

УДК 541.138

НАНОЧАСТИЦЫ СОЕДИНЕНИЙ ГЕКСАЦИАНОФЕРРАТОВ НИКЕЛЯ, КАК СОСТАВЛЯЮЩИЕ МАТЕРИАЛОВ ЭЛЕКТРОДОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ КОНДЕНСАТОРОВ

© 2021 г. В. В. Чернявина^а, *, А. Г. Бережная^а, А. В. Панченко^а

^аЮжный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

*e-mail: vchernyavina@yandex.ru

Поступила в редакцию 25.06.2020 г.

После доработки 26.01.2021 г.

Принята к публикации 11.05.2021 г.

Химическим соосаждением получены гексацианоферрат никеля–калия (KNiHCF) и его аналоги (NaKNiHCF) с разным массовым процентным соотношением Na : K. Структурные характеристики солей изучены методами рентгенофазового анализа, энергодисперсионного микроанализа, просвечивающей электронной микроскопии. Электрохимические характеристики композитных электродов с содержанием соли 20 мас. % исследованы методами циклической вольтамперометрии, гальваностатического заряда–разряда и импедансной спектроскопии. Установлено, что композитные электроды имеют большую удельную емкость ($C_{уд}$) по сравнению с угольным электродом. Внедрение натрия в структуру KNiHCF увеличивает $C_{уд}$ при высоких скоростях заряда–разряда. Показано, что электроды, содержащие аналог NaKNiHCF с соотношением Na и K 0.92 : 0.24 имеют высокую электронную и ионную проводимость, малое эквивалентное последовательное сопротивление и сопротивление переноса заряда. Его можно использовать в качестве катодного материала в гибридных электрохимических конденсаторах. Простота синтеза исследуемых солей и способа изготовления электродов делает возможным их крупномасштабное применение в электрохимических устройствах накопления энергии.

Ключевые слова: электрохимический конденсатор, активированный уголь, сульфат натрия, гексацианоферраты металлов, наночастицы

DOI: 10.31857/S0424857021120033

Разработка крупномасштабных систем накопления электрической энергии остается актуальной задачей в современном мире [1–5]. Для аккумуляции энергии требуются компактные устройства с высоким уровнем безопасности, длительным сроком службы, простотой обслуживания, низкой стоимостью и способностью работать в широком интервале температур. Водно-натриевые батареи, электрохимические конденсаторы с водным натриевым электролитом привлекают внимание в связи с низкой стоимостью и доступностью соединений натрия. По сравнению с органическими водные нейтральные электролиты имеют высокую ионную проводимость, рабочее окно напряжения до 1.5–2.0 В, экологически безопасны, не вызывают коррозию устройства и позволяют проводить сборку в обычных условиях [6, 7]. Применение таких систем может заменить литиево-ионные батареи и свинцово-кислотные аккумуляторы, которые имеют ряд недостатков, таких как низкая пожаробезопасность и мощ-

ность, высокая стоимость и токсичность, а также ограниченная циклическая стабильность.

Гексацианоферраты переходных металлов (МНСФ) используют в качестве катодного материала. Данные соединения имеют открытую и цеолитоподобную структуру, которая составляет кубический каркас и способствует интеркаляции/деинтеркаляции щелочных катионов (Na^+ , Li^+ , K^+) [8–10]. Поскольку размер иона натрия большой (0.98 Å), материал должен иметь относительно невысокую плотность и каналы для накопления и диффузии ионов Na^+ [11, 12]. Повысить удельную емкость и плотность энергии материала можно также за счет увеличения содержания натрия в структуре МНСФ [13, 14].

В связи с этим, целью данной работы являлось получение наночастиц гексацианоферрата(III) никеля–калия и содержащих натрий его аналогов, а также установление влияния внедренного натрия на электрохимические характеристики композитных электродов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гексацианоферрат(III) никеля(II)–калия $\text{KNi}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (KNiHCF) и другие малорастворимые комплексы получали методом соосаждения при комнатной температуре. Для приготовления растворов использовали бидистиллированную воду и соли $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, Na_2SO_4 квалификации “х. ч.” (АО “Вектон” г. Санкт-Петербург). Равные объемы 0.1 М $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ni}$ и 0.05 М $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ добавляли по каплям в 40 мл бидистиллированной воды при интенсивном перемешивании. Полученную суспензию непрерывно перемешивали в течение 2 ч, образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали бидистиллированной водой и сушили в вакууме при комнатной температуре.

Для введения катионов натрия в структуру KNiHCF при синтезе использовали не дистиллированную воду, а 0.1, 0.5 и 1 М растворы Na_2SO_4 . В результате получили три соли состава $\text{Na}_x\text{K}_y\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_z$, с различным содержанием натрия и калия в структуре соединения.

Для изготовления угольных и композитных электродов использовали активированный уголь марки Norit А. Композитные электроды получали путем смешивания соли, активированного угля, поливинилиденфторида (PVDF), N-метилпирролидона в ультразвуковой ванне в течение 15 мин до образования суспензии. Массовая доля соли в композите изменялась от 5 до 40%. Основная часть измерений проведена на композитных электродах с массовой долей соли 20%. Полученную смесь равномерно распыляли с помощью специальной автоматической напыляющей установки на предварительно зачищенную и обезжиренную этанолом никелевую фольгу. Электроды сушили при 60°C до постоянного веса. Удельная масса активного материала на электроде составляла 7–8 мг/см².

Дифрактограммы полученных соединений MHCF регистрировали в интервале углов $2\theta = 5^\circ\text{--}60^\circ$ на дифрактометре “Дрон-7” (Россия, 2008) с использованием отфильтрованного $\text{CuK}\alpha$ -излучения ($\lambda = 0.154056$ нм) при комнатной температуре. Расчет размера частиц D проводили для характерного отражения 111 по формуле Шеррера [15]:

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

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 элементного состава образцов выполнено на растровом электронном микроскопе VEGA II LMU (фирмы Tescan) с системой

энергодисперсионного микроанализа INCA ENERGY 450/XT (детектор Silicon Drift).

Структуру образцов изучали с помощью просвечивающего электронного микроскопа марки Tescnai G2 Bio Twin (США).

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

По результатам циклической вольтамперометрии рассчитывали удельную емкость по формуле

$$C_{\text{уд}} = \frac{1}{mv(E_{\text{к}} - E_{\text{н}})} \int_{E_{\text{н}}}^{E_{\text{к}}} I(E)dE, \quad (2)$$

где m – масса электрода, v – скорость развертки потенциала, $I(E)$ – ток, $E_{\text{н}}$ и $E_{\text{к}}$ – пределы интегрирования на вольт-амперной кривой.

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

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

где I , ΔE , Δt – ток, интервал напряжений и время заряда или разряда соответственно.

Импедансные измерения проводили на импедансметре (ООО “Элинс”, Черноголовка, Россия) в двухэлектродной ячейке с одинаковыми электродами при потенциале 0 В в интервале частот от 10 мГц до 500 кГц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены рентгенограммы для полученных веществ, где наблюдается соответствие наиболее выраженных пиков интенсивности их аналогам, описанными ранее [8, 13]. Синтезированные соединения имеют гранецентрированную кубическую структуру. При внедрении натрия в структуру KNiHCF происходит смещение пиков в сторону меньших углов дифракции, что свидетельствует об увеличении параметров кристаллической решетки [8]. Размер наночастиц соединений, рассчитанный по уравнению (1), также увеличивается. В случае KNiHCF $D = 22$ нм, а для соединений NaKNiHCF (I), NaKNiHCF (II), NaKNiHCF (III) равен 40, 46 и 45 нм соответственно. Для уточнения химического состава и однородности распределения соответствующих элементов проводили СЭМ-EDX исследование в разных точках поверхности (рис. 2).

Спектры EDX показывают наличие элементов N, O, K, Na, Fe, Ni и подтверждают внедрение натрия в структуру гексацианоферрата ни-

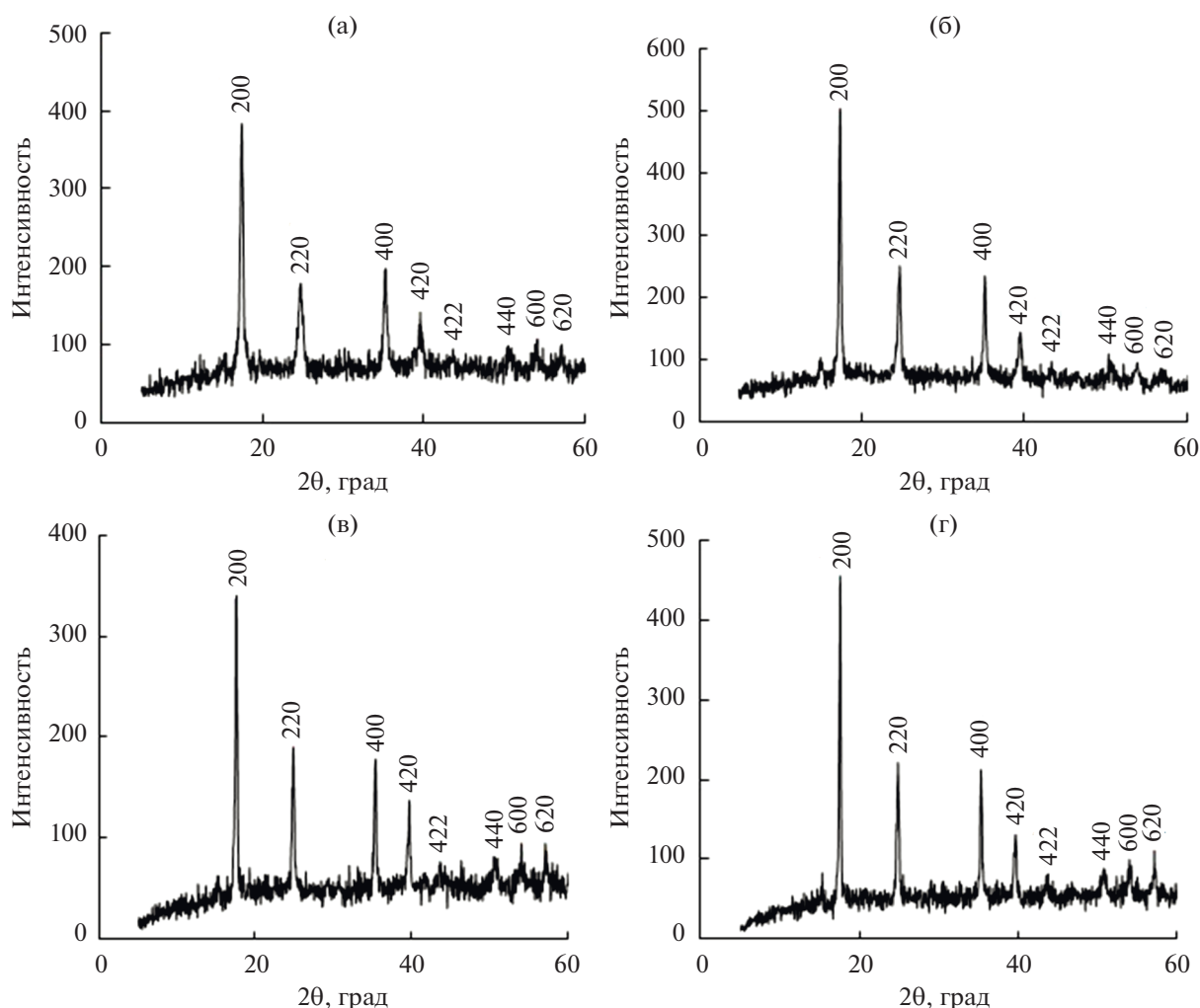


Рис. 1. Дифрактограммы синтезированных соединений KNiHCF(a), NaKNiHCF(I) (б), NaKNiHCF(II) (в), NaKNiHCF(III) (г).

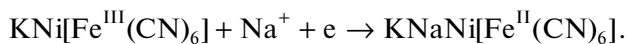
кея (рис. 2б–2г). В среднем процентное соотношение (по массе) Na : K в полученных соединениях составляет 0.09 : 0.22 NaKNiHCF (I), 0.92 : 0.24 NaKNiHCF (II) и 1.07 : 0.15 NaKNiHCF (III). Очевидно, что содержание натрия в структуре материала увеличилось по мере роста концентрации сульфата натрия в процессе синтеза. В дальнейшем в обсуждении результатов данные соединения будут пронумерованы как I, II, III.

ТЕМ-микрофотографии позволяют получить дополнительную информацию о структуре полученных соединений. На рис. 3 показано, что KNiHCF и его аналог II состоят из пористых полидисперсных наночастиц разного размера. Агломерации наночастиц образуют сплошную пористую сеть. Для KNiHCF размер частиц изменяется в пределах от 20 до 45 нм, наибольшая доля 50% приходится на частицы размером 30–35 нм (рис. 3б). При внедрении натрия в структуру KNiHCF размер наночастиц увеличивается. Для соединения II ос-

новная доля 70% приходится на наночастицы размером 40–50 нм (рис. 3г).

Возможность использования синтезированного порошка KNiHCF как материала электродов в электрохимическом конденсаторе оценивали с помощью метода циклической вольтамперометрии. На рис. 4 показаны циклические кривые электрода KNiHCF в 1 М Na₂SO₄ со скоростью сканирования 2–50 мВ/с.

Обратимые пики связаны с протеканием окислительно-восстановительной реакции Fe^{III}/Fe^{II}, а также интеркаляцией/деинтеркаляцией ионов Na⁺ в материал электрода по механизму [16]:



Катодный пик наблюдается при 0.38 В, а анодный пик при 0.54 В соответственно. Разница потенциалов анодного и катодного пика при всех скоростях развертки составляет 0.14–0.16 В, что

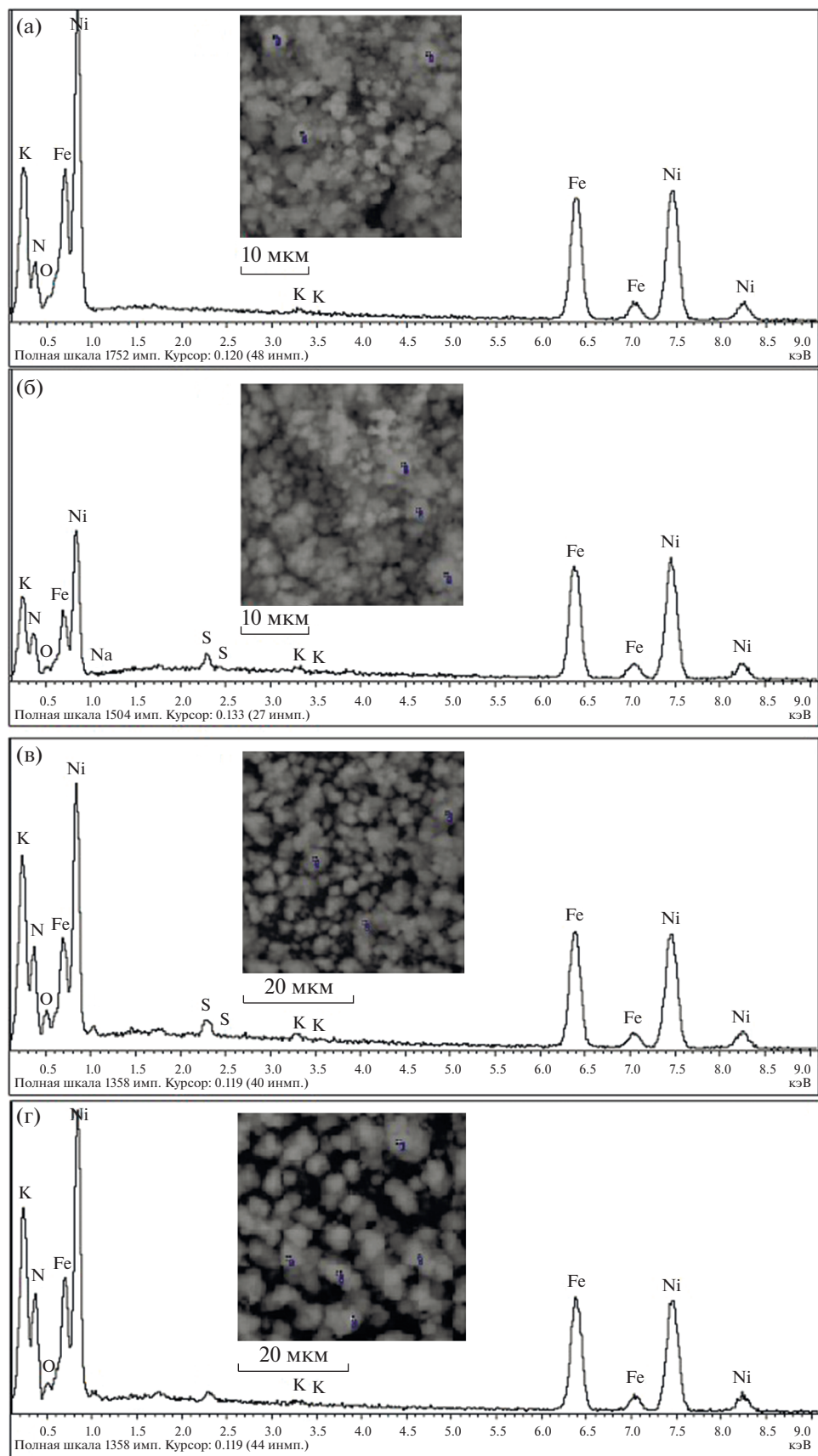


Рис. 2 СЭМ-микрофотографии и спектры EDX для полученных соединений KNiHCF (а), NaKNiHCF(I) (б) и NaKNiHCF(II) (в), NaKNiHCF(III) (г).

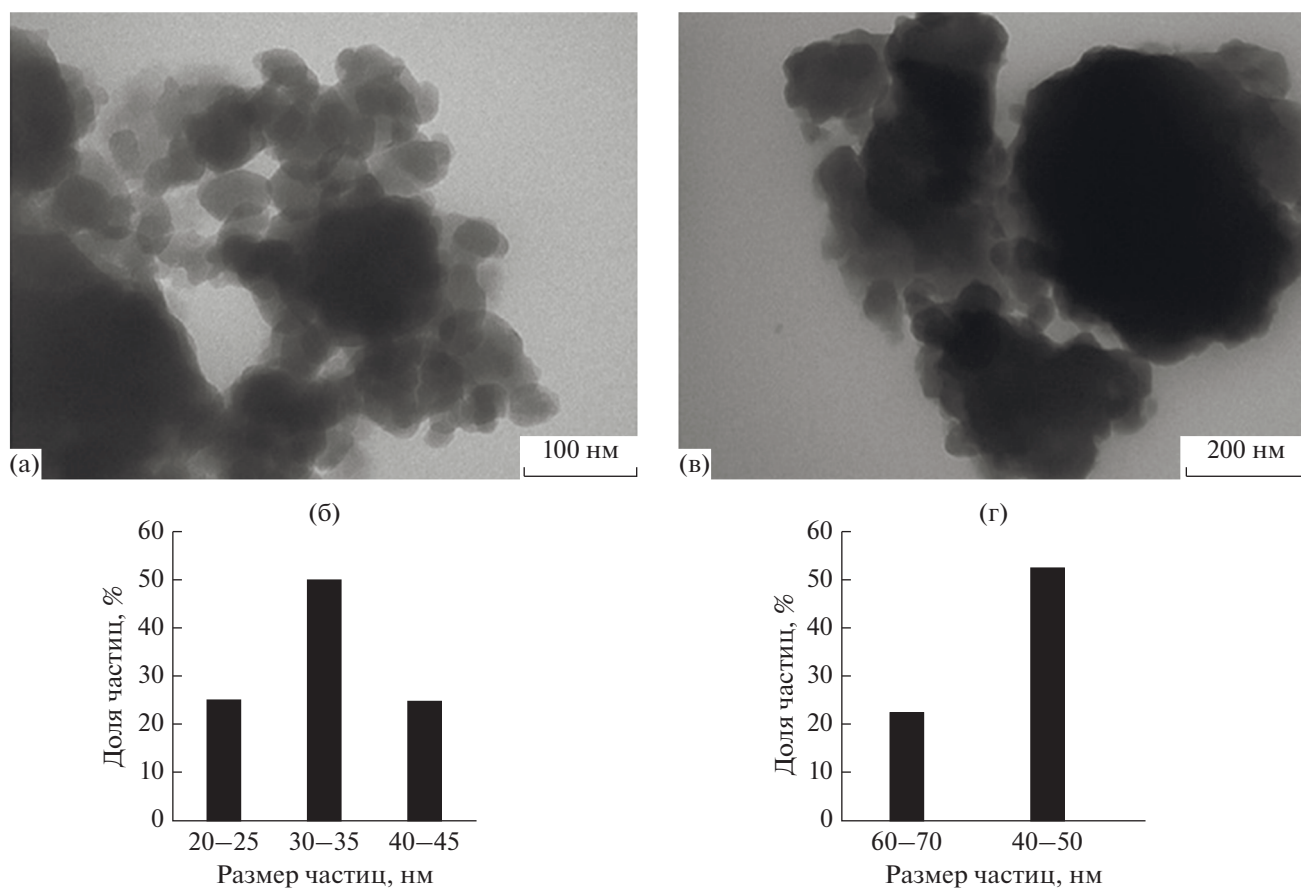


Рис. 3. Электронные микрофотографии и гистограмма распределения НЧ по размерам для KNiHCF (а, б) и II (в, г).

указывает на медленный перенос электронов из одного окислительно-восстановительного центра в другой внутри частиц KNiHCF или на за-

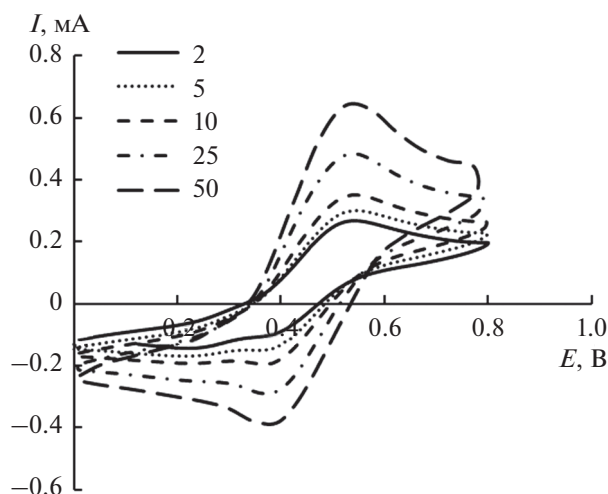


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы, полученные для KNiHCF, в 1 М водном растворе Na₂SO₄ при разных скоростях развертки потенциала.

медленный перенос катионов Na⁺ между раствором и KNiHCF [17, 18].

Известно, что связь между плотностью тока пиков и квадратом скорости развертки потенциала показывает две электрохимические характеристики, которые могут быть лимитирующими в данных условиях и определять скорость всего электрохимического процесса. Это диффузионная стадия в материале электрода и стадия переноса заряда [11].

В нашем случае электрохимический процесс протекает со смешанным диффузионно-кинетическим контролем. Однако, процесс твердофазной диффузии в результате интеркаляции/деинтеркаляции ионов натрия остается доминирующим для электрохимических процессов в материалах (рис. 5а, 5б) [11, 19].

Исследовано влияние содержания KNiHCF (массовая доля 5, 10, 20, 30 и 40%) в композитном материале на удельные характеристики электродов. Методом циклической вольтамперометрии установлено, что при скорости развертки 2 мВ/с удельная емкость электрода растет от 68 до 108 Ф/г при увеличении содержания соли от 5 до 20%. Повышение содержания соли в композите до 40%

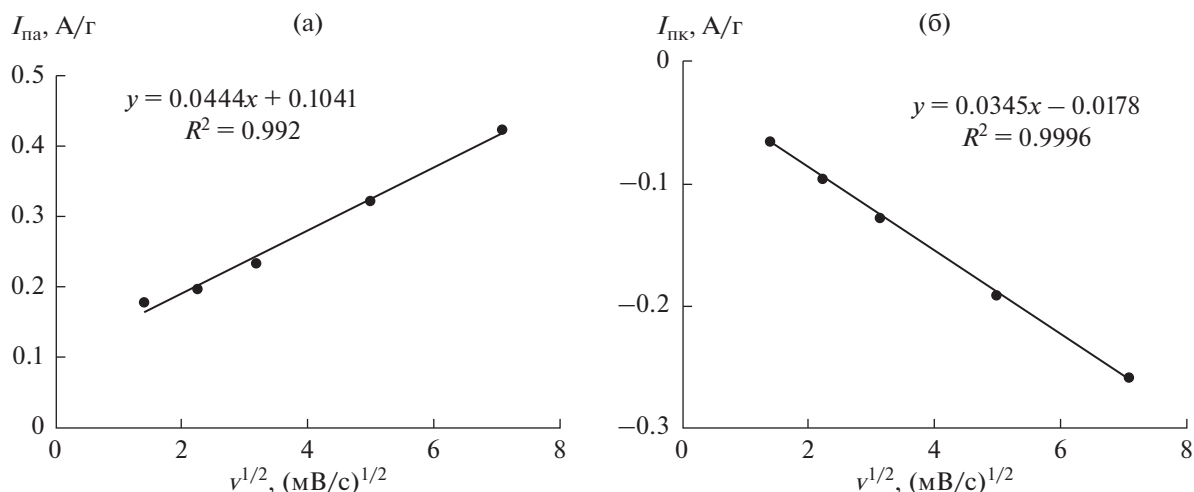


Рис. 5. Зависимости анодного (а) и катодного пика (б) от $v^{1/2}$.

не приводит к росту удельной емкости, а при большей массовой доле добавки нарушается форма ЦВА.

Для сравнения электрохимических свойств использовали композитные электроды, содержащие 20% соли. Данный состав позволяет повысить общую емкость за счет протекания фарадеевских процессов (псевдоемкость), не потеряв проводимость и удельную площадь поверхности из-за уменьшения доли активированного угля в материале.

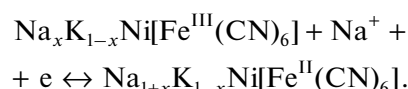
На рис. 6 показаны циклические вольтамперограммы композитных электродов разного состава при $v = 2$ мВ/с.

Введение катионов натрия в структуру меняет значения потенциалов и токов в катодных и анодных пиках (табл. 1).

Потенциалы анодных и катодных пиков у материалов с разным соотношением $\text{Na}^+ : \text{K}^+$ отличаются. Практически одинаковые значения $E_{\text{пк}}$ и $E_{\text{па}}$ попарно наблюдаются для С/І и С/ІІ, С/КNiHCF и С/ІІІ. Соответственно, разность указанных потенциалов ΔE для первой пары материалов составляет 0.14–0.16 В, а для второй – 0.29 В. Меньшее значение ΔE свидетельствует о лучшей обратимости окислительно-восстановительного процесса. Материалы С/І и С/ІІ отличаются по соотношению Na^+/K^+ и достаточно близки по размерам частиц, равными 0.09/0.22 и 0.92/0.24; 40 и 46 нм соответственно. Напротив, материалы С/КNiHCF и С/ІІІ весьма разнятся по химическому составу и размеру, составляющему 22 и 45 нм. Более существенное влияние на $I_{\text{пк}}$ и $I_{\text{па}}$ оказывает материал с соотношением катионов натрия и калия, равным 0.92/0.24. Электродные материалы с другим соотношением $\text{Na}^+ : \text{K}^+$ или при отсутствии натрия в соли характеризуются

меньшими значениями тока в пиках. Следовательно, внедрение в структуру соли достаточно большого количества натрия не ведет к улучшению электрохимических свойств электродного материала и росту обратимости процесса.

Окислительно-восстановительный процесс с интеркаляцией/деинтеркаляцией катионов натрия из раствора для материалов с разным соотношением катионов натрия и калия можно описать схемой:



Соотношение Na и K 0.92/0.24 в структуре соединения ІІ является оптимальным и дает максимальное значение $C_{\text{уд}}$. Удельная емкость компо-

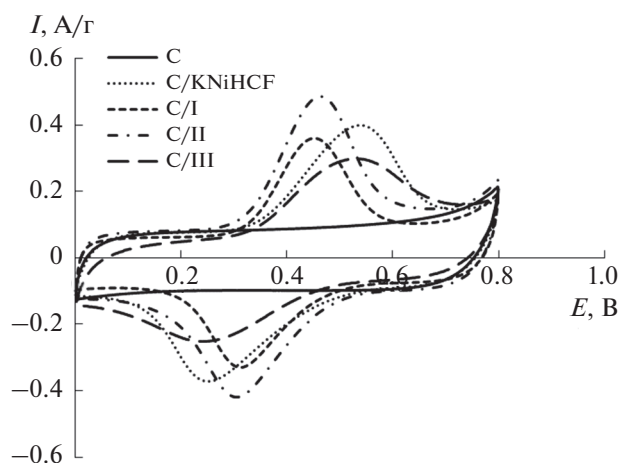


Рис. 6. Циклические вольтамперные кривые углеродного и композитных электродов с содержанием 20% солей при $v = 2$ мВ/с.

Таблица 1. Зависимость потенциала E и тока I анодного и катодного пика от состава композитных электродов при $\nu = 2$ мВ/с

	C/KNiHCF	C/I	C/II	C/III
$E_{\text{пк}}, \text{В}$	0.251	0.312	0.306	0.238
$-I_{\text{к}}, \text{А/г}$	0.373	0.330	0.420	0.253
$E_{\text{па}}, \text{В}$	0.539	0.452	0.463	0.531
$I_{\text{па}}, \text{А/г}$	0.400	0.358	0.486	0.299

Таблица 2. Изменение удельной емкости $C_{\text{уд}}$ угольного и композитных электродов, содержащих 20% соли при увеличении скорости развертки

Материал электрода	Удельная емкость $C_{\text{уд}}$ (Ф/г) при скорости развертки потенциала ν , мВ/с			
	2	5	10	25
C	44	44	43	35
C/KNiHCF	108	78	79	35
C/I	90	83	65	59
C/II	125	100	85	68
C/III	86	76	70	51

зитного электрода по сравнению с угольным электродом при $\nu = 2$ мВ/с увеличивается почти в 3 раза, а при скорости 25 мВ/с – в 2 раза (табл. 2).

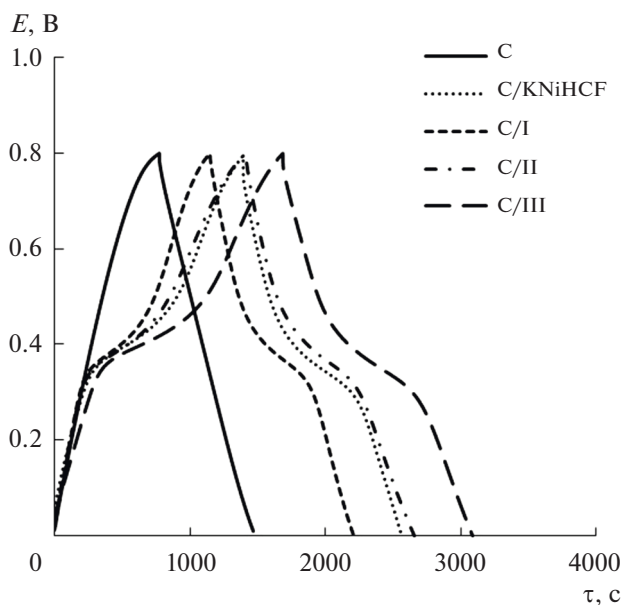
При скоростях развертки 2–10 мВ/с материалы C/KNiHCF, C/I и C/III имеют близкие значения $C_{\text{уд}}$, а при скорости развертки $\nu = 25$ мВ/с характеристики материалов, содержащих натрия, выше. Это согласуется с большим размером частиц и пористостью данных материалов.

Введение натрия в структуру способствует протеканию фарадеевских процессов во всем объеме материала, а также снижает диффузионные ограничения, связанные с замедленным переносом катионов Na^+ в порах.

Материал C/I с минимальным содержанием катионов натрия в структуре, несмотря на улучшение обратимости окислительно-восстановительного процесса, имеет меньшее значение $C_{\text{уд}}$ по сравнению с C/KNiHCF и C/II. При большем соотношении Na : K в материале C/III и равном 1.07/0.15 возможно возникают диффузионные ограничения в объеме материала, $C_{\text{уд}}$ уменьшается по сравнению с C/II при всех скоростях развертки потенциала (табл. 2).

На рис. 7 показаны гальваностатические кривые заряда–разряда для угольного и композитных электродов при $I_{\text{уд}} = 0.05$ А/г. Форма кривых для угольного и композитных электродов отличается. В случае угольного электрода происходит только зарядение двойного электрического слоя. Для композитных электродов наблюдается ярко выраженное потенциальное плато, соответствующее интеркаляции/деинтеркаляции катионов Na^+ , а симметричные формы подтверждают высокую электрохимическую обратимость [12, 20].

В случае всех композитных электродов наблюдается увеличение $C_{\text{уд}}$ по сравнению с угольным электродом. При $I_{\text{уд}} = 0.05$ А/г удельная емкость угольного электрода $C_{\text{уд}}$ равна 59 Ф/г, для композитных электродов она имеет близкое значение и составляет 95–100 Ф/г. С ростом тока $I_{\text{уд}} \geq 0.3$ А/г значение $C_{\text{уд}}$ уменьшается для всех композитных

**Рис. 7.** Заряд-разрядные кривые для угольного и композитных электродов при $I_{\text{уд}} = 0.05$ А/г.

электродов на 23–24%, возникают диффузионные затруднения в материале электрода.

По гальваностатическим кривым определили скачок и падение потенциала ΔE при заряде и разряде соответственно. Они имеют практически одинаковые значения и представлены в табл. 3.

Результаты, представленные в табл. 3, показывают, что с ростом тока заряда–разряда падение потенциала увеличивается для всех электродов. Наименьшее ΔE наблюдается для С/І и С/ІІ, что согласуется с результатами, полученными методом циклической вольтамперометрии.

На рис. 8 показаны диаграммы Найквиста для композитных электродов с разными материалами, в которых полукруг и скачок появляются в области высоких и низких частот соответственно.

Пересечение реальной оси и графиков Найквиста представляет собой эквивалентное последовательное сопротивление R_1 , которое включает сопротивление электролита, сопротивление подложки и контактное сопротивление на границе раздела материал/токоподвод [21]. Для угольного электрода и композита С/KNiHCF оно составляет $R_1 = 33.1–36.0$ Ом и немного уменьшается $R_1 = 27.0–29.9$ Ом для материалов, содержащих в структуре ионы Na^+ .

Диаметр полукруга соответствует сопротивлению переноса заряда R_2 на границе раздела электрод/раствор.

Для угольного и композитного С/ІІ электродов R_2 составляет 4.8 и 4.6 Ом. В случае композитных электродов С/KNiHCF, С/ІІІ, С/І сопротивление переноса заряда $R_2 = 20.3–23.3$ Ом. Увели-

Таблица 3. Падение напряжения ΔE , мВ для композитных электродов, рассчитанное по результатам гальваностатических исследований при токах заряда–разряда 0.1 А/г и 0.2 А/г

Материал электрода	ΔE , мВ (при $I_{3/p} = 0.1$ А/г)	ΔE , мВ (при $I_{3/p} = 0.2$ А/г)
С	41	80
С/KNiHCF	50	99
С/І	19	37
С/ІІ	25	49
С/ІІІ	50	98

чение сопротивления может быть связано как с уменьшением эффективной площади контакта электролита с материалом электрода, так и с меньшей электрохимической доступностью этой поверхности вследствие большего объема, приходящегося на узкие длинные поры. Наклонную линию в области низких частот можно описать обобщенным разомкнутым ограниченным импедансом Варбурга, в области средних частот соответствующим диффузии ионов в порах (рис. 8а, 8б). При низких частотах (больших временах заряжения) определяющую роль играет зарядение емкости двойного слоя с зарядением по всей длине поры. При переходе к низким частотам угол увеличивается, приближаясь к 90° , что свидетельствует о хорошем емкостном поведении при достаточно быстрых процессах. Характерное время начала емкостного поведения соответствует 0.1 с (10 Гц), что для распределенных электродов электрохимических конденсаторов является очень хо-

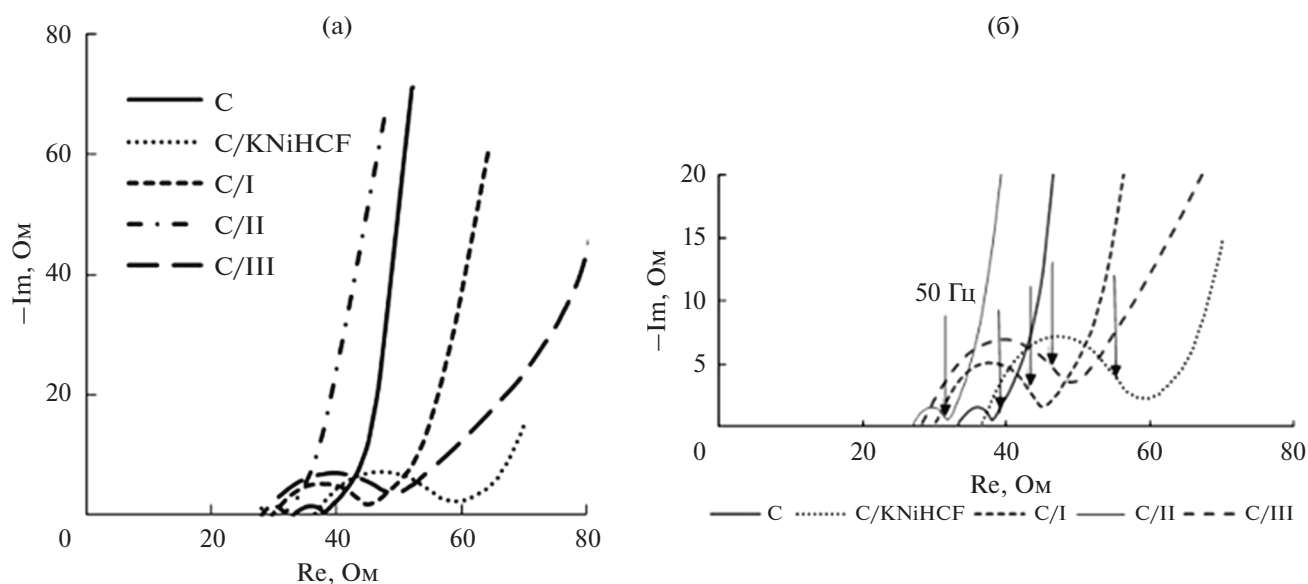


Рис. 8. Диаграммы Найквиста для композитных электродов, содержащих 20% соли (а) и высокочастотная область диаграммы (б).

рошим результатом. Разные емкости в высокочастотной области, до проникновения заряда в узкие поры, могут обуславливаться как неодинаковым распределением пор по размерам, так и разной эффективной площадью поверхности. Доступность электролита в поры большего размера выше.

Композитный электрод С/П с наименьшим сопротивлением и высокой скоростью диффузии ионов имеет наилучшую проводимость по сравнению с другими материалами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе методом химического осаждения синтезированы наночастицы гексацианоферрата никеля—калия и его аналогов, содержащих катионы натрия в структуре. Показано, что введение катионов натрия в структуру гексацианоферрата никеля—натрия приводит к увеличению размера наночастиц.

Исследованы электрохимические свойства композитных электродов, содержащих 20% соли. Установлена возможность интеркаляции—деинтеркаляции катионов натрия в структуру KNiHCF в водном растворе сульфата натрия. Процесс твердофазной диффузии в результате интеркаляции/деинтеркаляции ионов натрия является доминирующим для электрохимических процессов в KNiHCF. Удельная емкость материалов, содержащих соединения KNiHCF и его аналогов I, II, III, увеличивается по сравнению с угольным электродом в 2—3 раза в зависимости от скорости развертки потенциала. Введение катиона натрия в структуру KNiHCF приводит к увеличению $C_{уд}$ при высоких скоростях развертки. Композитные электроды, содержащие 20% аналога гексацианоферрата никеля—калия с процентным соотношением (по массе) Na : K 0.92 : 0.24 имеют высокие удельные характеристики по результатам всех электрохимических исследований. Оптимальная пористая структура данного материала обеспечивает высокую электронную и ионную проводимость по сравнению с другими электродами. Это позволяет использовать композит С/П как катодный материал для гибридных электрохимических конденсаторов.

БЛАГОДАРНОСТИ

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

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках госзадания Министерства образования и науки РФ (тема № 13.3005.2017/4.6).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Han, P., Yue, Y., Zhang, L., Xu, H., Liu, Z., Zhang, K., Zhang, C., Dong, S., Ma, W., and Cui, G., Nitrogen-doping of chemically reduced mesocarbon microbead oxide for the improved performance of lithium ion batteries, *Carbon*, 2012, vol. 50, p. 1355.
- Wang, Y., Yu, X., Xu, S., Bai, J., Xiao, R., Hu, Y.-S., Li, H., Yang, X.-Q., Chen, L., and Huang, X., A zero-strain layered metal oxide as the negative electrode for long-life sodium-ion batteries, *Nat. Commun.*, 2013, vol. 4, p. 2365.
- Соляникова, А.С., Чайка, М.Ю., Боряк, А.В., Кравченко, Т.А., Глотов, А.В., Пономаренко, И.В., Кирик, С.Д. Композитные электроды электрохимических конденсаторов на основе углеродных материалов различной структуры. *Электрохимия*. 2014. Т. 50. С. 470. [Solyanikova, A.S., Chayka, M.Yu., Boryak, A.V., Kravchenko, T.A., Glotov, A.V., Ponomarenko, I.V., and Kirik, S.D., Composite electrodes of electrochemical capacitors based on carbon materials with different structure, *Russ. J. Electrochem.*, 2014, vol. 50, p. 419.]
- Рычагов, А.Ю., Вольфкович, Ю.М., Воротынцев, М.А., Квачева, Л.Д., Конев, Д.В., Крестинин, А.В., Кряжев, Ю.Г., Кузнецов, В.Л., Кукушкина, Ю.А., Мухин, В.М., Соколов, В.В., Червонобродов, С.П. Перспективные электродные материалы для суперконденсаторов. *Электрохим. энергетика*. 2012. № 4. С. 167. [Rychagov, A.Yu., Volfkovich, Yu.M., Vorotyntsev, M. A., Kvacheva, L.D., Konev, D.V., Krestinin, N.V., Kryazhev, Yu.G., Kuznetsov, V.L., Kukushkina, Yu.A., Mukhin, V.M., Sokolov, V.V., and Chernobrodov, S.P., Prospective Electrode Materials for Supercapacitors, *J. Electrochem. Energetics* (in Russian), 2012, no. 4, p. 167.]
- Ярославцев, А.Б., Кулова, Т.Л., Скундин, А.М. Натрий-ионные аккумуляторы. *Электрохимия*. 2018. Т. 54. С. 131. [Skundin, A.M., Kulova, T.L., and Yaroslavtsev, A.B., Sodium-Ion Batteries, *Russ. J. Electrochem.*, 2018, vol. 54, p. 113.]
- 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. *Электрохим. энергетика*. 2014. № 1. С. 3. [Atamanyuk, I.N., Vervikishko, D.E., Grigorenko, A.V., Sametov, A.A., Shkolnikov, E.I., and Yanilkin, I.V., Study of the influence of the electrodes production technological features on the electrochemical characteristics of super-capacitor with the aqueous electrolyte, *J. Electrochem. Energetics* (in Russian), 2014, no. 1, p. 3.]

7. Tsay, K.-C., Zhang, L., and Zhang, J., Effects of electrode layer composition/thickness and electrolyte concentration on both specific capacitance and energy density of supercapacitor, *Electrochim. Acta*, 2012, vol. 60, p. 428.
8. Lu, Y., Wang, L., Cheng, J., and Goodenough, J.B., Prussian blue: A new framework of electrode materials for sodium batteries, *Chem. Commun*, 2012, vol. 48, p. 6544.
9. Colin, D.W., Sandeep, V.P., Matthew, T.M., Robert, A.H., and Cui, Y., The effect of insertion species on nanostructured open framework hexacyanoferrate battery electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, 2012, vol. 159, p. 98.
10. Sun, H., Sun, H., Wang, W., Jiao, H., and Jiao, S., $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$: a cathode material for sodium-ion batteries, *Royal Soc. Chem.*, 2014, vol. 4, p. 42991.
11. Jia, Z., Wangab, J., and Wang, Y., Electrochemical sodium storage of copper hexacyanoferrate with a well-defined open framework for sodium-ion batteries, *RSC Advances*, 2014, vol. 4, p. 22768.
12. Wessells, C.D., Huggins, R.A., and Cui, Y., Copper hexacyanoferrate battery electrodes with long cycle life and high power, *Nature Commun.*, 2011, vol. 2, no. 550.
13. You, Y., Yu, X.-Q., Yin, Y.-X., Nam, K.-W., and Guo, Y.-G., Sodium iron hexacyanoferrate with high Na content as a Na-rich cathode material for Na-ion batteries, *Nano Research*, 2015, vol. 8, p. 117.
14. Okubo, M., Asakura, D., Mizuno, Y., Kim, J.D., Mizokawa, T., Kudo, T., and Honma, I., Switching redox-active sites by valence tautomerism in Prussian blue analogues $\text{A}_x\text{Mn}_y[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (A: K, Rb): robust frameworks for reversible Li storage, *J. Phys. Chem. Lett*, 2010, vol. 1, p. 2063.
15. Pabst, W. and Gregorová, E., *Characterization of Particles and Particle Systems*, ICT Prague, 2007. 122 p.
16. Kim, H., Hong, J., Park, K.Y., Kim, H., Kim, S.W., and Kang, K., Aqueous rechargeable Li and Na ion batteries, *Chem. Rev.*, 2014, vol. 114, no. 23, p. 11788.
17. You, Y., Wu, X.L., Yin, Y.X., and Guo, Y.G., High-quality Prussian blue crystals as superior cathode materials for room-temperature sodium-ion batteries, *J. Energy and Environmental Science*, 2014, vol. 7, no. 5, p. 1643.
18. Wu, X., Deng, W., Qian, J., Cao, Y., Ai, X., and Yang, H., Single-Crystal $\text{FeFe}(\text{CN})_6$ Nanoparticles: A High Capacity and High Rate Cathode for Na-Ion Batteries, *J. Mater. Chem.*, 2013, vol. 1, no. 35, p. 10130.
19. Lu, K., Song, B., Gao, X., Dai, H., Zhang, J., and Ma, H., High-energy cobalt hexacyanoferrate and carbon micro-spheres aqueous sodium-ion capacitors, *J. Power Sources*, 2016, vol. 303, p. 347.
20. Yun, J., Pfisterer, J., and Bandarenka, A.S., How simple are the models of Na intercalation in aqueous media? *Energy Environ. Sci*, 2016, vol. 9, p. 955.
21. Xu, K., Huang, X., Liu, Q., Zou, R., Li, W., Liu, X., Li, S., Yang, J., and Hu, J., Understanding the effect of polypyrrole and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) on enhancing the supercapacitor performance of NiCo_2O_4 electrodes, *J. Mater. Chem.*, 2014, vol. 2, p. 16731.