государственный технологический университет»; младший научный сотрудник лаборатории физико-химических технологий, ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению»
ilja.andrei.sidorov@gmail.com

Жилинский Валерий Викторович – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники, УО «Белорусский государственный технологический университет»
zhilinski@yandex.by

Рязанов Игорь Владимирович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории физико-химических технологий, ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению»
razanau@physics.by

Проскурина Елена Митрофановна – кандидат химических наук, доцент кафедры композиционных материалов, ФГБОУ ВО «МГТУ «СТАНКИН»
ruthenium444@mail.ru

Information about the authors

Sidorov Ilya – postgraduate student at the sub-department of “Chemistry, technology of electrochemical production and electronic materials”, Belarusian State Technological University; junior researcher at the Laboratory of physical and chemical technologies of the State scientific and practical center, National Academy of Sciences of Belarus for Materials Science
ilja.andrei.sidorov@gmail.com

Zhilinsky Valery Viktorovich – cand. Sc. of Chemistry, docent, associate professor at the sub-department of “Chemistry, technology of electrochemical production and electronics materials”, Belarusian State Technological University
zhilinski@yandex.by

Ryazanov Igor Vladimirovich – cand. Sc. of Chemistry, senior researcher at the Laboratory of physical and chemical technologies of the State scientific and practical center, National Academy of Sciences of Belarus for Materials Science,
razanau@physics.by

Proskurina Elena Mitrofanovna – cand. Sc. of Chemistry, docent, associate professor at the sub-department of “Composite Materials”, MSUT “STANKIN”
ruthenium444@mail.ru

Авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации и заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors made equivalent contributions to the publication and declare no conflict of interest.