

УДК 541.138

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГОЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, $\text{K}_2\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ И ИХ АНАЛОГОВ, СОДЕРЖАЩИХ В СТРУКТУРЕ НАТРИЙ

© 2020 г. В. В. Чернявина¹, *, А. Г. Бережная¹, О. О. Тененика¹

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

*e-mail: vchernyavina@yandex.ru

Поступила в редакцию 17.07.2019 г.

После доработки 20.11.2019 г.

Принята к публикации 26.11.2019 г.

Синтезированы гексацианоферраты железа, кобальта и их аналоги (МНСФ) как наноматериалы для изготовления композитных электродов состава С/МНСФ. Исследованы структурные характеристики и элементный состав полученных соединений методами рентгенофазового анализа и энергодисперсионного микроанализа с использованием комплексного аналитического прибора на сканирующем электронном микроскопе VEGA II LMU и системы микроанализа INCA ENERGY450/XT с детектором X-Act DDD. Установлено, что композитные электроды, содержащие до 20% МНСФ, имеют лучшие электрохимические характеристики по сравнению с угольным электродом. Внедрение натрия в структуру гексацианоферратов железа и кобальта приводит к наименьшему снижению удельной емкости композитных электродов при высоких скоростях заряда–разряда и уменьшает сопротивление переноса заряда.

Ключевые слова: суперконденсатор, активированный уголь, водный нейтральный электролит, гексацианоферраты металлов, наночастицы

DOI: 10.31857/S0002337X20050012

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время материалы на основе наночастиц гексацианоферратов переходных металлов (МНСФ) привлекают особое внимание. Актуальность изучения наночастиц МНСФ заключается в особенностях их строения, а именно, цеолитной структуры, благодаря которой наночастицы не подвергаются растворению при окислении или восстановлении. Кроме того, при протекании окислительно-восстановительных реакций катионы, размер которых меньше размера пор цеолитной структуры НСФМ, могут свободно диффундировать в пустоты кристаллической решетки и выходить из нее [1–3]. Совокупность таких свойств позволяет рассматривать эти соединения как материалы для изготовления композитных электродов электрохимических конденсаторов (ЭХК) [4].

ЭХК привлекают внимание исследователей благодаря их высоким мощностным характеристикам и стабильности при циклировании. Также необходимо отметить их экологичность, компактность, простоту обслуживания, низкую стоимость и способность работать в очень широком интервале температур (от -50 до $+60^\circ\text{C}$) [5–7].

Аккумуляция и хранение заряда в электрохимических конденсаторах происходит в двойном электрическом слое, возникающем на границе раздела фаз электрод/электролит, поэтому электродные материалы должны удовлетворять ряду критериев, среди которых высокая электронная проводимость, развитая удельная поверхность, доступность пористой структуры для ионов и молекул электролита, низкая плотность, легкость в формовании и т.д. Большинству перечисленных требований удовлетворяют углеродные материалы, которые находятся в центре внимания на протяжении последних лет [8–10]. Однако ЭХК с углеродными электродами имеют низкую плотность энергии по сравнению с батареями и топливными элементами [11]. В связи с этим все исследования направлены на решение этой проблемы путем либо увеличения удельной емкости материалов электродов, либо расширения окна рабочего напряжения [9, 12].

Перспективным направлением повышения удельной энергии ЭХК является модификация положительного электрода, что приводит к увеличению его емкости и создает возможность более полного заряда отрицательного электрода. В результате увеличиваются общая емкость и ра-

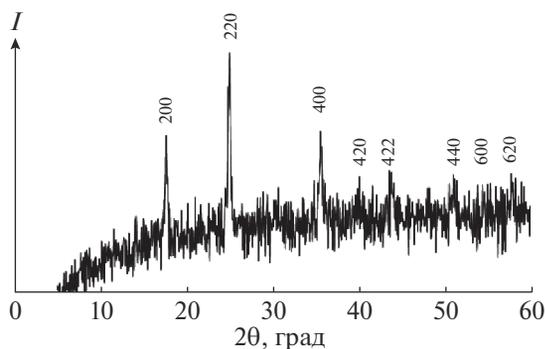


Рис. 1. Дифрактограмма KCoHCF.

бочее напряжение системы, что приводит к увеличению запасаемой электрохимическим конденсатором энергии [13, 14].

Целью данной работы являлось исследование электрохимических свойств композитных электродов, модифицированных наночастицами $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, $\text{K}_2\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и их аналогов, содержащих в структуре натрий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез МНСФ проводили методом соосаждения при комнатной температуре. Для получения FeHCF равные объемы растворов солей железа с концентрациями 0.1 М FeCl_3 и 0.05 М $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ одновременно прикапывали к 40 мл бидистиллированной воды при постоянном перемешивании. После добавления растворов суспензию непрерывно перемешивали в течение 2 ч при комнатной температуре. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали бидистиллированной водой и сушили в вакууме при комнатной температуре.

В результате получили ярко-синий осадок берлинской лазури состава $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ (FeHCF). Синтез KCoHCF проводили аналогичным способом: прикапывали к 40 мл дистиллированной воды растворы 0.1 М CoSO_4 и 0.05 М $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, получили малорастворимую комплексную соль зеленого (травяного) цвета $\text{K}_2\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (KCoHCF). Для внедрения катионов натрия в структуру FeHCF и KCoHCF в процессе синтеза использовали 40 мл раствора 0.1 М Na_2SO_4 , получили соединения, которые обозначили как NaFeHCF и NaKCoHCF.

Рабочие электроды изготавливали путем смешивания соли, активированного угля, поливинилиденфторида (PVDF) в N-метилпирролидоне до образования суспензии, которую наносили на никелевую фольгу и сушили при 60°C до постоянного веса. Удельная масса активного материала на электроде составляла 7–8 мг/см².

Дифрактограммы полученных соединений МНСФ регистрировали в интервале углов $2\theta =$

5° – 60° 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]

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

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 рассчитали удельную емкость по формуле

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

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

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

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

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

Импедансные измерения проводили на импедансметре Z-Pack-2 (Electrochemical Instruments, Россия) в двухэлектродной ячейке с одинаковыми электродами при потенциале 0 В в интервале частот от 10 МГц до 500 кГц.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

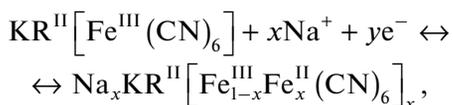
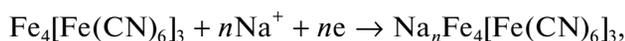
На рис. 1 представлена дифрактограмма вещества KCoHCF, где наблюдается соответствие наиболее выраженных пиков интенсивности его аналогам, полученным ранее [16].

Дифрактограммы, полученные для других синтезированных соединений, имеют подобный вид, что подтверждает их гранецентрированную кубическую структуру. Размер наночастиц исследован-

ных соединений, рассчитанный по уравнению (1), существенно отличается. В случае FeHCF и NaFeHCF он составляет 7 и 11 нм соответственно, для соединений KCoHCF и NaKCoHCF имеет одинаковое значение 37 нм.

Для уточнения поверхностного химического состава и однородности распределения соответствующих элементов проводили СЭМ–EDX-исследование в разных точках поверхности (рис. 2). Спектры EDX показывают присутствие элементов N, O, K, Na, Fe, Co и подтверждают внедрение натрия в структуру гексацианоферратов железа и кобальта (рис. 2б, 2г).

На рис. 3 представлены циклические вольтамперограммы, полученные при $v = 2$ мВ/с. Для угольного электрода наблюдается прямоугольная форма кривой, в случае композитных электродов появляются обратимые пики, связанные с протеканием окислительно-восстановительной реакции Fe^{III}/Fe^{II}, а также интеркаляции/деинтеркаляции ионов Na⁺ в материал электрода по следующим механизмам [17, 18]:



где R – Fe или Co.

Разница потенциалов катодного и анодного пиков для композита C/20% FeHCF составляет 0.28 В, в то время как для C/20%KCoHCF и C/20%NaKCoHCF она имеет меньшее значение – 0.09 В, что указывает на лучшую обратимость окислительно-восстановительного процесса. Очевидно, это связано с большим размером наночастиц KCoHCF и NaKCoHCF. В результате образуются открытые каркасы с большими диффузионными каналами, что способствует быстрой интеркаляции–деинтеркаляции ионов Na⁺ [19]. В случае материалов FeHCF и NaFeHCF размер наночастиц меньше, поэтому возникают диффузионные ограничения, обратимость процесса ухудшается.

Удельная емкость для угольного электрода при $v = 2$ мВ/с составляет 65 Ф/г (рис. 4). В случае композитов C/20%FeHCF и C/20%KCoHCF $C_{\text{уд}}$ увеличивается до 111 Ф/г. Для материалов C/20%NaFeHCF и C/20%NaKCoHCF, содержащих в структуре катионы натрия, удельная емкость составляет 108 и 96 Ф/г соответственно. С увеличением v до 25 мВ/с наблюдается уменьшение $C_{\text{уд}}$, нарушается прямоугольная форма циклической кривой для угольного электрода и композита C/20%FeHCF (рис. 5а).

Введение катионов натрия в структуру FeHCF способствует меньшему падению $C_{\text{уд}}$, для

C/20%NaFeHCF при $v = 25$ мВ/с сохраняется прямоугольная форма. Удельная емкость для C/20%FeHCF и C/20%NaFeHCF составляет 45 и 76 Ф/г соответственно (рис. 4 и 5а). Для электрода C/20%NaKCoHCF наблюдается сохранение прямоугольной формы циклической кривой при увеличении скорости развертки до 100 мВ/с (рис. 5б). С ростом скорости развертки потенциала до 25 мВ/с происходит наибольшее падение $C_{\text{уд}}$, при дальнейшем увеличении v до 100 мВ/с значение $C_{\text{уд}}$ практически не меняется и составляет 51–59 Ф/г (рис. 4).

Гальваностатические заряд–разрядные кривые при удельном токе $I_{\text{уд}} = 0.1$ А/г для всех электродов имеют симметричный вид и разную форму (рис. 6а, 6б).

Для угольного электрода наблюдается зарядение только двойного электрического слоя, вид кривых композитных электродов зависит от природы материала и указывает на протекание псевдоемкостных процессов.

Потенциальное плато, наблюдаемое на заряд–разрядных кривых для композитов, связано с протеканием окислительно-восстановительной реакции Fe^{III}/Fe^{II}, а также с интеркаляцией/деинтеркаляцией катионов натрия в структуру материалов (рис. 6а, 6б). Симметричный вид кривых указывает на хорошую обратимость окислительно-восстановительного процесса [20].

Анализ данных, представленных в табл. 1 показывает, что наибольшая удельная емкость при $I_{\text{уд}} = 0.1$ А/г наблюдается для композитных электродов C/NaFeHCF и C/NaKCoHCF и составляет $C_{\text{уд}} = 77–78$ Ф/г. Падение напряжения ΔE для этих материалов имеет наименьшее значение. С увеличением удельного тока заряда–разряда до $I_{\text{уд}} = 0.5$ А/г происходит уменьшение $C_{\text{уд}}$ и рост ΔE для всех материалов.

Следует отметить, что для композитов C/20%NaFeHCF и C/20%NaKCoHCF происходит улучшение электрохимических свойств за счет введения катионов натрия в структуру, что проявляется в уменьшении падения напряжения и наименьшем снижении $C_{\text{уд}}$ с ростом тока заряда–разряда (табл. 1). Гальваностатические кривые заряда–разряда при $I_{\text{уд}} = 0.5$ А/г для материалов C/20%NaFeHCF и C/20%NaKCoHCF имеют симметричный вид (рис. 6в, 6г). В случае C/20%FeHCF и C/20%KCoHCF при высоких токах $I_{\text{уд}} \geq 0.5$ А/г наблюдаются несимметричные кривые заряда–разряда. Наилучшие электрохимические характеристики получены для C/20%NaKCoHCF, что подтверждает результаты циклической вольтамперометрии.

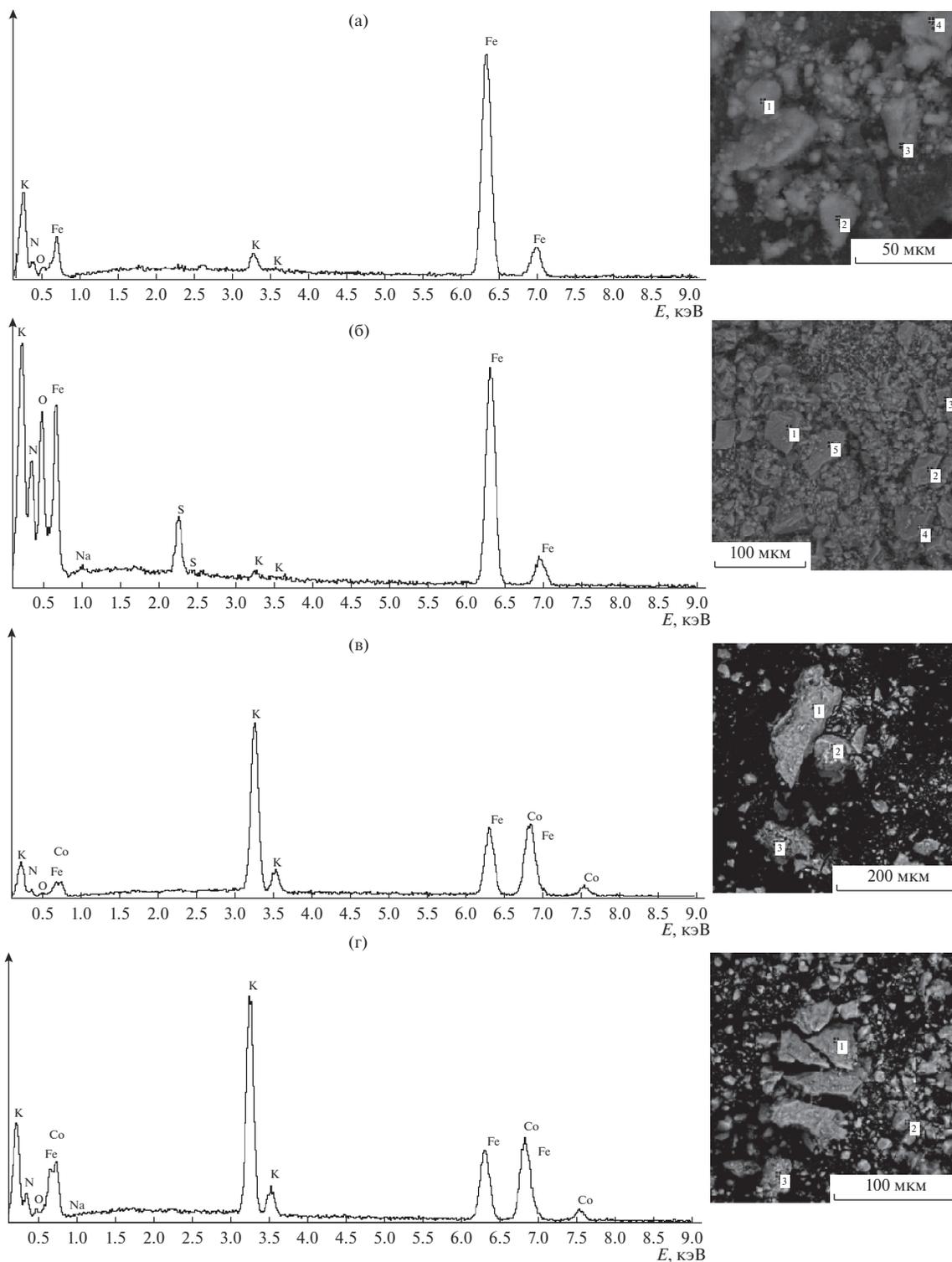


Рис. 2. СЭМ-снимки и спектры EDX для полученных соединений FeHCF (а), NaFeHCF (б), KCoHCF (в), NaKCoHCF (г).

На рис. 7 показаны графики Найквиста, полученные для угольного и композитных электродов C/20%FeHCF, C/20%NaFeHCF, C/20%KCoHCF, C/20%NaKCoHCF, в которых полукруг и скачок

появляются в области высоких и низких частот соответственно. Точка пересечения действительной оси отвечает общему или эквивалентному последовательному сопротивлению R_1 , которое складыва-

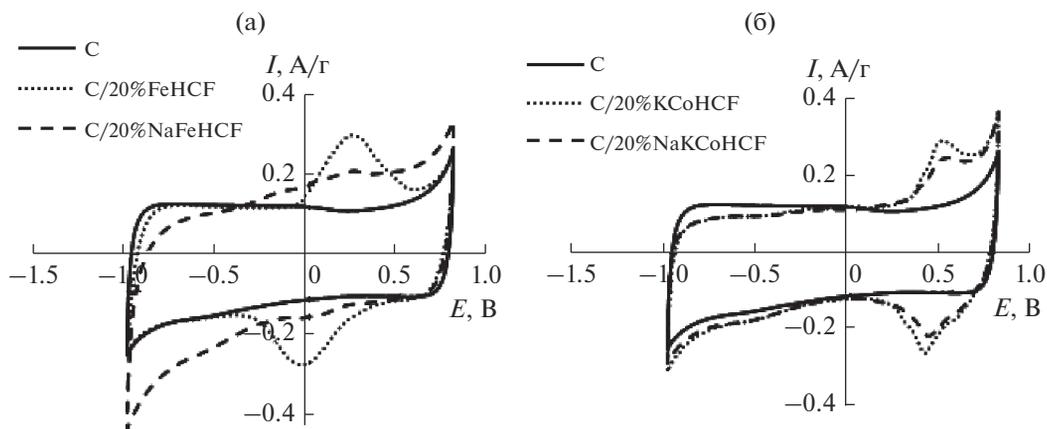


Рис. 3. Циклические вольтамперные кривые, снятые при $v = 2$ мВ/с на угольном электроде и композитных электродах C/20%FeHCF, C/20%NaFeHCF (а) и C/20%KCoHCF, C/20%NaKCoHCF (б).

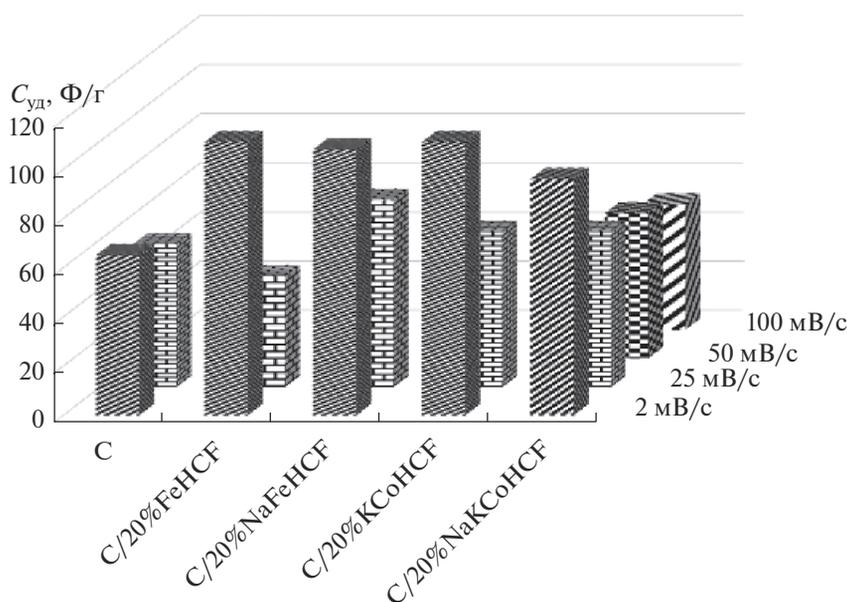


Рис. 4. Зависимость удельной емкости угольного электрода и композитных электродов от скорости развертки потенциала $v = 2-100$ мВ/с.

ется из суммы всех сопротивлений: контактного сопротивления между частицами в углеродном материале (наличие связующего), сопротивления между коллектором тока (никелевой подложкой) и углеродным покрытием, в качестве основного сопротивления выступает диффузионное сопротивление на границе электрод/электролит.

В области низких частот наблюдается скачок сопротивления, отвечающий наклонной линии диффузионного импеданса Варбурга.

Сопротивление R_2 определяется как вторая точка пересечения полукруга на действительной

оси и в основном рассматривается как сопротивление переноса заряда на границе раздела электрод/электролит.

Анализ результатов импедансных измерений показывает, что сопротивление R_1 , основной вклад в которое вносит сопротивление электролита, изменяется в пределах 35.2–43.3 Ом. Наибольшее значение наблюдается для материала C/20%FeHCF, что, возможно, связано с увеличением вклада других составляющих R_1 , а именно: внутреннего сопротивления материала электрода и контактного сопротивления на границе раздела активный материал/токоприемник.

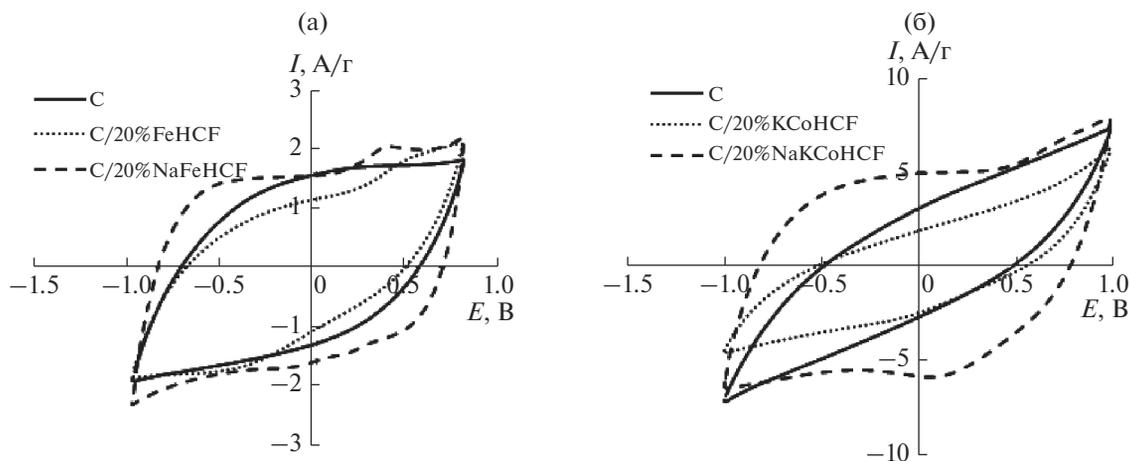


Рис. 5. Циклические вольтамперные кривые, снятые на угольном электроде и композитных электродах C/20%FeHCF, C/20%NaFeHCF при $v = 25$ мВ/с (а) и C/20%KCoHCF, C/20%NaKCoHCF при $v = 100$ мВ/с (б).

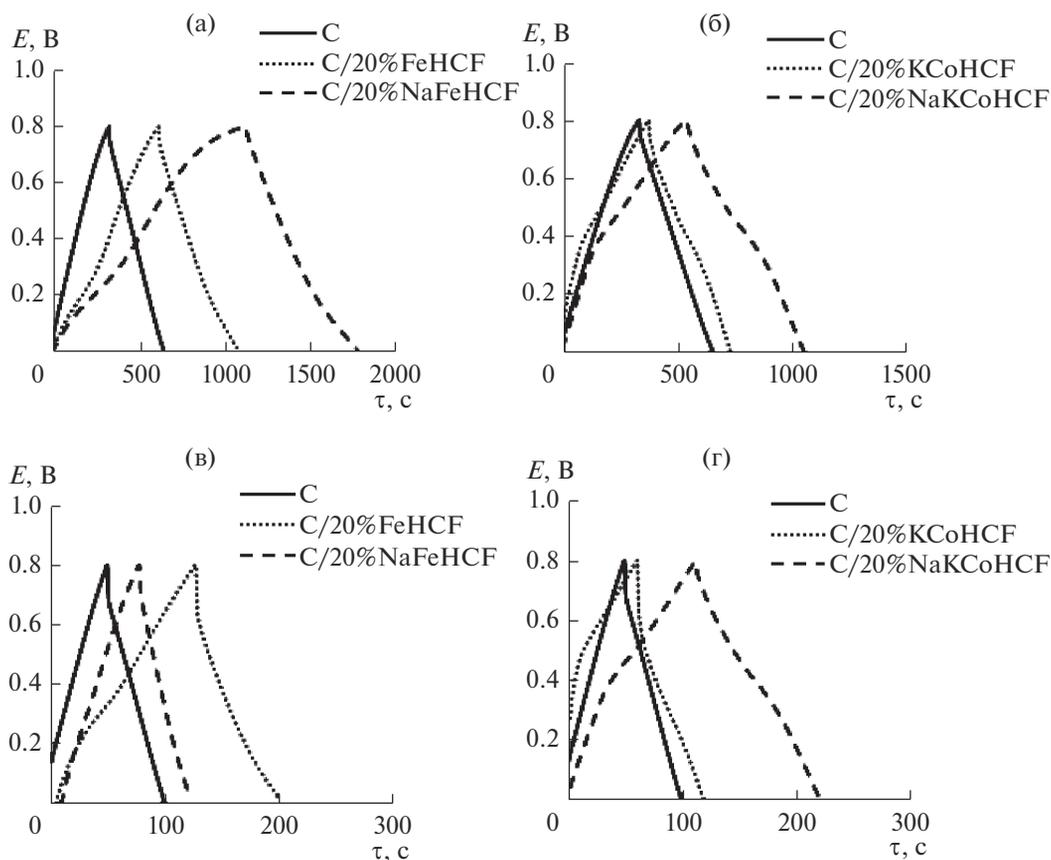


Рис. 6. Гальваностатические заряд-разрядные кривые для угольного и композитных электродов, полученные при $I_{уд} = 0.1$ (а, б) и 0.5 А/г (в, г) в 1 М растворе Na_2SO_4 .

Сопротивление переноса заряда R_2 имеет наибольшее значение для композитов C/20%FeHCF, C/20%KCoHCF и составляет 43.3 и 44.5 Ом соответственно. Введение натрия в структуру мате-

риалов приводит к уменьшению сопротивления переноса заряда. Для электрода C/20%NaFeHCF R_2 уменьшается до 20.4 Ом, а в случае C/20%NaKCoHCF $R_2 = 6.2$ Ом и приближается к

Таблица 1. Зависимость удельной разрядной емкости $C_{уд}$ и падения напряжения ΔE от удельного тока заряда-разряда для угольного и композитных электродов

Электрод	$C_{уд}, \Phi/\text{г}$	$\Delta E, \text{мВ}$	$C_{уд}, \Phi/\text{г}$	$\Delta E, \text{мВ}$
	0.1*		0.5*	
C	56	44	38	120
C/20%FeHCF	67	41	45	167
C/20%NaFeHCF	77	17	53	104
C/20%KCoHCF	75	28	44	177
C/20%NaKCoHCF	78	10	69	38

* $I_{уд}, \text{А/г}$.

значению, полученному для угольного электрода – 3.4 Ом. Уменьшение R_2 свидетельствует о быстром переносе заряда на границе раздела между материалом электрода C/20%NaKCoHCF и электролитом и протекании окислительно-восстановительного процесса с наибольшей скоростью. Переносы электрона и катиона натрия взаимосвязаны [21].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено улучшение электрохимических свойств композитных электродов по сравнению с угольным электродом за счет протекания фара-

деевских реакций. Для композитных электродов C/20%KCoHCF и C/20%NaKCoHCF разность потенциалов анодного и катодного пиков составляет 0.09 В, что указывает на лучшую обратимость окислительно-восстановительного процесса по сравнению с материалами C/20%FeHCF и C/20%NaFeHCF. С помощью элементного анализа поверхности доказано внедрение натрия в структуру материалов. Введение катиона натрия в C/20%FeHCF и C/20%KCoHCF увеличивает удельную емкость композитных электродов при высоких скоростях развертки и снижает сопротивление переноса заряда.

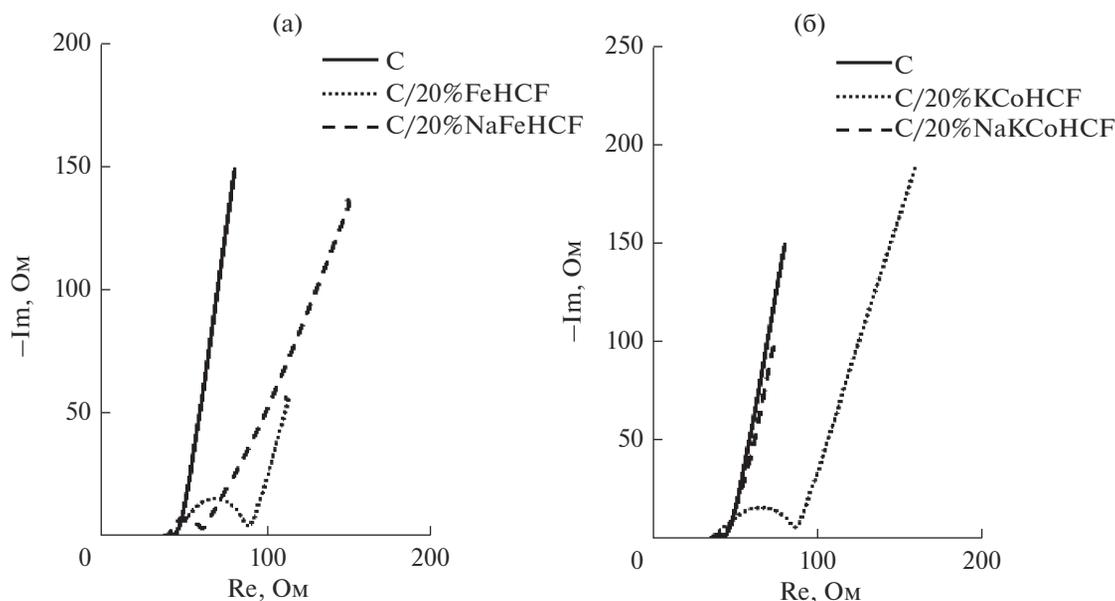


Рис. 7. Диаграммы Найквиста, полученные при 14 мГц–500 кГц для угольного и композитных электродов при $E = 0 \text{ В}$.

Таким образом, композитные электроды можно рассматривать как перспективный материал для положительных электродов в электрохимических конденсаторах.

БЛАГОДАРНОСТЬ

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

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. *Jia Z., Wangab J., Wang Y.* Electrochemical Sodium Storage of Copper Hexacyanoferrate with a Well-Defined Open Framework for Sodium Ion Batteries // *RSC Adv.* 2014. № 4. P. 22768–22774. <https://doi.org/10.1039/c4ra02559h>
2. *Giorgetti M., Berrettoni M., Filipponi A., Kulesza P., Marassi R.* Evidence of Four-Body Contributions in the EXAFS spectrum of $\text{Na}_2\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ // *Chem. Phys. Lett.* 1997. V. 275. № 1–2. P. 108–112. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(97\)00724-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(97)00724-0)
3. *Wessels C., Huggins R., Cui Y.* Copper Hexacyanoferrate Battery Electrodes with Long Cycle Life and High Power // *J. Nat. Commun.* 2011. V. 2. № 550. <https://doi.org/10.1038/ncomms1563>
4. *He Y., Zhang P., Wang M., Wang F., Tan D., Li Y., Zhuang X., Zhang F., Feng X.* Nano-Sandwiched Metal Hexacyanoferrate/Graphene Hybrid Thin Films for In-Plane Asymmetric Micro-Supercapacitors with Ultrahigh Energy Density // *Mater. Horiz.* 2019. № 6. P. 1041–1049. <https://doi.org/10.1039/C9MH00063A>
5. *Padolfo A., Hollenkamp A.* Carbon Properties and Their Role in Supercapacitors // *J. Power Sources.* 2006. V. 157. № 1. P. 11–27. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.02.065>
6. *Bonnefoia L., Simona P., Fauvarquea J.F., Sarrazinb C., Sarraub J.F., Dugasta A.* Electrode Compositions for Carbon Power Supercapacitors // *J. Power Sources.* 1999. V. 80. № 1–2. P. 149–155. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(99\)00069-5](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00069-5)
7. *Рычагов А.Ю., Вольфкович Ю.М., Воротынецов 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 // *Электрохимическая энергетика.* 2012. Т. 12. № 4. С. 167–180.
8. *Frackowiak E., Béguin F.* Carbon Materials for the Electrochemical Storage of Energy in Capacitors // *Carbon.* 2001. V. 39. P. 937–950. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00183-4](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00183-4)
9. *Вольфкович Ю.М., Михалин А.А., Бограчев Д.А., Соценкин В.Е.* Углеродные электроды с большой псевдоёмкостью для суперконденсаторов // *Электрохимия.* 2012. Т. 48. № 4. С. 467–477.
10. *Грызлов Д.Ю., Рычагов А.Ю., Скундин А.М., Кулова Т.Л.* Исследование активированного угля серии P2 компании ENER G2 в качестве материала для суперконденсаторов с неводным электролитом // *Электрохимическая энергетика.* 2015. Т. 15. № 4. С. 160–166. <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2015-15-4-160-166>
11. *Lee W.J., Hwang T.H., Hwang J.O., Kim H.W., Lim J., Jeong H.Y., Shim J., Han T.H., Kim J.Y., Choi J.W., Kim S.O.* N-Doped Graphitic Self-Encapsulation for High Performance Silicon Anodes in Lithium-Ion Batteries // *Energy Environ. Sci.* 2014. V. 7. № 2. P. 621–626. <https://doi.org/10.1039/c3ee43322f>
12. *Jayalakshmi M., Balasubramanian K.* Simple Capacitors to Supercapacitors – An Overview // *Int. J. Electrochem. Sci.* 2008. № 3. P. 1196–1217.
13. *Conway B.E.* Electrochemical Capacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications. L.: Kluwer, 1999. 698 p.
14. *Burke A.* Ultracapacitors: Why, How, and Where is the Technology // *J. Power Sources.* 2000. V. 91. № 1. P. 37–50. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(00\)00485-7](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(00)00485-7)
15. *Pabst W., Gregorová E.* Characterization of Particles and Particle Systems. Prague: ICT, 2007. 122 p.
16. *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>
17. *Sun H., Sun H., Wang W., Jiao H., Jiao S.* $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$: A Cathode Material for Sodium-Ion Batteries // *RSC Adv.* 2014. V. 4. № 81. P. 42991–42995. <https://doi.org/10.1039/C4RA07531E>
18. *Omarova M., Koishybay A., Yesibolati N., Mentbayeva A., Umirov N., Ismailov K., Adair D., Babaa M.-R., Kurmanbayeva I., Bakenov Z.* Nickel Hexacyanoferrate Nanoparticles as a Low Cost Cathode Material for Lithium-Ion Batteries // *Electrochim. Acta.* 2015. V. 184. P. 58–63. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.10.031>
19. *Pasta M., Colin W., Liu N., Nelson J., McDowell M., Huggins R., Toney M., Cui Y.* Full Open-Framework Batteries for Stationary Energy Storage // *Nat. Commun.* 2014. V. 5. 3007. <https://doi.org/10.1038/ncomms4007>
20. *Lu K., Song B., Gao X., Dai H., Zhang J., Ma H.* High-Energy Cobalt Hexacyanoferrate and Carbon Microspheres Aqueous Sodium-Ion Capacitors // *J. Power Sources.* 2016. V. 303. P. 347–353. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.11.031>
21. *Lu K., Li D., Gao X., Dai H., Wang N., Ma H.* An Advanced Aqueous Sodium-Ion Supercapacitor with a Manganese Hexacyanoferrate Cathode and a $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{rGO}$ Anode // *J. Mater. Chem. A.* 2015. V. 3. № 31. P. 16013–16019. <https://doi.org/10.1039/C5TA04244E>