

УДК 541.136

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ,
СОДЕРЖАЩИХ НАНОЧАСТИЦЫ СОЛЕЙ МЕДИ**

А. Г. Бережная[✉], В. В. Чернявина, И. О. Лепешкин

*Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Южный федеральный университет»
344006, Россия, Ростов-на-Дону, Б. Садовая, 105*

[✉] E-mail: berezhnaya-aleksandra@mail.ru

Поступила в редакцию: 28.04.2020 / Принята: 12.05.2020 / Опубликовано: 30.09.2020

Исследованы энергетические свойства новых композитных электродных материалов, пригодных для электрохимических конденсаторов. Композитные электроды изготовлены на основе активированного угля Norit A и синтезированных малорастворимых солей меди: иодида меди (I) и гексацианоферратов (II) и (III) разного состава. Состав солей подтвержден методом элементного анализа, размер частиц определен по уравнению Шеррера из данных рентгенофазового анализа. Электрохимические характеристики электродов определены методами цикловольтамперометрии, заряд-разрядных гальваностатических кривых и импедансной спектроскопии. Установлено, что композитные материалы, содержащие 5–30 мас.% иодида меди и гексацианоферрата (II) меди, имеют меньшие по сравнению с чистым угольным электродом емкостные характеристики. Введение в электродный материал двойных гексацианоферратов (II) и (III) меди, калия приводит к повышению удельной емкости на 30 и 20 % по сравнению с угольным электродом соответственно.

Ключевые слова: электрохимический конденсатор, гексацианоферрат меди, калия, сульфат натрия, емкость, иодид меди (I).

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

Electrochemical Properties of the Composite Electrodes Containing Nanoparticles of Copper Salts

Alexandra G. Berezhnaya[✉], <https://orcid.org/0000-0002-9931-6333>, berezhnaya-aleksandra@mail.ru

Valentina V. Chernyavina, <https://orcid.org/0000-0002-6111-0444>, vchernyavina@yandex.ru

Igor O. Lepeschkin, <https://orcid.org/0000-0002-5318-2739>, Lepeschkin.igor@mail.ru

*Southern Federal University
105 B. Sadovaya St., Rostov-on-Don 344006, Russia*

Received: 28 April 2020 / Accepted: 12 May 2020 / Published: 30 September 2020

The energetic properties of the new composite electrode materials suitable for electrochemical capacitors were investigated. Composite electrodes were made using Norit A activated carbon and synthesized sparingly soluble copper salts such as copper iodide(I) and hexacyanoferrates (II), etc. (III). The composition of the salts was confirmed by elemental analysis and the particle size was determined by the Scherrer equation using the data of X-ray phase analysis. The electrochemical characteristics of the electrodes were determined with the help of cyclic voltammetry, chargedischarge galvanostatic curves, and impedance spectroscopy. It was found that the composite materials containing 5–30 wt.% of copper iodide and copper hexacyanoferrate (II) had lower capacitive characteristics compared with the pure carbon electrode. The introduction of double hexacyanoferrates (II), copper (III) and potassium into the electrode material led to the increase in the specific capacitance by 30 and 20% respectively, compared with a carbon electrode.

Keywords: electrochemical capacitor, copper hexacyanoferrate, potassium, sodium sulfate, capacity, copper (I) iodide.

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-3-132-145>

ВВЕДЕНИЕ

Одним из важнейших направлений современной электрохимической энергетики является создание и усовершенствование перезаряжаемых электрохимических устройств с высокими мощностными и энергетическими характеристиками. С этой точки зрения наибольшего интереса заслуживают электрохимические конденсаторы, которые обычно используют для обеспечения импульсной или пиковой мощности в каком-либо устройстве, а также для кратковременного снабжения энергией.

Принцип действия электрохимических конденсаторов основан на зарядении двойного электрического слоя, а также протекании квазиобратимых фарадеевских реакций [1].

В последнее время все больше внимания уделяют композитным электродам, которые увеличивают емкостные характеристики и продлевают срок службы электрохимического устройства [2,3]. Комбинированные электроды часто состоят из активированного угля с высокоразвитой поверхностью и добавки, в качестве которой могут выступать оксиды и соли. Гексацианоферраты переходных металлов (ГЦФПМ) представляют собой важный класс стабильных координационных соединений [4–6]. Наночастицы ГЦФ цинка, кобальта, хрома, железа, никеля и меди привлекают внимание ученых из-за своеобразной химии твердого тела, структурных характеристик, а также химических, электрохимических, электрокаталитических и ионообменных свойств [7–11].

Гексацианоферраты проявляют как ионную проводимость, так и окислительно-восстановительные свойства, что делает их актуальными для использования в компонентных электродах [12–14]. Уникальными свойствами ГЦФПМ являются возможность формирования твердых пленок и простота манипулирования структурами [15]. Комбинация нескольких ГЦФПМ приводит к получению материалов, которые используются при изготовлении датчиков [16], химическом осаждении радиоактивного цезия

из отработанных растворов [17] и хранения водорода [18].

Большинство ГЦФПМ имеют цеолитную структуру, которая обеспечивает диффузию ионов внутрь и наружу для поддержания нейтральности заряда. Из-за этого наночастицы гексацианоферратов переходных металлов не подвергаются растворению при окислении или восстановлении, что делает их привлекательными для применения.

Цеолитная структура гексацианоферрата меди ГЦФМ позволяет различным ионам проникать в его решетку в отличие от ГЦФ железа. Диаметры каналов ГЦФЖ малы, и катион щелочного металла не может перемещаться по решетке. ГЦФМ представляет собой кубическую гранцентрированную структуру со сменными катионами (Cu^{2+} , K^+ , Na^+), слабо связанными с другими атомами и молекулами цеолитной воды. ГЦФМ обладает повышенной стабильностью в физиологических растворах по сравнению с модифицированными ГЦФЖ электродами, что приводит к появлению датчиков с более высокой стабильностью работы [19–21].

За счет рассмотренных выше свойств гексацианоферрат меди может оказаться перспективным компонентом электродных материалов для электрохимических конденсаторов.

В настоящей статье приведен сравнительный анализ нескольких видов комбинированных электродных материалов, содержащих в своем составе наночастицы гексацианоферратов (II), (III) меди и иодида меди (I).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез солей

В основу синтеза иодида меди положена реакция взаимодействия сульфата меди с иодидом калия в мольном соотношении 1 : 2. Гексацианоферрат (II) меди, а также гексацианоферрат (II) калия, меди и гексацианоферрат (III) калия и меди получены при стехиометрическом мольном соотноше-

нии растворов сульфата меди и комплексной соли. Равные объемы реагентов из бюреток медленно по каплям при постоянном интенсивном перемешивании добавляли в стакан с дистиллированной водой. Синтез проводили при комнатной температуре. Полученный осадок иодида меди или комплексной соли отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и выдерживали в сушильном шкафу при температуре 60°C в течение 4 часов.

Исследование состава солей

Исследование микроструктуры и элементного состава полученных солей выполнено на растровом электронном микроскопе VEGA II LMU (Tescan, Чехия) с системой энергодисперсионного микроанализа INGA ENERGY 450/XT (Silicon Drift, Чехия). Изображения получены с помощью детектора BSE. Определение элементного состава выполнено системой энергодисперсионного микроанализа INGA ENERGY 450 XT на уровне полуколичественного анализа. Исследования проводились при ускоряющем напряжении 20 kV; время набора – не менее 40 с.

Дифрактограммы полученных соединений регистрировали в интервале углов $2\theta = 5^\circ\text{--}60^\circ$ на дифрактометре «Дрон-7» (НПП «Буревестник», Россия) с использованием отфильтрованного $\text{Cu } K_\alpha$ -излучения ($\lambda = 0.154056$ нм) при комнатной температуре. Расчет размера частиц D проводили для характерного отражения 111 по формуле Шеррера [22]:

$$D = \frac{K\lambda}{FWHM \cos \theta},$$

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.

Изготовление электродов

Композитные электроды готовили из активированного угля (АУ) марки Norit А

(АУ Norit А) и синтезированных солей. Навески АУ, соли (массовая доля 5, 10, 20 и 30%) и поливинилиденфторида (массовая доля 5%) помещали в чистую емкость, по каплям добавляли N-метилпирролидон до достижения необходимой консистенции. Емкость плотно закрывали и помещали на 15 мин в ультразвуковую ванну.

В качестве подложки для электрода использовали никелевую фольгу размером (30×10) мм, которую предварительно зачищали наждачной бумагой и обезжиривали этиловым спиртом. На одну сторону фольги кисточкой наносили электродный материал так, чтобы он занимал площадь (10×10) мм. Образцы помещали в сушильный шкаф и выдерживали при температуре 60°C в течение одного часа. После охлаждения до комнатной температуры на образцы наносили второй слой электродного материала и снова сушили до постоянной массы. Для работы отбирали электроды с приблизительно одинаковой массой материала. Каждое измерение воспроизводили три раза. Погрешность при определении емкости составляет $\pm 5\%$.

Исследовали емкостные характеристики следующих электродных материалов:

- АУ Norit А;
- АУ Norit А и CuI ;
- АУ Norit А и $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$;
- АУ Norit А и $\text{K}_2\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$;
- АУ Norit А и $\text{KCu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$;
- АУ Norit А, $\text{K}_2\text{Cu}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и CuI ;
- АУ Norit А, $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и CuI .

Электрохимические измерения

Электрохимические измерения проводены на потенциостате-гальваностате «Р-20Х» (ООО «Элинс», Россия) в трехэлектродной ячейке с вспомогательным электродом из стеклоуглерода и хлоридсеребряным электродом сравнения, относительно которого представлены потенциалы (E) в работе. Циклические вольтамперограммы (ЦВА) сняты при скоростях развертки потенциала v от 2 до 100 мВ/с, гальваностатические кри-

вые зарегистрированы в интервале токов заряда/разряда от 0.1 до 10 А.

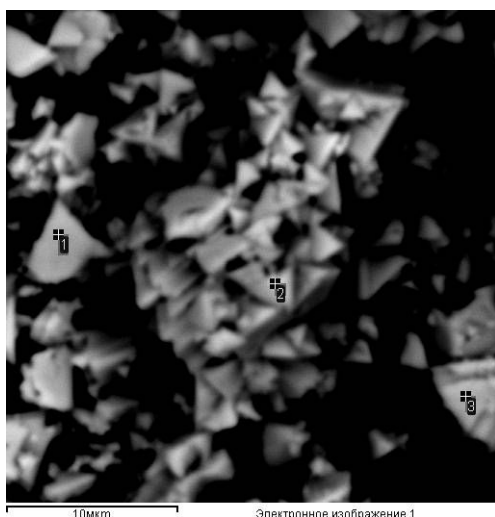
Импедансные измерения проводили на импедансметре «ZPack-2» (ООО «Элинс», Черноголовка, Россия) в двухэлектродной ячейке с одинаковыми электродами при потенциале 0 В, интервал частот от 10 мГ до 500 кГ.

В качестве рабочего электролита использовали 1 М раствор сульфата натрия.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные элементного анализа иодида меди (I), гексацианоферрита калия, меди (II) и гексацианоферрита меди представлены на рис. 1.

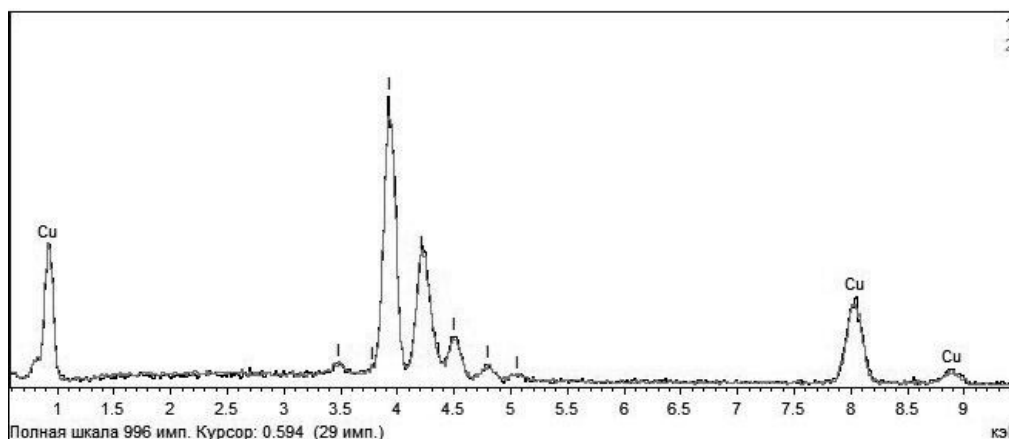
Синтезированные соли характеризуются фазовой и химической неоднородностью, о чем свидетельствуют разные оттенки полученных изображений. Фазы и участки, имеющие больший атомный вес, окрашены в более светлые тона. Определение элементного состава выполнено на уровне полуколичественного анализа без учета элементов С, N, O и H. Однако даже полуколичественный анализ позволяет идентифицировать мольное соотношение тяжелых элементов в полученных соединениях. Так, соотношения элементов в соединениях *a* (см. рис. 1) (Cu : I), *б* и *в* (K : Cu : Fe) составляют 1 : 1, (1.45 ± 0.15) : (1.19 ± 0.024) : 1 и 0.3 : 1.7 : 1 соответственно. Это позволяет с известной долей приближения идентифицировать дан-



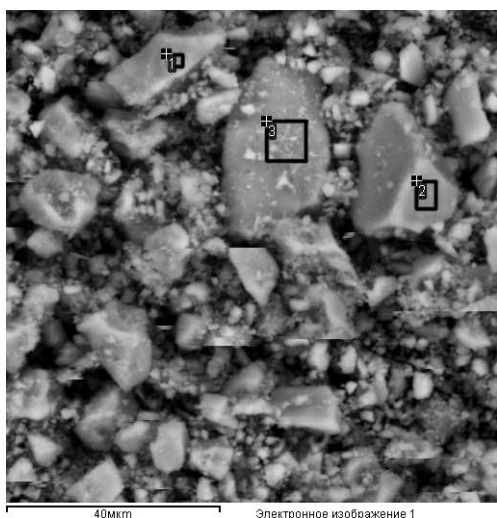
Состав в вес. %

	Cu	I	Итог
1	31.32	68.23	99.55
2	31.57	68.40	99.97
3	31.98	67.23	99.21
б	0.48	0.39	

Спектры EDX



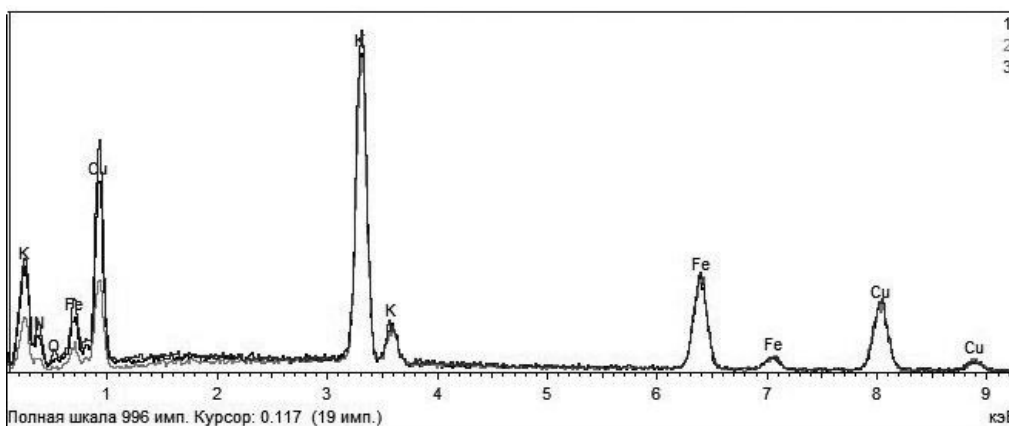
a/a



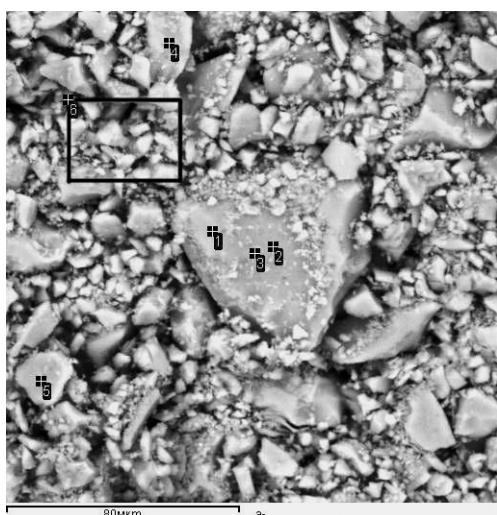
Состав в вес.%

	К	Fe	Сu	Итог
1	15.58	14.58	19.91	50.07
2	14.62	14.08	19.39	48.09
3	16.48	14.95	20.50	51.93
б	0.33	0.21	0.32	

Спектры EDX



б/б



Состав в вес.%

	S	К	Fe	Сu	Итог
1	0.18	3.87	16.64	31.92	52.61
2	0.26	3.85	16.33	31.63	52.07
3	0.36	4.18	16.97	32.05	53.56
4	0.27	4.38	19.05	35.16	58.86
6	0.32	3.79	15.92	31.16	51.19

в/с

Рис. 1. Электронное изображение порошков и спектров EDX иодида меди (а), гексацианоферрита калия, меди (б) и гексацианоферрита меди (в)

Fig.1. The electronic picture of the powders and EDX spectra of copper iodide (a), potassium hexacyanoferrite, copper (b) and copper hexacyanoferrite (c)

ные соли как CuI (а), $K_2Cu[Fe(CN)_6]$ (б) и $Cu_2[Fe(CN)_6]$ (в).

Расчитанный по уравнению Шеррера размер частиц для полученных CuI, $K_2Cu[Fe(CN)_6]$ и $Cu_2[Fe(CN)_6]$ составляет 400, 8.8 и 14 нм соответственно.

На рис. 2 представлены циклические вольтфарадные кривые угольного и композитных электродов с содержанием соли 20 мас.% при различных скоростях развертки.

В случае электродного материала, полученного на основе чистого активированного угля Norit А, прямоугольная форма кривых реализуется практически при всех скоростях развертки потенциала v . Введение в углеродный материал чистых солей CuI (см. рис. 2, б), $K_2Cu[Fe(CN)_6]$ (см. рис. 2, в), $Cu_2[Fe(CN)_6]$ (см. рис. 2, г), а также их смесей, полученных соосаждением (см. рис. 2, д, е) и механическим смешением (см. рис. 2, ж), приводит к изменению вида вольтфарадных кривых. Так, при введении иодида меди в области потенциалов E от 0.24 до 0.38 В наблюдаются пики окисления и восстановления меди, более четко проявляющиеся при низких скоростях развертки потенциала и нивелирующиеся при больших скоростях. Удельная емкость заряда по сравнению с чистым АУ уменьшается, особенно при больших v (табл. 1).

При введении в электродный материал равной массы $Cu_2[Fe(CN)_6]$ и двойной соли $K_2Cu[Fe(CN)_6]$ меняется положение пиков окисления/восстановления, поскольку они отвечают процессам, протекающим с участием железа. Пики реализуются в области более положительных потенциалов. При добавлении в материал гексацианоферрата (II) меди, как и иодида меди, удельная емкость по сопоставлению с чистым угольным электродом падает. Введение же двойной соли, характеризующейся меньшими размерами частиц по сравнению с CuI и $Cu_2[Fe(CN)_6]$, ведет к росту удельной емкости (см. табл. 1).

Одновременное введение в электродный материал CuI и $Cu_2[Fe(CN)_6]$, полученных соосаждением, также не приводит

к увеличению емкости. При использовании смеси CuI и $K_2Cu[Fe(CN)_6]$ удельная емкость достаточно близка к значениям, наблюдаемым при введении чистой двойной соли. Пики в области потенциалов 0.24–0.38 В, наблюдаемые для иодида меди, в обоих случаях не проявляются. Однако, если в электродный материал ввести индивидуальные соли в соотношении 1 : 1 при суммарной массовой доле 20%, пики в указанной области потенциалов реализуются при $v \leq 25$ мВ/с (см. рис. 2, ж). Удельная емкость электродов при малых скоростях развертки потенциала остается близкой к значениям, которые наблюдались у материала с индивидуальным ионидом меди.

Следует отметить, что замена $K_4[Fe(CN)_6]$ на $K_3[Fe(CN)_6]$ при синтезе двойной соли приводит к небольшому уменьшению емкостных характеристик электрода, которая остается выше емкости чистого угольного электрода (см. табл. 1).

Таким образом, введение только синтезированных двойных солей гексацианоферрата (II) и гексацианоферрата (III) меди и калия в электродный материал приводит к росту емкостных характеристик по сравнению с чистым АУ Norit А. Увеличение емкости данных композитных электродов может быть обусловлено интеркаляцией/деинтеркаляцией катионов калия при заряде и разряде [23]. Размеры наночастиц указанных солей приблизительно одинаковы и составляют 8.8 и 9 нм.

Рассмотрим влияние содержания солей в электродном материале на емкостные характеристики. На рис. 3 представлена зависимость удельной емкости композитных электродов с разным содержанием иодида меди и гексацианоферрата (II) калия, меди при разной скорости развертки потенциала. В большинстве случаев электроды с меньшим содержанием иодида меди имеют лучшие емкостные характеристики и близки к параметрам чистого угольного электрода. Следовательно, достаточно крупные частицы соли снижают удельную поверхность и, соответственно, емкость электрода. Умень-

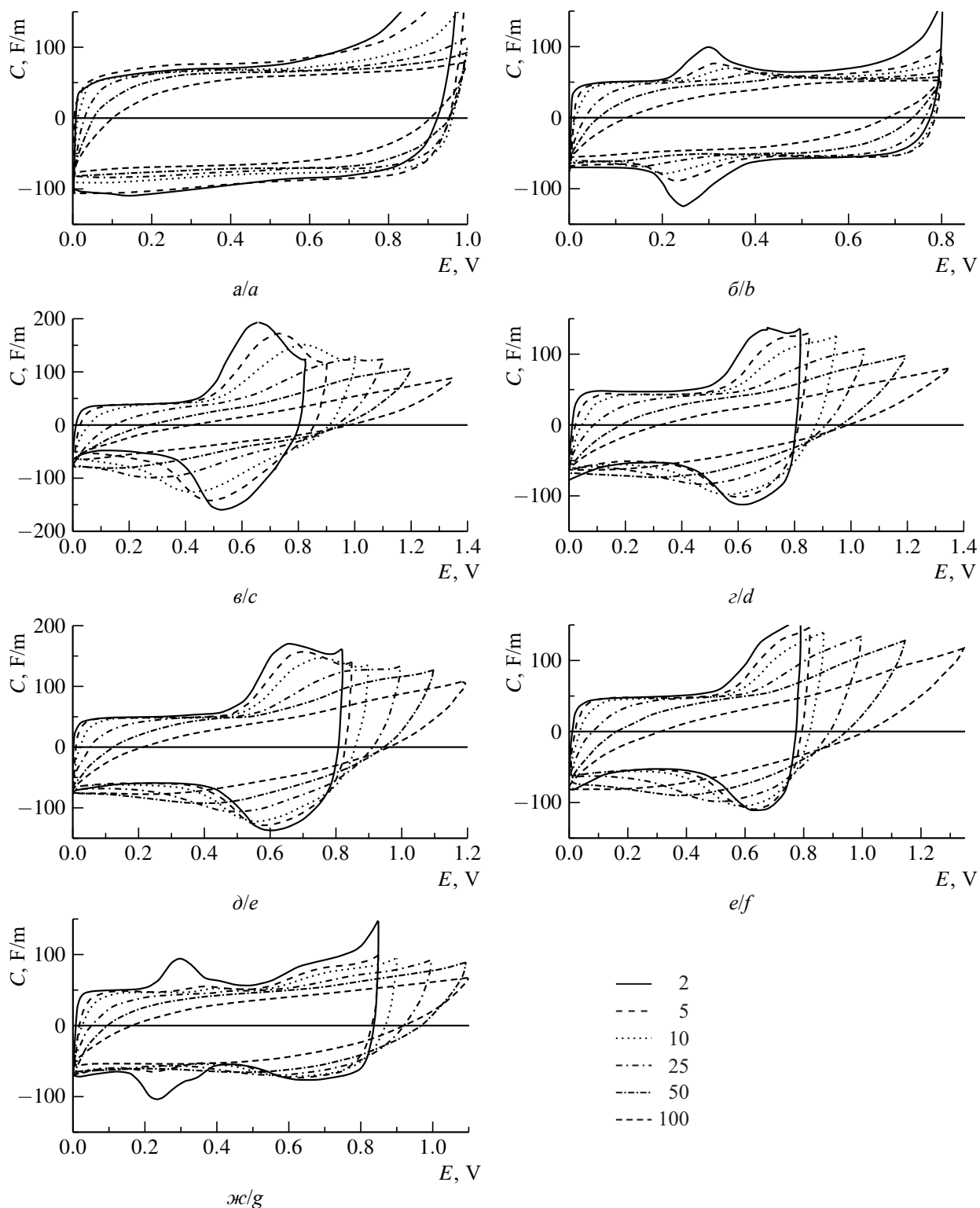


Рис. 2. Циклические вольт-фарадные кривые угольного (а) и композитных электродов (б-г) в зависимости от скорости сканирования потенциала (мВ/с) и природы добавки: б – CuI; в – $K_2Cu[Fe(CN)_6]$; г – $Cu_2[Fe(CN)_6]$; д – $K_2Cu[Fe(CN)_6] + CuI$; е – $Cu_2[Fe(CN)_6] + CuI$; ж – $K_2Cu[Fe(CN)_6]$ (10%) + CuI(10%)

Fig. 2. Cyclic volt-farad curves of carbon (a) and composite electrodes (b-f) depending on the scan speed of the potential (mV/s) and on the additive type: b – CuI; c – $K_2Cu[Fe(CN)_6]$; d – $Cu_2[Fe(CN)_6]$; e – $K_2Cu[Fe(CN)_6] + CuI$; f – $Cu_2[Fe(CN)_6] + CuI$; g – $K_2Cu[Fe(CN)_6]$ (10%) + CuI(10%)

Таблица 1 / Table 1

Зависимость удельной ёмкости композитных электродов от скорости сканирования потенциала
 Dependence of the specific capacitance of composite electrodes on the scan speed of the potential

Состав электрода	Значение удельной зарядной ёмкости $C_{уд}$, Ф/г					
	Скорость сканирования потенциала v , мВ/с					
	2	5	10	25	50	100
АУ Norit А	80	77	74	73	65	62
АУ Norit А и CuI	66	67	60	57	51	40
АУ Norit А и $K_2Cu[Fe(CN)_6]$	116	107	101	101	92	62
АУ Norit А и $Cu_2[Fe(CN)_6]$	74	66	68	61	63	44
АУ Norit А и CuI с $K_2Cu[Fe(CN)_6]$	94	101	96	90	78	62
АУ Norit А и CuI с $Cu_2[Fe(CN)_6]$	70	70	72	72	67	57
АУ Norit А и CuI с $K_2Cu[Fe(CN)_6]$ (1 : 1)	73	61	59	59	59	48
АУ Norit А и $KCu[Fe(CN)_6]$	100	94	89	86	82	67

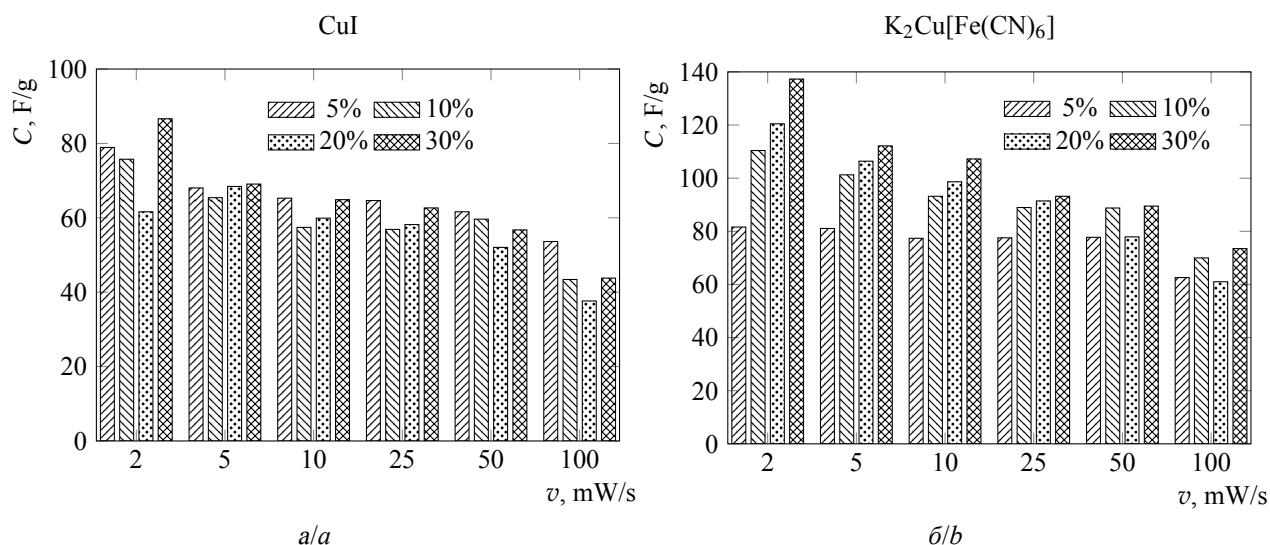


Рис. 3. Зависимость разрядной удельной ёмкости от массовой доли соли CuI (а) и соли $K_2Cu[Fe(CN)_6]$ (б) в электродном материале и скорости сканирования потенциала

Fig. 3. Dependence of the discharge specific capacity on the mass content of salt CuI (a) and $K_2Cu[Fe(CN)_6]$ (b) in the electrode material and the scan speed of the potential

шение ёмкости за счет снижения площади поверхности не компенсируется вкладом псевдоёмкости.

В случае материалов с двойной солью лучшие ёмкостные характеристики реали-

зуются у электродов с наибольшим содержанием гексацианоферрата (II) калия, меди независимо от скорости развертки потенциала. Следует отметить также большее снижение ёмкости электродов при росте скоро-

сти сканирования потенциала и содержания соли в материале по сравнению с чистым угольным электродом (см. табл. 1, рис. 3). Так, при $v = 100$ мВ/с удельная емкость угольного электрода снижается на 25 % по сравнению со значением при $v = 2$ мВ/с, в случае же композитных электродов при содержании соли 10 и 30 мас.% снижение составляет 37 и 46 % соответственно.

На рис. 4 представлены типичные заряд-разрядные кривые угольного и композитных электродов в зависимости от природы соли и ее содержания в материале.

На гальваностатических кривых композитных электродов в большей или меньшей степени в зависимости от силы тока заряда/разряда прослеживается протекание окислительно-восстановительных процессов. Их наличие ведет к увеличению энергетических характеристик электродного материала с $K_2Cu[Fe(CN)_6]$ при росте удельного тока по сравнению с угольным (табл. 2).

Удельные емкости, полученные из заряд-разрядных кривых, находятся в хорошем соответствии с данными ЦВА (см. рис. 1, табл. 2). Хорошими электрохимическими характеристиками обладают композитные электроды, содержащие двойные соли.

На рис. 5 представлены спектры импеданса угольного и композитных электродов. В высокочастотной области только у угольного и электрода с добавкой $Cu_2[Fe(CN)_6]$ наблюдаются явно выраженные полуокружности. В работе [24] их приписывают сопротивлению псевдопереноса и связывают с пористой структурой электрода. В случае других композитных электродов полуокружности не реализуются. Отличие в диаграммах можно связать и с разным распределением пор по радиусам. В области средних частот на диаграммах наблюдаются прямые с наклоном 45° , которые связаны с мультипористым характером электродных материалов [25]. В области низких частот реализуются линии, близкие к вертикальным, и емкост-

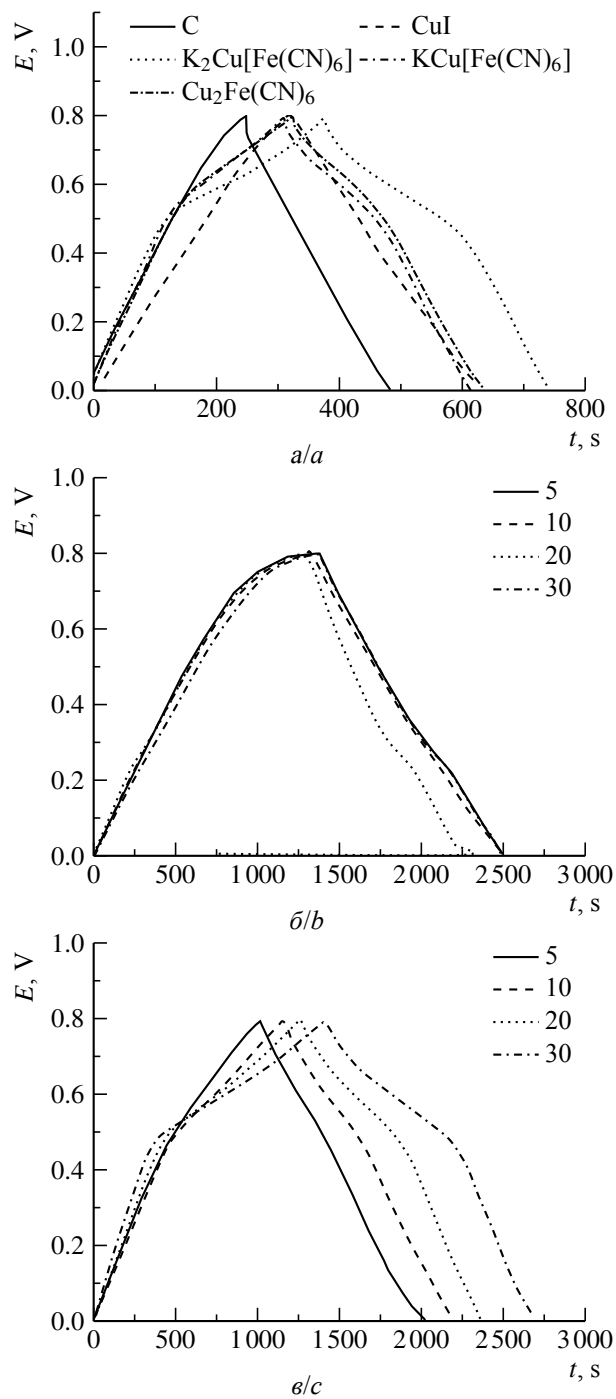


Рис. 4. Заряд-разрядные кривые угольного и композитных электродов в зависимости от природы соли (а) при токе заряда 1 мА и массовой доле соли 20% и от содержания соли CuI (б) и $K_2Cu[Fe(CN)_6]$ (в) электродном материале при токе 0.3 мА

Fig. 4. Charge-discharge curves of the carbon and the composite electrodes depending on the type of the salt (a) at the charge current of 1 mA and the mass content of salt of 20% and on the salt content of CuI (b) and $K_2Cu[Fe(CN)_6]$ (c) in the electrode material at the current of 0.3 mA

Таблица 2 / Table 2

Изменение удельной емкости разряда угольного и композитных электродов (20 мас. %) в зависимости от удельного тока заряда-разряда

The change in the specific discharge capacity of the coal and composite electrodes (20 wt.%) depending on the specific charge-discharge current

Состав электрода	Удельная емкость разряда C , Ф/г для тока I , А/г					
	0.02	0.2	0.4	1.0	1.4	2.0
АУ Norit А	–	103	100	87	82	80
АУ Norit А и CuI	70	63	60	68	55	55
АУ Norit А и $Cu_2[Fe(CN)_6]$	80	72	68	59	56	53
АУ Norit А и $K_2Cu[Fe(CN)_6]$	106	112	100	101	94	89
АУ Norit А и $KCu[Fe(CN)_6]$	100	90	86	80	76	72

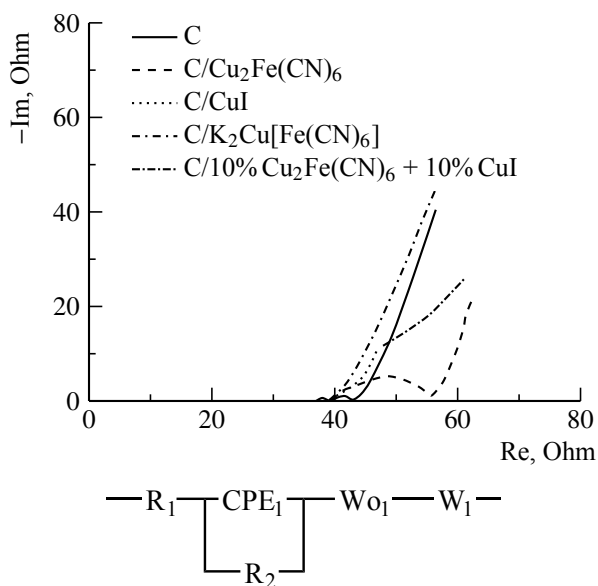


Рис. 5. Спектры импеданса угольного и композитных электродов

Fig. 5. Impedance spectra of carbon and composite electrodes

ное поведение электродов определяется насыщением заряда.

Полученные зависимости удовлетворительно описываются эквивалентной схемой, представленной на рис. 5. В нее входят сопротивление переноса заряда, элемент постоянной фазы и элементы электролита, сопротивление Варбурга – импедансы полубесконечной диффузии к электроду (W_1) и диффузии конечной длины с отражающей границей (W_{o1}) [26]. Расчетные значения R_1 и R_2 представлены в табл. 3.

Расчетные характеристики композитного материала, содержащего двойную соль и имеющего большие значения емкости, близки к параметрам чистого угольного электрода. При этом на годографе данного материала отсутствует полукруг в высоко частотной области (см. рис. 5).

Таблица 3 / Table 3

Расчетные значения R_1 и R_2 в зависимости от состава электродного материала

The estimated values of R_1 and R_2 depending on the composition of the electrode material

Параметр	Значение параметра для материала				
	Norit A	Norit A + CuI	Norit A + $Cu_2[Fe(CN)_6]$	Norit A + $K_2CuFe(CN)_6]$	Norit A + CuI + $K_2CuFe(CN)_6]$
R_1 , Ом	39.25	37.12	39.22	36.05	36.90
R_2 , Ом	3.96	1.92	16.56	3.04	1.98

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, емкостные характеристики композитных электродов существенно зависят от размера частиц использованных компонентов. Введение крупных (400 нм) частиц иодида меди, несмотря на наличие псевдоемкости, ведет к уменьшению удельных характеристик электрода. Введение в активированный уголь Norit А двойных солей $K_2Cu[Fe(CN)_6]$ или

$KCu[Fe(CN)_6]$, имеющих размер 8.8 и 9 нм, приводит к повышению удельной емкости материала при высоких скоростях сканирования потенциала или токах заряда/разряда. Наличие в композите $Cu_2[Fe(CN)_6]$ с близким к двойным солям размером частиц (14 нм) не ведет к повышению емкости, что свидетельствует о вкладе интеркаляции/деинтеркаляции щелочного металла при заряде и разряде электрода.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы признательны кандидату геолого-минералогических наук Попову Юрию Витальевичу – руководителю центра коллективного пользования «Центр исследований минерального сырья и состояния окружающей среды» Института наук о Земле Южного федерального университета за проведение рентгенофазовых измерений и определение элементного анализа полученных солей.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors are grateful to the candidate of geological and mineralogical sciences Yuri V. Popov – Head of the Core Facilities Center “Center for Research on Mineral Resources and State Environment” Institute of Earth Sciences Southern Federal University for conducting Xray phase measurements and determination of elemental analysis of the obtained salts.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Barsukov I. V., Johnson C., Doninger E., Barsukov V. Z. New Carbon Based Materials for Electrochemical Energy Storage Systems: Batteries, Supercapacitors and Fuel Cells (NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry). New York: Springer, 2006. 297 p.
2. Frackowiak E., Beguin F. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors // Carbon. 2001. Vol. 39. P. 937–950. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00183-4](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00183-4)
3. Burke A., Miller M. The power capability of ultracapacitors and lithium batteries for electric and hybrid vehicle applications // J. Power Sources. 2011. Vol. 196. P. 514–522. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.06.092>
4. Yamada M., Arai M., Kurihara M., Sakamoto M., Miyake M. Synthesis and Isolation of Cobalt Hexacyanoferrate/Chromate Metal Coordination Nanopolymers Stabilized by Alkylamino Ligand with Metal Elemental Control // J. Am. Chem. Soc. 2004. Vol. 126, iss. 31. P. 9482–9483. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja0476866>
5. Cai C. X., Xue K. H., Xu S. M. Electrocatalytic activity of a cobalt hexacyanoferrate modified glassy carbon electrode toward ascorbic acid oxidation // J. Electroanal. Chem. 2000. Vol. 486, № 2. P. 111–118. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(00\)00114-5](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(00)00114-5)
6. Vaucher S., Fielden J., Li M., Dujardin E., Mann S. Molecule-based magnetic nanoparticles: synthesis of cobalt hexacyanoferrates, cobalt pentacyanotrisulfate, and chromium hexacyanochromate coordination polymers in water-in-oil microemulsion // Nano Letters. 2002. Vol. 2, iss. 3. P. 225–229. DOI: <https://doi.org/10.1021/nl0156538>
7. Chen S. M. Characterization and electrocatalytic properties of cobalt hexacyanoferrate films // Electrochim. Acta. 1998. Vol. 43, iss. 21–22. P. 3359–3369. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(98\)00074-7](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(98)00074-7)
8. Chen S. M., Lu M. F., Lin K. C. Preparation and characterization of ruthenium oxide/hexacyanoferrate and ruthenium hexacyanoferrate mixed films and their electrocatalytic properties // J. Electroanal. Chem. 2005. Vol. 579, iss. 1. P. 163–174. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2005.02.006>
9. Sinha S., Humphery B. D., Bocarsly A. B. Reaction of Nickel Electrode Surfaces with Metal-Cyanide Anionic Complexes: The Formation of Precipitated Surfaces // Inorg. Chem. 1984. Vol. 23, iss. 2. P. 203–212. DOI: <https://doi.org/10.1021/ic00170a018>
10. Yang Y., Yan Y., Chen X., Zhai W., Xu Y., Liu Y. Investigation of a Polyaniline-Coated Copper Hexacyanoferrate Modified Glassy Carbon Electrode as a Sulfite Sensor // Electrocatalysis. 2014. Vol. 5, iss. 4. P. 344–353. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12678-014-0199-9>
11. Siperko L. M., Kuwana T. Electrochemical and Spectroscopic Studies of Metal Hexacyanometalate

- Films // *J. Electrochem. Soc.* 1983. Vol. 130, iss. 2. P. 396–402. DOI: <https://doi.org/10.1149/1.2119718>
12. *Neff V. D.* Electrochemical Oxidation and Reduction of Thin Films of Prussian Blue // *J. Electrochem. Soc.* 1978. Vol. 125. P. 886–887. DOI: <https://doi.org/10.1149/1.2131575>
13. *Eftekhari A.* Deposition of stable electroactive films of polynuclear cyanides on to silicon surface // *J. Electroanal. Chem.* 2003. Vol. 558. P. 75–82. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(03\)00381-4](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(03)00381-4)
14. *Karyakin A. A., Gitelmacher O. V., Karyakina E. E.* Prussian Blue based first generation biosensor. A sensitive amperometric electrode for glucose // *Anal. Chem.* 1995. Vol. 67, iss. 14. P. 2419–2423. DOI: <https://doi.org/10.1021/ac00110a016>
15. *Beheir S. G., Benyamin K., Mekhailf M.* Chemical precipitation of cesium from waste solutions with iron (II) hexacyanocobaltate (III) and triphenylcyanoborate // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1998. Vol. 232. P. 147–150. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02383731>
16. *Kaye S. S., Long J. R.* Hydrogen Storage in the Dehydrated Prussian Blue Analogues $M_3[Co(CN)_6]_2$ ($M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn$) // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. Vol. 127, iss. 18. P. 6506–6507. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja051168t>
17. *Shankaran D. S., Narayanan S. S.* A comparative study of the electrocatalytic activities of some metal hexacyanoferrates for the oxidation of hydrazine // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1999. Vol. 364. P. 686–689. DOI: <https://doi.org/10.1007/s002160051414>
18. *Kingo Itaya, Isamu Uchida, Vernon D. Neff* Electrochemistry of polynuclear transition metal cyanides prussian blue and its analogs // *Acc. Chem. Res.* 1986. Vol. 19. P. 162–168. DOI: <https://doi.org/10.1021/ar00126a001>
19. *Garjonyte R., Malinauskas A.* Electrocatalytic reactions of hydrogen peroxide at carbon paste electrodes, modified by some metal hexacyanoferrates // *Sens. Actuators B.* 1998. Vol. 46, iss. 3. P. 236–241. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(98\)00123-3](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(98)00123-3)
20. *Garjonyte R., Malinauskas A.* Operational stability of amperometric hydrogen peroxide sensors, based on ferrous and copper hexacyanoferrates // *Sens. Actuators B.* 1999. Vol. 56. P. 93–97. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(99\)00161-6](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(99)00161-6)
21. *Nielsen P., Dresow B., Heinrich H. C.* In vitro Study of ^{137}Cs Sorption by Hex-acyanoferrates (II) // *Z. Naturforsch. B.* 1987. Vol. 42. P. 1451–1460. DOI: <https://doi.org/10.1515/znb-1987-1114>
22. *Pabst W., Gregorová E.* Characterization of Particles and Particle Systems. Prague : Institute of Chemical Technology, 2007. 122 p. URL: http://old.vscht.cz/sil/keramika/Characterization_of_particles/CPPS%20English%20version_.pdf (дата обращения: 24.03.2020).
23. *Kim H., Hong J., Park K. Y., Kim H., Kim S. W., Kang K.* Aqueous rechargeable Li and Na ion batteries // *Chemical Reviews.* 2014. Vol. 114, iss. 23. P. 11788–11827. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr500232y>
24. *Andrieu X., Crépy G., Josset L.* High power density electrodes for Carbon supercapacitor applications // *Proceedings of the Third International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices.* Deerfield Beach (FL), Florida Educational Seminars Inc., December 1993. P. 1469–1476.
25. *Conway B. E.* Transition from “Supercapacitor” to “Battery” behavior in electrochemical Energy Storage // *J. Electrochem. Soc.* 1991. Vol. 138. P. 1539–1548.
26. EIS Spectrum Analyser. On-line Help. URL: <http://www.abc.chemistry.bsu.by/vi/analyser/parameters.html> (дата обращения: 24.03.2020).

REFERENCES

1. Barsukov I. V., Johnson C., Doninger E., Barsukov V. Z. *New Carbon Based Materials for Electrochemical Energy Storage Systems: Batteries, Supercapacitors and Fuel Cells (NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry)*. New York, Springer, 2006. 297 p.
2. Frackowiak E., Beguin F. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. *Carbon*, 2001, vol. 39, pp. 937–950. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00183-4](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00183-4)
3. Burke A., Miller M. The power capability of ultracapacitors and lithium batteries for electric and hybrid vehicle applications. *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, pp. 514–522. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.06.092>
4. Yamada M., Arai M., Kurihara M., Sakamoto M., Miyake M. Synthesis and Isolation of Cobalt Hexacyanoferrate/Chromate Metal Coordination Nanopolymers Stabilized by Alkylamino Ligand with Metal Elemental Control. *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, vol. 126, iss. 31, pp. 9482–9483. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja0476866>
5. Cai C. X., Xue K. H., Xu S. M. Electrocatalytic activity of a cobalt hexacyanoferrate modified glassy carbon electrode toward ascorbic acid oxidation. *J. Electroanal. Chem.*, 2000, vol. 486, no. 2, pp. 111–118. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(00\)00114-5](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(00)00114-5)
6. Vaucher S., Fielden J., Li M., Dujardin E., Mann S. Molecule-based magnetic

- nanoparticles: synthesis of cobalt hexacyanoferrates, cobalt pentacyanotrioxylferrate, and chromium hexacyanochromate coordination polymers in water-in-oil microemulsion. *Nano Letters*, 2002, vol. 2, iss. 3, pp. 225–229. DOI: <https://doi.org/10.1021/nl0156538>
7. Chen S. M. Characterization and electrocatalytic properties of cobalt hexacyanoferrate films. *Electrochim. Acta*, 1998, vol. 43, iss. 21–22, pp. 3359–3369. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(98\)00074-7](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(98)00074-7)
 8. Chen S. M., Lu M. F., Lin K. C. Preparation and characterization of ruthenium oxide/hexacyanoferrate and ruthenium hexacyanoferrate mixed films and their electrocatalytic properties. *J. Electroanal. Chem.*, 2005, vol. 579, iss. 1, pp. 163–174. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2005.02.006>
 9. Sinha S., Humphery B. D., Bocarsly A. B. Reaction of Nickel Electrode Surfaces with Metal-Cyanide Anionic Complexes: The Formation of Precipitated Surfaces. *Inorg. Chem.*, 1984, vol. 23, iss. 2, pp. 203–212. DOI: <https://doi.org/10.1021/ic00170a018>
 10. Yang Y., Yan Y., Chen X., Zhai W., Xu Y., Liu Y. Investigation of a Polyaniline-Coated Copper Hexacyanoferrate Modified Glassy Carbon Electrode as a Sulfite Sensor. *Electrocatalysis*, 2014, vol. 5, iss. 4, pp. 344–353. DOI: <https://doi.org/10.1007/s12678-014-0199-9>
 11. Siperko L. M., Kuwana T. Electrochemical and Spectroscopic Studies of Metal Hexacyanometalate Films. *J. Electrochem. Soc.*, 1983, vol. 130, iss. 2, pp. 396–402. DOI: <https://doi.org/10.1149/1.2119718>
 12. Neff V. D. Electrochemical Oxidation and Reduction of Thin Films of Prussian Blue. *J. Electrochem. Soc.*, 1978, vol. 125, pp. 886–887. DOI: <https://doi.org/10.1149/1.2131575>
 13. Eftekhari A. Deposition of stable electroactive films of polynuclear cyanides on to silicon surface. *J. Electroanal. Chem.*, 2003, vol. 558, pp. 75–82. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(03\)00381-4](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(03)00381-4)
 14. Karyakin A. A., Gitelmacher O. V., Karyakina E. E. Prussian Blue based first generation biosensor. A sensitive amperometric electrode for glucose. *Anal. Chem.*, 1995, vol. 67, iss. 14, pp. 2419–2423. DOI: <https://doi.org/10.1021/ac00110a016>
 15. Beheir S. G., Benyamin K., Mekhailf M. Chemical precipitation of cesium from waste solutions with iron (II) hexacyanocobaltate (III) and triphenylcyanoborate. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 1998, vol. 232, pp. 147–150. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF02383731>
 16. Kaye S. S., Long J. R. Hydrogen Storage in the Dehydrated Prussian Blue Analogues $M_3[Co(CN)_6]_2$ (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn). *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, vol. 127, iss. 18, pp. 6506–6507. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja051168t>
 17. Shankaran D. S., Narayanan S. S. A comparative study of the electrocatalytic activities of some metal hexacyanoferrates for the oxidation of hydrazine. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1999, vol. 364, pp. 686–689. DOI: <https://doi.org/10.1007/s002160051414>
 18. Kingo Itaya, Isamu Uchida, Vernon D. Neff Electrochemistry of polynuclear transition metal cyanides prussian blue and its analogs. *Acc. Chem. Res.*, 1986, vol. 19, pp. 162–168. DOI: <https://doi.org/10.1021/ar00126a001>
 19. Garjonyte R., Malinauskas A. Electrocatalytic reactions of hydrogen peroxide at carbon paste electrodes, modified by some metal hexacyanoferrates. *Sens. Actuators B*, 1998, vol. 46, iss. 3, pp. 236–241. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(98\)00123-3](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(98)00123-3)
 20. Garjonyte R., Malinauskas A. Operational stability of amperometric hydrogen peroxide sensors, based on ferrous and copper hexacyanoferrates. *Sens. Actuators B*, 1999, vol. 56, pp. 93–97. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(99\)00161-6](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(99)00161-6)
 21. Nielsen P., Dresow B., Heinrich H. C. *In vitro* Study of ^{137}Cs Sorption by Hexacyanoferrates (II). *Z. Naturforsch. B*, 1987, vol. 42, pp. 1451–1460. DOI: <https://doi.org/10.1515/znb-1987-1114>
 22. Pabst W., Gregorová E. *Characterization of Particles and Particle Systems*. Prague, Institute of Chemical Technology, 2007. 122 p. Available at: http://old.vscht.cz/sil/keramika/Characterization_of_particles/CPPS%20_English%20version_.pdf (accessed 24 March 2020).
 23. Kim H., Hong J., Park K. Y., Kim H., Kim S. W., Kang K. Aqueous rechargeable Li and Na ion batteries. *Chemical Reviews*, 2014, vol. 114, iss. 23, pp. 11788–11827. DOI: <https://doi.org/10.1021/cr500232y>
 24. Andrieu X., Crépy G., Josset L. High power density electrodes for Carbon supercapacitor applications. In: *Proceedings of the Third International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices*, Deerfield Beach (FL), Florida Educational Seminars Inc., December 1993, pp. 1469–1476.
 25. Conway B. E. Transition from “Supercapacitor” to “Battery” behavior in electrochemical Energy Storage. *J. Electrochem. Soc.*, 1991, vol. 138, pp. 1539–1548.
 26. *EIS Spectrum Analyser*. On-line Help. Available at: <http://www.abc.chemistry.bsu.by/vi/analyser/parameters.html> (accessed 24 March 2020).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Бережная Александра Григорьевна – доктор химических наук, доцент, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение «Южный государственный университет». Служебный тел.: +7 (863) 21-840-00, доб. 11486, e-mail: berezhnaya-aleksandra@mail.ru

Чернявина Валентина Владимировна – кандидат химических наук, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение «Южный федеральный университет». Служебный тел.: +7 (863) 21-840-00, доб. 11486, e-mail: vchernyavina@yandex.ru

Лепешкин Игорь Олегович – аспирант, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение «Южный федеральный университет», e-mail: lepeschkin.igor@mail.ru

Библиографическое описание статьи

Бережная А. Г., Чернявина В. В., Лепешкин И. О. Электрохимические свойства композитных электродов, содержащих наночастицы солей меди // Электрохимическая энергетика. 2020. Т. 20, № 3. С. 132–145. DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-3-132-145>

For citation

Berezhnaya A. G., Chernyavina V. V., Lepeschkin I. O. Electrochemical Properties of the Composite Electrodes Containing Nanoparticles of Copper Salts. *Electrochemical Energetics*, 2020, vol. 20, no. 3, pp.132–145 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-3-132-145>