

УДК 544.6:621.35

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ПОРИСТЫХ КОМПОНЕНТОВ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ НА ИХ ХАРАКТЕРИСТИКИ (ОБЗОР)

© 2023 г. Ю. М. Вольфкович*

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

**e-mail: yuvolf40@mail.ru*

Поступила в редакцию 08.08.2022 г.

После доработки 09.11.2022 г.

Принята к публикации 14.11.2022 г.

В обзоре сделан анализ литературы по следующим основным вопросам. Описаны основные характеристики пористой структуры и методы их измерения: кривая распределения пор по радиусам, полная пористость, площадь удельной поверхности, гидрофильно-гидрофобные свойства. Рассмотрено влияние пористой структуры на электрохимические характеристики следующих устройств: литий-ионных и литий-кислородных аккумуляторов, топливных элементов с протонообменной мембраной, суперконденсаторов, электродиализаторов и устройств для емкостной деионизации (опреснения) воды.

Ключевые слова: пористая структура, литий-ионные аккумуляторы, литий-кислородные аккумуляторы, топливные элементы, суперконденсаторы, электродиализаторы, емкостная деионизация воды

DOI: 10.31857/S0424857023050043, **EDN:** KJORVO

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Основные характеристики пористой структуры и методы их измерения
 - 1.1. Кривая распределения пор по радиусам
 - 1.2. Полная пористость
 - 1.3. Площадь удельной поверхности
 - 1.4. Гидрофильно-гидрофобные свойства
2. Влияние пористой структуры на электрохимические характеристики следующих устройств
 - 2.1. Литий-ионные аккумуляторы
 - 2.2. Литий-кислородные аккумуляторы
 - 2.3. Топливные элементы с протонообменной мембраной
 - 2.4. Суперконденсаторы
 - 2.5. Электродиализаторы
 - 2.6. Устройства для емкостной деионизации (опреснения) воды
- Заключение

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ:

- АУ – активированный уголь
АУТ – активированная углеродная ткань
МРП – метод ртутной порометрии
МСУНТ – многостенные углеродные нанотрубки

- АОМ – анионообменная мембрана
МЭБ – мембранно-электродный блок
АЭП – автоматический эталонный поромер
БЭТ – метод низкотемпературной адсорбции азота
ВАХ – вольт-амперная характеристика
МЭКП – метод эталонной контактной порометрии
МТЭ – микробный топливный элемент
НПР – нерастворимый продукт реакции
ВДУМ – высокодисперсный углеродный материал
ОСУНТ – одностенные углеродные нанотрубки
ОУ – опреснительная установка
ВОГ – восстановленный оксид графена
ПОМ – протонообменная мембрана
ГДС – газодиффузионный слой
ПсК – псевдоконденсатор
ГСК – гибридный суперконденсатор
ПТФЭ – политетрафторэтилен
ПУС – полые углеродные сферы
РФА – рентгенофазовый анализ
ДСК – двойнослойный конденсатор
СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ТСП – система транспортных структурных параметров

ДЭС – двойной электрический слой

ТЭПОМ – топливный элемент с протоно-обменной мембраной

ЕДВ – емкостная деионизация воды

УН – углеродный носитель катализатора

ИОМ – ионообменная мембрана

УНМ – углеродные наноматериалы

УНТ – углеродные нанотрубки

КОМ – катионообменная мембрана

УП – площадь удельной поверхности

ФГ – функциональные группы

КС – каталитический слой

ЛВА – литий-воздушный аккумулятор

ЦВА – циклическая вольтамперометрия

ЭД – электродиализатор

ЛИА – литий-ионный аккумулятор

ЭПП – электропроводящий полимер

МИЕДЭС – метод измерения ДЭС

МКК – метод капиллярной конденсации

ММ – мозаичная катионо-анионообменная мембрана

ЭХСК – электрохимический суперконденсатор

ВВЕДЕНИЕ

В подавляющем количестве электрохимических устройств (аккумуляторах, топливных элементах, суперконденсаторах, первичных источниках энергии, электролизерах, электродиализаторах, устройствах для емкостной деионизации (опреснения) воды и др.) в их состав входят такие пористые компоненты, как электроды, сепараторы, ионообменные мембраны, газодиффузионные слои и т.д. Характеристики их пористой структуры (распределение пор по размерам, полная пористость, удельная площадь поверхности (УП), а также гидрофильно-гидрофобные свойства для устройств с водными электролитами) существенным образом влияют на электрохимические характеристики всех устройств. В научнотехнической литературе есть много частных публикаций на данную тему, однако они относятся к конкретным электрохимическим устройствам с конкретными электродами, мембранами и электролитами. Обзорных же публикаций, которые бы обобщали экспериментальные и теоретические результаты, полученные согласно заявленной в названии данного обзора теме, в литературе нет. С другой стороны, очевидна необходимость в публикации такого обзора, поскольку из решения многих частных вопросов следует необходимость их научного обобщения для целых классов электрохимических устройств.

1. ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ И МЕТОДЫ ИХ ИЗМЕРЕНИЯ

1.1. Кривая распределения пор по радиусам

1.2. Полная пористость

1.3. Площадь удельной поверхности

Основной характеристикой пористой структуры является кривая распределения пор по радиусам, т.е. функция распределения объема пор V по радиусам r в интегральном виде $V(r)$ или в дифференциальном (dV/dr). Объем пор V может быть отнесен к единице массы или к единице объема материала. Отношение полного объема пор к единице объема материала характеризует его пористость ν . В обзоре IUPAC приводится полное рассмотрение порометрических методов [1]. Наиболее известным методом измерения распределения пор по радиусам различных материалов является метод ртутной порометрии (МРП) [2]. Он основан на вдавливании ртути в поры образца при различных давлениях $P = p^k$, где p^k – капиллярное давление. Все поры с радиусами $r > r_{\text{мин}}$ затапливаются ртутью. Величина $r_{\text{мин}}$ соответствует условию, при котором капиллярное давление p^k определяется термодинамическим уравнением Лапласа:

$$p^k = -\frac{2\sigma \cos \theta}{r_{\text{мин}}}, \quad (1)$$

где σ – поверхностное натяжение жидкости (для ртути 0.47 Н/м), θ – краевой угол смачивания. Поэтому, измерив зависимость объема вдавливной в образец ртути V_{Hg} от давления P , получают функцию распределения объема пор V по величинам r в широком диапазоне радиусов пор (от ~ 2 до 10^5 нм). В то же время МРП имеет ряд серьезных недостатков. Он требует применения очень высоких давлений (до сотен МПа), что для многих образцов приводит к их деформации или деструкции, а значит к искажению порограмм. По этой причине МРП не применим для исследования мягких и хрупких материалов. Также он не применим для исследования амальгамируемых металлов, коих очень много (Al, Cu, Zn, Cd, Ag, Sn, Pb, Au, Pt, Pd и т.д.). Серьезным недостатком МРП является то, что для большинства материалов, особенно для композитных и природных, неизвестна величина θ_{Hg} , что приводит к серьезным ошибкам при его применении. Эти недостатки практически исключают применение МРП для большинства компонентов топливных элементов, таких как ионообменные мембраны (ИОМ) и каталитические слои (КС), которые деформируются при повышенных давлениях. К тому же КС с платиновыми катализаторами амальгамируются ртутью. Очень серьезным недостатком МРП является токсичность ртути, вследствие чего в ряде стран этот метод запрещен.

Известны также другие методы исследования пористой структуры. Каждый из них имеет собственные недостатки. Малоугловое рассеяние рентгеновских лучей [3] может быть использовано только для радиусов пор от ~ 2 до 50 нм. Метод центробежной порометрии [4] практически не применим для пор с размерами, меньшими 1 мкм. Метод пористой диафрагмы [5, 6], основанный на выдавливании смачивающей жидкости из пор под действием давления газа, тоже применяется только для крупных пор с радиусами от 1 до 1000 мкм. Метод капиллярной конденсации (МКК) [7] может быть использован только в узком диапазоне размеров пор \sim от 1 до 50 нм. Методы микроскопии (электронная [8, 9], туннельная [10, 11] и атомно-силовая [12]) связаны с трудностями подготовки образцов и с количественной интерпретацией результатов. В последнее время в микроскопических методах иногда используются компьютерные программы для расчета распределения пор и частиц по размерам, а также величин УП путем сканирования соответствующих микрофотографий [13], что позволяет получать количественные результаты. Однако желательным было бы сравнивать результаты таких расчетов с соответствующими характеристиками, полученными традиционными методами, например МПП, МКК и методом низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ).

Метод БЭТ используется для определения удельной поверхности (УП) пористых материалов [7]. Однако, нужно иметь в виду, что метод БЭТ, строго говоря, не применим к микропорам (правильнее, к нанопорам), поскольку в этих порах происходит их объемное заполнение жидкостью, как впервые показал М.М. Дубинин, поскольку теория БЭТ основана на послойной адсорбции адсорбата на поверхности [7]. Тем не менее, несмотря на это, в огромном количестве работ этот метод продолжает применяться и для материалов, содержащих нанопоры. В этой ситуации полученную этим методом УП следует обозначать $S_{\text{БЭТ}}$. Приведем несколько примеров явных ошибок в определении УП методом БЭТ. Например, в работе [14] для оксида графена методом БЭТ была получена УП 3100 м²/г, в то время как известно, что максимальная теоретическая величина УП для единичного листа графена равна 2630 м²/г, а для листов графена, находящихся в стопках, эта величина должна уменьшаться до двух раз. В [15] получена величина 3523 м²/г, причем показано, что и эта величина не является пределом. В [16] получена величина $S_{\text{БЭТ}} = 3270$ м²/г.

Вследствие недостатков других методов исследования пористой структуры, в 1970–1980-х годах в Институте электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН был разработан новый порометрический метод. Он был назван “методом эталонной кон-

тактной порометрии” (МЭКП) [17–19]. Этот метод был признан IUPAC [1]. МЭКП основан на том, что в состоянии капиллярного равновесия по всему комплексу находящихся между собой в контакте пористых тел имеет место равенство граничных (между сухими и затопленными порами) капиллярных потенциалов Ψ_i

$$\Psi_1 = \Psi_2 = \dots \Psi_i = \Psi. \quad (2)$$

МЭКП заключается в измерении путем взвешивания кривой относительного влагосодержания, т.е. равновесной зависимости влагосодержания $v_{\text{и}}$ исследуемого образца от влагосодержания $v_{\text{э}}$ эталонного образца ($v_{\text{и}}$ – объемная доля измерительной жидкости в пористом теле i):

$$v_{\text{и}} = \Phi(\vartheta_{\text{э}}). \quad (3)$$

Изменение количества жидкости в комплекте пористых тел осуществляется испарением, пропиткой или конденсацией. Имея из независимых измерений функцию распределения объема жидкости по величинам Ψ для эталона

$$v_{\text{э}} = f_{\text{э}}(\Psi), \quad (4)$$

из выражений (2)–(4) получают аналогичную потенциалопределяющую функцию для исследуемого образца

$$v_{\text{и}} = \Phi(f_{\text{э}}(\Psi)) \equiv \varphi(\Psi), \quad (5)$$

например, его изотерму адсорбции/десорбции типа $\varphi(p^{\sim})$, где $p^{\sim} = p/p_s$ – относительная влажность газа. В качестве капиллярного потенциала Ψ могут использоваться величины: p^{\sim} , капиллярное давление $p^{\text{к}}$ и свободная энергия связи жидкости с пористым телом (A).

Поскольку величины p^{\sim} , $p^{\text{к}}$ и A термодинамическими зависимостями

$$p^{\text{к}} = -2\sigma \cos \theta / r = (RT/v_{\text{м}}) \ln p^{\sim} = A/v_{\text{м}} \quad (6)$$

связаны с радиусом пор (здесь $v_{\text{м}}$, σ – мольный объем и поверхностное натяжение жидкости; θ – краевой угол смачивания), то подстановкой выражения (6) в (5) можно получить функцию распределения пор по радиусам r . В области мезопор с $r \approx 1.5$ –50 нм при определении порограммы учитывается наличие адсорбционной пленки на поверхности пор, как это принято в методе капиллярной конденсации [20]. В качестве измерительных жидкостей в МЭКП используются, например, октан и декан, практически идеально смачивающие любые материалы ($\theta \sim 0$), а для исследования гидрофильно-гидрофобных свойств используется также и вода. В МЭКП предусмотрен специальный контроль за капиллярным равновесием для каждой точки на порометрической кривой.

Для приведения в контакт исследуемых образцов и эталонов, они помещаются в специальное прижимное устройство. Прототипом для МЭКП

Таблица 1. Диапазоны измеряемых величин радиусов пор для различных порометрических методов

Метод	Минимальный радиус пор, нм	Максимальный радиус пор, нм	Примечание
Метод ртутной порометрии	2	10^5	Недостатки: для большинства материалов не известен θ_{Hg} , неприменимость для амальгамируемых металлов, а также для мягких и хрупких материалов
Метод БЭТ	2	50	Недостаток: неприменимость для нанопористых (микропористых) материалов
Малоугловое рассеивание рентгеновских лучей	2	50	
Метод капиллярной конденсации	1	50	
Метод пористой диафрагмы	2000	10^6	
Метод центробежной порометрии (центрифугирования)	3000	10^6	
Метод эталонной контактной порометрии	1	3×10^6	Единственный метод, дающий информацию о гидрофильно-гидрофобных свойствах

явился мембранно-электродный блок (МЭБ) топливного элемента матричного типа, состоящий из находящихся между собой в контакте мембраны, каталитических и газодиффузионных слоев (ГДС). Электролит или вода находится в порах всех этих пористых компонентов.

Как было показано, распределение электролита (или воды) между всеми этими компонентами описываются законами капиллярного равновесия, описываемыми выражениями (1)–(5), где вместо подстрочных индексов “и” и “э” следует писать “i” и “j”. Тарировка специально разработанных прочных металло-керамических эталонов осуществляется методами вдавливания ртути, капиллярной конденсации и электронной микроскопии. МЭКП дает возможность измерять радиусы пор в максимально широком диапазоне ~ от 1 до 3×10^5 нм, т.е. в интервале более чем в 5 порядков величины. Детали экспериментальных процедур описаны в [17–19].

Основным недостатком МЭКП было длительное время измерений вследствие наличия большого количества ручных процедур сборки–разборки комплекта пористых образцов и постановки их на весы. Однако в дальнейшем был разработан автоматизированный эталонный поромер (АЭП) роботизированного типа [20], который существенно ускоряет и облегчает процесс измерений. Поскольку МЭКП дает возможность измерять радиусы пор в диапазоне более чем в 5 порядков величины, то обычно порометрические кривые измеряются как функции от логарифма радиусов пор. Была разработана программа математической обработки полученных экс-

периментальных результатов, этапы которой изложены ниже.

В результате порометрических измерений какого-либо образца исходно получается интегральное распределение удельного объема пор (v) по логарифмам их радиусов ($\lg r$):

$$v = f(\lg r). \quad (7)$$

Верхняя точка на этой интегральной кривой – это полная пористость v_0 .

Дифференциальная кривая распределения объема пор по радиусам рассчитываются по выражению

$$dv(\lg r)/d \lg r \text{ vs. } \lg r. \quad (7a)$$

Для расчета величины УП и ее распределения по радиусам пор для модели цилиндрических пор используется исходное уравнение:

$$dv(r)/ds = r/2. \quad (8)$$

Выражение для интегральной кривой распределения удельной поверхности по радиусам:

$$s = 2 \int_{r_{\min}}^r (1/r) dv. \quad (9)$$

Выражение для полной удельной поверхности:

$$S = 2 \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} (1/r) dv. \quad (10)$$

В табл. 1 приведены приблизительные величины минимальных и максимальных радиусов пор для различных порометрических методов.

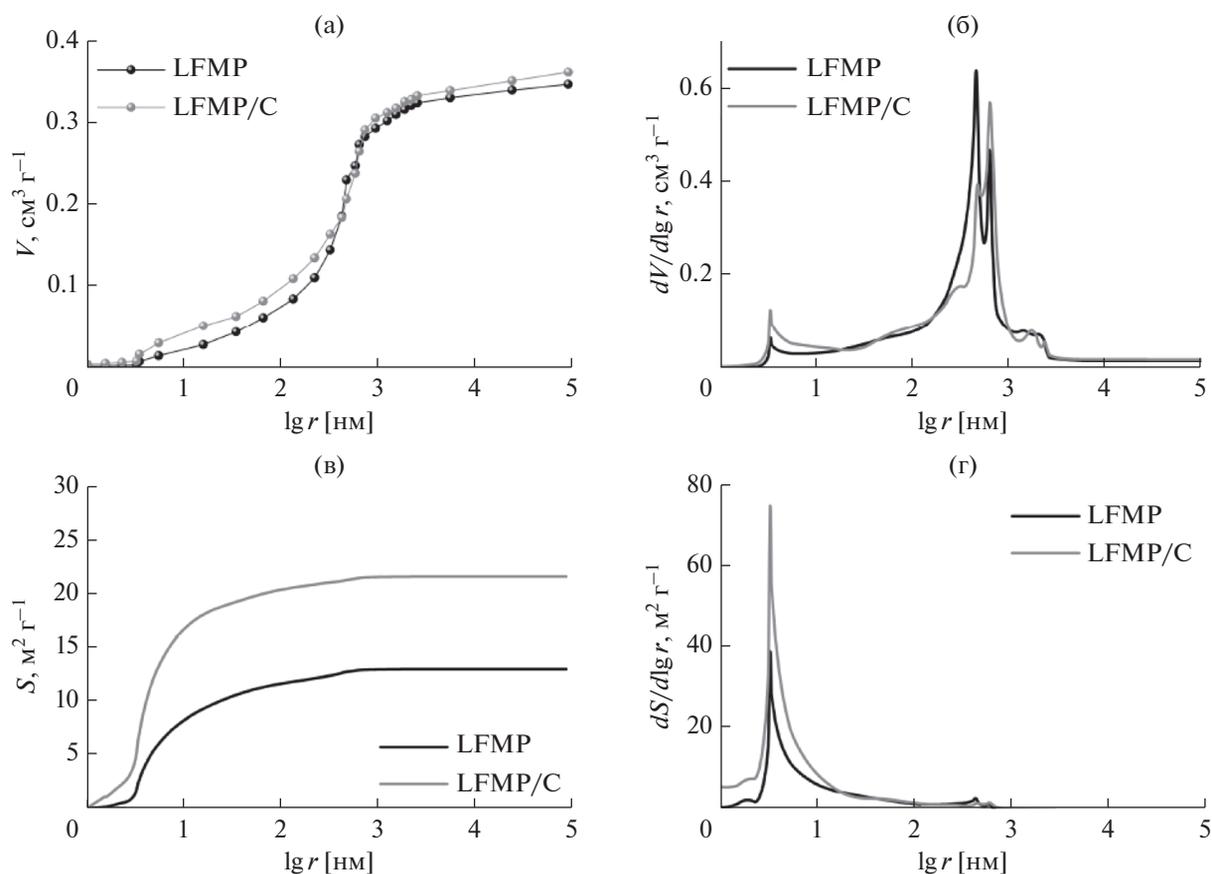


Рис. 1. Интегральные (а) и (в) и дифференциальные (б) и (г) кривые распределения объема (а) и (б) и поверхности (в) и (г) пор по радиусам для образцов LFMP и LFMP/C [21].

В качестве примера на рис. 1 приведены полученные МЭКП интегральные и дифференциальные кривые распределения объема и поверхности пор по радиусам для катодных материалов литий-ионного аккумулятора (ЛИА) [21]. Безуглеродный материал $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ обозначен как LFMP, а содержащий 3% сажи электродный материал $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4/\text{C}$ обозначен как LFMP/C. Сажа вводилась для повышения электропроводности. Катодные материалы получены способом механической активации.

1.4. Гидрофильно-гидрофобные свойства

Одним из важнейших преимуществ МЭКП перед другими порометрическими методами является возможность исследования смачивающих (гидрофильно-гидрофобных или лиофильно-лиофобных) свойств пористых материалов. В [17–19] показано, что, используя различные измерительные жидкости, можно измерить угол смачивания жидкостями пористых материалов непосредственно в порах и его зависимость от радиуса пор. Вначале МЭКП измеряют распределения объема пор по величинам капиллярных давлений p^k , т.е. по величинам параметра $r^* = r/\cos\theta$,

названного эффективным радиусом пор. Для плохо смачиваемых водой материалов, для которых $\theta > 0^\circ$, порограмма, измеренная по воде, сдвинута по шкале r^* по отношению к соответствующей кривой, измеренной по октану (который смачивает все материалы практически идеально с $\theta \sim 0^\circ$), в сторону больших величин r^* . Из величины этого сдвига определяют соответствующий угол смачивания:

$$\cos\theta = r_n/r^*. \quad (11)$$

Таким образом, можно получить зависимость $\theta(r)$, которая ранее не измерялась другими методами. На основании выражений (3), (4) и (5) можно получить функции распределения объема пор V по величинам (p/p_s) , p^k и A . Функция $v(p/p_s)$ — это известная изотерма десорбции/адсорбции, функция $v(p^k)$ это изотерма капиллярного давления, а функция $v(A)$ — энергетическая изотерма.

Для многокомпонентных пористых материалов со смешанной смачиваемостью, широко используемых в прикладной электрохимии (например, в топливных элементах), содержащих платиновые частицы на углеродных носителях с различными добавками, МЭКП позволяет исследовать

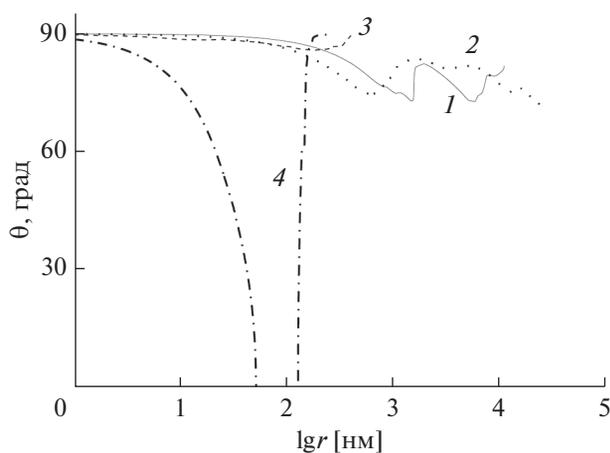


Рис. 2. Зависимости θ от r для активированных угольных электродов SN900 (1) ВИСКУМАК (2), SAIT (3) и "РИКОН" (4) [22].

довать отдельно структуру (распределение пор по размерам) для гидрофильных и гидрофобных (лиофильных и лиофобных) пор и оценить некоторые важные параметры, такие как зависимость доли поверхности пор, занятой гидрофильными (лиофильными) компонентами от радиуса пор.

Средняя величина θ определяется по выражению

$$\bar{\theta} = 1/v^0 \int_{\lg r_{\min}^*}^{\lg r_{\max}^*} \theta_x(r) (dv/d \lg r) d \lg r. \quad (12)$$

На рис. 2 для примера приведены рассчитанные из порометрических кривых для октана и воды, согласно [17–19], зависимости θ от r для активированных угольных электродов, применяемых в суперконденсаторах: SN900, ВИСКУМАК, SAIT и "РИКОН" [22].

1.5. Основные выводы

Описаны основные характеристики пористой структуры, а также используемые порометрические методы. Показано, что МЭКП дает возможность измерения размеров пор в наиболее широком диапазоне более 5 порядков, а также позволяет получать детальную информацию о гидрофильно-гидрофобных свойствах материалов.

2. ВЛИЯНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СЛЕДУЮЩИХ УСТРОЙСТВ

2.1. Литий-ионные аккумуляторы

2.1.1. Введение

Создание аккумуляторов на основе процесса интеркаляции ионов лития было предложено в 70-х годах прошлого века [23], а уже через 12 лет

японская фирма Sony начала продавать коммерческие образцы подобных перезаряжаемых литий-ионных аккумуляторов [24]. Этот класс аккумуляторов быстро занял лидирующие позиции на рынке аккумуляторов для мобильных устройств вследствие того, что они обладали существенными преимуществами по сравнению с традиционными типами перезаряжаемых батарей: сравнительно высокой плотностью запасенной энергии, высокой циклируемостью, возможностью создавать батареи различной формы и размера, более высоким в сравнении с водными системами напряжением разомкнутой цепи и т.п.

Для понимания процессов и оптимизации устройства необходимо было создание адекватной математической модели, и первая такая полноценная модель была разработана группой Ньюмана [25]. Однако, стоит отметить, что задача построения моделей отдельных пористых электродов с интеркаляцией ставилась и раньше, например модель пористого инертметаллического электрода – абсорбента водорода была создана в [26]; затем эту же модель применяли для электродов на основе электропроводящих полимеров (ЭПП), в которых происходит интеркаляция противоионов [27].

2.1.2. Математическое моделирование зарядно-разрядного процесса

Подход к моделированию ЛИА базируется на применении теории переноса в пористых средах, развитой для электрохимических систем [28], и теории интеркаляционных процессов в электродах [29]. Все описанные модели (которые не учитывают тепловыделение) имеют геометрию типа "сэндвич" (рис. 3). На этом рисунке справа находится положительный электрод – катод (он служит источником ионов Li^+ при заряде ЛИА, слева отрицательный электрод – анод (служит источником ионов Li^+ при разряде ЛИА), и между ними нейтральный пористый сепаратор, пропитанный жидким электролитом, который обеспечивает электронную изоляцию между катодом и анодом. Модель на рис. 3 называют псевдо-2D-моделью, так как фактически у нее есть две размерности: размерность макроуровня, соответствующая размерности распределения концентрации и потенциала по толщине электродов и сепаратора, а также размерность микроуровня, соответствующая интеркаляции/деинтеркаляции в частицах активной массы электродов. Для моделирования микроуровня пористые электроды представляются в виде плотноупакованных сферических зерен одинакового радиуса, на поверхности которых идет реакция интеркаляции/деинтеркаляции ионов лития, управляемая кинетикой Батлера–Фольмера. Коэффициент твердофазной

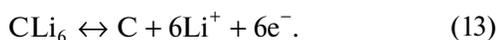
диффузии в моделях аккумуляторов принимается независимым от концентрации. Электронная проводимость электродов принимается независимой от концентрации лития в зернах, а зависимость равновесного потенциала электродов от концентрации берется из эксперимента при малых токах.

Соединение макро- и микроуровня достигается путем допущения, что каждой точке по толщине электрода соответствует некая микрочастица электрода, и наоборот, что каждая микрочастица электрода расположена в некоторой точке по толщине электрода. Такое допущение предполагает, что характерная толщина электрода много больше диаметра зерен. Система уравнений, описывающая интеркаляцию и диффузию в пористой среде и распределение электрического поля в электролите и твердой фазе при работе ЛИА, существенно нелинейная, и поэтому она не имеет аналитического решения.

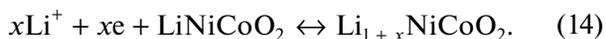
Для численного решения системы уравнений, описывающих процесс разрядки ЛИА, в обсуждаемой здесь работе [30] использовался метод конечных элементов. Расчетные разрядно-зарядные кривые сравнивались с экспериментальными кривыми. Путем подгонки модели к эксперименту (фитинга) вычислялись кинетические параметры реакций и коэффициенты твердофазной диффузии.

Как уже отмечено, представленная на рис. 3 модель состоит из трех областей: композитный отрицательный электрод (LiC_6) сепаратор, заполненный электролитом, и композитный положительный электрод ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$).

На отрицательном электроде (аноде) в цикле разряда происходит обратимая реакция:



На положительном электроде (катоде) происходит обратимая реакция:



При разряде ионы лития диффундируют в твердой фазе из глубины на поверхность частиц LiC_6 и оттуда переходят в раствор электролита, участвуя в электрохимической реакции. Ионы лития по диффузионно-миграционному механизму переносятся из пор отрицательного электрода в поры сепаратора, а затем в поры положительного электрода. После осуществления электрохимической реакции на поверхности частиц катодного материала ионы лития диффундируют в твердой фазе внутрь этих частиц (процесс интеркаляции). В модели частицы анодного и катодного материалов для простоты рассматривались как глобулы. Было принято, что перенос ли-

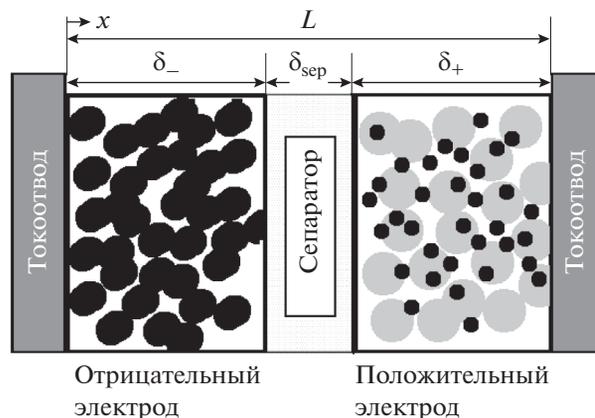


Рис. 3. Схема модели аккумулятора [30].

тия в частицах электродов описывается законом Фика:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{D_s}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial c_s}{\partial r} \right), \quad (15)$$

где D_s – коэффициент твердофазной диффузии, c_s – концентрация лития в твердой фазе, r – текущий радиус частиц, $R_s = 3(1 - \epsilon_e)/S_e$ – средний радиус частиц, S_e – площадь удельной поверхности. Величина УП рассчитывалась из данных метода БЭТ, а также МЭКП.

Перенос ионов лития в электролите достаточно хорошо описывается уравнением [25]:

$$\frac{\partial \epsilon_e c_e}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_e^{\text{eff}} \frac{\partial c_e}{\partial x} \right) + \frac{1 - t_+^0}{F} (j^{\text{Li}} + j^{\text{C}}), \quad (16)$$

где c_e – эффективная концентрация электролита, ϵ_e – пористость электрода, t_+^0 – число переноса иона лития в данном электролите, D_e^{eff} – эффективный коэффициент диффузии ионов в электролите, j^{Li} – объемная скорость электрохимической реакции на пористой поверхности ($j^{\text{Li}} > 0$ соответствует разряду), j^{C} – ток зарядки двойного электрического слоя (ДЭС), число Фарадея $F = 96485$ Кл/моль.

Перенос заряда в твердой фазе определяется законом Ома, описывающим распределение потенциала в этой фазе:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\sigma_e^{\text{eff}} \frac{\partial \phi_s}{\partial x} \right) - (j^{\text{Li}} + j^{\text{C}}) = 0 \quad (17)$$

с соответствующими граничными условиями на токоотводах и на сепараторе; где ϕ_s – потенциал в твердой фазе, σ_e^{eff} – сопротивление твердой фазы.

Закон переноса в электролите выражается следующим уравнением:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(k^{\text{eff}} \frac{\partial \varphi_e}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(k_D^{\text{eff}} \frac{\partial \ln c_s}{\partial x} \right) + (j^{\text{Li}} + j^{\text{C}}) = 0, \quad (18)$$

где φ_e – электрический потенциал в электролите, k^{eff} – эффективный коэффициент проводимости электролита в пористой среде, определяемый с помощью соотношения Арчи: $k^{\text{eff}} = k_0 \epsilon_c^{1.5}$.

Коэффициент k_D^{eff} получался из теории разбавленного электролита.

$$k_D^{\text{eff}} = \frac{2RTk^{\text{eff}}}{F} (t_+^0 - 1) \left(\frac{\partial \ln f_{\pm}}{\partial \ln c_c} \right), \quad (19)$$

f_{\pm} – коэффициент активности, который подразумевается константой в данной модели, R – газовая константа, T – температура.

Кинетическое уравнение электрохимической реакции на межфазной поверхности представляется в виде уравнения Батлера–Фольмера (теория замедленного заряда):

$$j^{\text{Li}} = S_e i_0 \left\{ \exp \left[\frac{\alpha_a F}{RT} \eta \right] - \exp \left[-\frac{\alpha_c F}{RT} \eta \right] \right\}, \quad (20)$$

где α_a и α_c – коэффициенты переноса реакции, i_0 – плотность тока обмена, η – перенапряжение как разность электрических потенциалов в электролите и твердой фазе минус термодинамический равновесный потенциал:

$$\eta = \varphi_s - \varphi_e - U(c_{s,e}), \quad (21)$$

где $U(c_{s,e})$ задается, как табличная функция от концентрации лития на поверхности частиц (обычно она экстраполируется неким полиномом – для каждого материала своим).

Плотность тока обмена задается [25]:

$$i_0 = k^r (c_{s,\text{max}} - c_{s,e})^{\alpha_a} c_{s,e}^{\alpha_c} e^{\alpha_c}, \quad (22)$$

где k^r – константа скорости реакции.

Уравнение для заряжения ДЭС описывается таким образом:

$$j^{\text{C}} = S_e C \frac{\partial (\varphi_e - \varphi_s)}{\partial t}, \quad (23)$$

где C – емкость ДЭС.

Для экспериментальной верификации модели в обсуждаемой здесь работе [30] изготавливались положительные и отрицательные электроды, электрохимические испытания которых проводились как в полуэлементах с литиевым противоэлектродом, так и в составе аккумуляторов. В качестве активного материала отрицательного электрода использовался материал марки УАМС на основе российского чешуйчатого натурального графита Тайгинского месторождения, под-

вергнутого специальной механической и термической обработке (ФГУП “НИИЭИ”). Для положительного электрода применялся смешанный никелат-кобальтат лития оксид $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (“Балтийская мануфактура”). Для оценки зависимости равновесного потенциала каждого из исследуемых электродов от концентрации лития измерения проводились в полуэлементах гальваностатическим методом при малых токах (0.5 мА), соответствующих скорости заряда и разряда (0.04–0.05) $C_{\text{ном}}$. Характеристики отрицательного электрода исследовались в интервале рабочих потенциалов от 0.02 до 1.0 В, а положительного – от 4.3 до 3.0 В. При испытании аккумуляторов регистрировалось напряжение на клеммах аккумулятора.

Порометрические измерения осуществлялись методом эталонной контактной порометрии. На рис. 4а и 4б приведены интегральные и дифференциальные кривые распределения объема пор по радиусам для отрицательного и положительного электродов.

Из рис. 4а и 4б можно сделать следующие выводы: 1) пористость отрицательного электрода (50%) почти в вдвое выше пористости положительного электрода (27%), 2) основной объем пор отрицательного электрода находится в диапазоне их радиусов r от 30 до 5×10^5 нм, а для положительного электрода – от 3 до 5×10^5 нм. Таким образом, диапазоны радиусов пор для обоих электродов очень широки и имеют 4–5 порядка. 3) Высокие величины пористости обоих электродов дают основания рассматривать для модели межфазную поверхность не по наружной поверхности гранул, как это делалось в более ранних работах, а по внутренней поверхности, рассчитанной из порограм.

Из приведенных кривых, согласно вышеописанному, были получены следующие величины УП для отрицательного электрода: 7.2 м²/г или 6.5 м²/см³. Для активной массы положительного электрода величина УП (0.6 м²/г или 1.74 м²/см³) была получена методом БЭТ. Из вышеприведенных порометрических кривых непосредственно получить аналогичную величину было проблематично, так как в состав исследуемого электрода входили кроме активной массы также и другие компоненты: сажа и связующее. Далее при предельно малых токах были измерены равновесные потенциалы обоих электродов как функции безразмерной концентрации лития. Результаты моделирования и сравнение поляризационных кривых представлено на рис. 5. Как видно, совпадение достаточно хорошее, что говорит о корректности принятой модели.

Таким образом, в работе [30] было установлено влияние пористой структуры на электрохимические характеристики литий-ионного аккумуля-

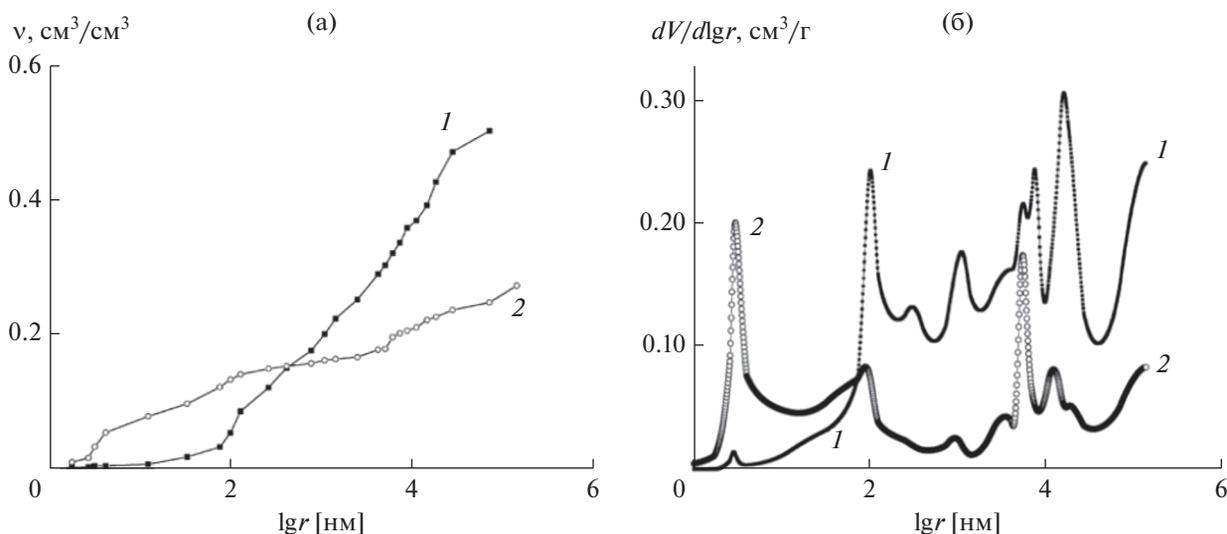


Рис. 4. (а) Интегральные кривые распределения объема пор по радиусам для отрицательного (1) и положительного (2) электродов [30]. (б) Дифференциальные кривые распределения объема пор по радиусам для отрицательного (1) и положительного (2) электродов [30].

тора. В первую очередь было установлено, что электрохимические характеристики ЛИА тем выше, чем больше УП.

Аналогичный вывод с использованием близкой модели был получен для катода литий-ионного аккумулятора на основе $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ в работе [21].

На рис. 6 показаны кривые разряда, рассчитанные с помощью этой модели для катодов с различной УП и соответствующими радиусами частиц при токе 0.5 С. Как следует из рисунка, с увеличением УП (и соответствующим уменьшением радиуса частиц) емкость увеличивается, что вы-

звано уменьшением путей твердотельной диффузии лития. Порометрические кривые, измеренные МЭКП для указанного катода, показаны на рис. 1.

В [31, 32] было показано, что точная оценка сопротивления массопереносу в жидкой фазе необходима для понимания и оптимизации производительности ЛИА с использованием математических моделей. Эти работы сочетают моделирование и эксперименты для количественной оценки извилистости в заполненных электролитом порах аккумулятора (сепаратор и электроды). Извилистость пор в сепараторах измерялась двумя методами: импедансом и скачком поляризации, которые давали близкие результаты. Была разработана эм-

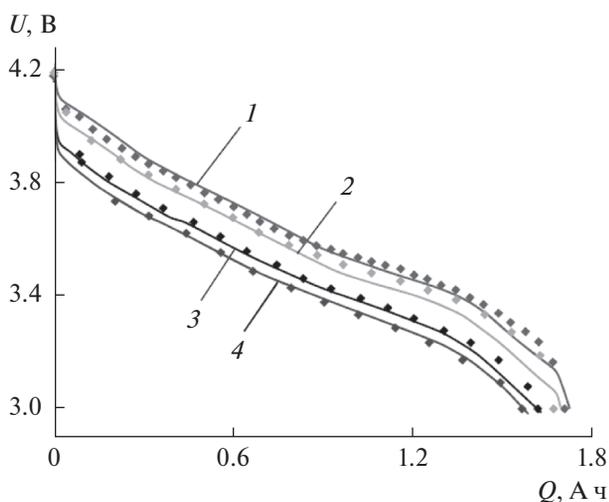


Рис. 5. Сравнения экспериментальных (точки) и расчетных (линии) разрядных кривых аккумулятора при различных токах разрядки [30].

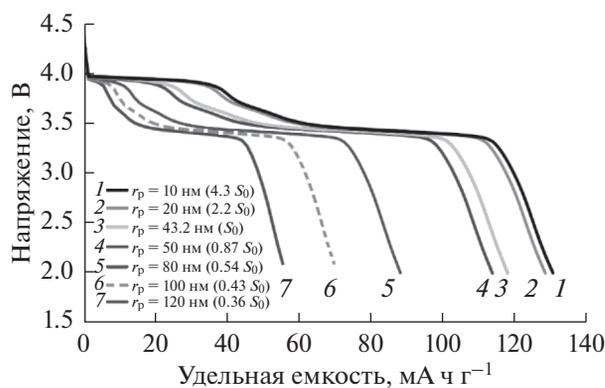


Рис. 6. Рассчитанные кривые разряда при токе 0.5 С для различных значений УП и соответствующих значений радиусов частиц, где величина $S_0 = 32 \text{ м}^2/\text{см}^3$ измерена для активного катодного материала [21].

пирическая зависимость между пористостью и извилистостью пористых структур. Полученные результаты показали, что зависящее от извилистости сопротивление массопереносу в пористых сепараторах и электродах значительно выше, чем предсказывается часто используемым соотношением Бруггемана.

Пористая структура катодов ЛИА является очень сложной вследствие наличия в их составе не только активных компонентов, но и частиц электропроводных добавок (сажи), что приводит к сложному распределению потенциала, ионов и температуры внутри электродов. Влияние микроструктуры на распределение температуры, электрического потенциала и ионов внутри электродов подробно неизвестно, но может сильно влиять на механизмы зарядно-разрядных процессов и деградации. В работе [33] были получены уравнения, основанные на общих принципах неравновесной термодинамики. В рамках теории идентифицированы необратимые и обратимые источники тепла. В частности, в результате теории получен различный вклад в теплоту Пельтье, обусловленный интеркаляцией ионов.

2.1.3. Влияние пористой структуры электродов на электрохимические характеристики ЛИА: экспериментальные исследования

В [34] была изготовлена и испытана серия углеродных анодов ЛИА с различной пористой структурой. Изотермы адсорбции/десорбции азота и изображения просвечивающего электронного микроскопа показывают, что пористые углеродные материалы, полученные с использованием различных шаблонов, имеют типичную мезопористую и иерархическую структуру. Результаты испытаний на заряд-разряд и коэффициенты диффузии показывают, что электрохимическое поведение сильно зависит от пористой текстуры углеродных материалов. Получена наибольшая емкость 503.5 мА ч/г при скорости 0.2 С и емкость 332.8 мА ч/г при 5 С. Эти выводы полностью соответствуют выводам теоретических разработок [31, 32]. В работе [35] показано, что пористые композиты на основе углерода, используемые в качестве анодов ЛИА, обладают многими преимуществами для накопления и преобразования энергии благодаря своим уникальным свойствам, включая высокую электронную проводимость, высокую структурную стабильность, высокую УП и большой объем пор, т.е. пористость.

В работе [36] трехмерная (3D) структура пены из сплава Cu_6Sn_5 была изготовлена с помощью процесса электрохимического осаждения. Структура состояла из множества мелких зерен. При использовании в качестве отрицательного электрода для ЛИА образцов Cu_6Sn_5 была получена

обратимая емкость около 400 мА ч/г. Кроме того, эти материалы обладали очень высокими скоростными характеристиками, что объясняется в первую очередь уникальной пористой структурой и большой УП. В работах [37–40] также установлено повышение электрохимических характеристик ЛИА вследствие увеличения УП и пористости электродов.

В статье [41] была исследована новая углеродная бумага, легированная азотом (NCP), обладающая как очень плотной трехмерной ячеистой структурой, так и хорошей гибкостью при изгибе. Она изготавливалась путем пиролиза меламиновой пены при сжатии. При использовании в качестве анода ЛИА электрод NCP обеспечивал обратимую емкость до 329.8 мА ч/г после 200 циклов при 0.5 А/г и 126.5 мА ч/г после 500 циклов при 8.0 А/г. В [42] сообщается о получении нанопроволок $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ (методом совместного осаждения с последующим тщательно контролируемым прокаливанием), которые имеют пористые структуры с различным содержанием шпинельной фазы. Структурные характеристики подтверждают, что готовые нанопроволоки состоят из взаимосвязанных наноразмерных субъединиц с пористыми структурами, а фазы шпинели встроены в слоистую структуру. Электрохимические измерения показали, что данные нанопроволоки с умеренным содержанием шпинельной фазы демонстрируют высокую емкость 291 мА ч/г при токе 0.1 С и очень хорошее сохранение емкости 91.8% после 200 циклов при токе 1 С. Во многих случаях существенное влияние на электрохимические характеристики ЛИА оказывает не только УП, но и пористость.

В работе [43] исследовались отрицательные электроды ЛИА на основе двумерных карбидов и нитридов переходных металлов, называемых метаксенами (MXenes), которые являются многообещающими материалами для накопления энергии, но страдают от агрегации и переупаковки двумерных нанослоев, что ограничивает их электрохимические характеристики. Чтобы преодолеть эту проблему и реализовать весь потенциал нанослоев MXene, с помощью простого метода с использованием серной матрицы создается 3D-пена MXene с развитой пористой структурой, которая является автономной, гибкой и высокопроводящей и может быть непосредственно использована в качестве электрода в ЛИА. Трехмерная пористая архитектура пены MXene предполагает массивные активные центры для увеличения емкости хранения лития. Кроме того, его вспененная структура облегчает проникновение электролита для быстрого переноса ионов Li^+ . В результате эта гибкая 3D-пористая пена MXene обладает значительно увеличенной емкостью 455.5 мА ч/г при 50 мА/г, очень хорошей произво-

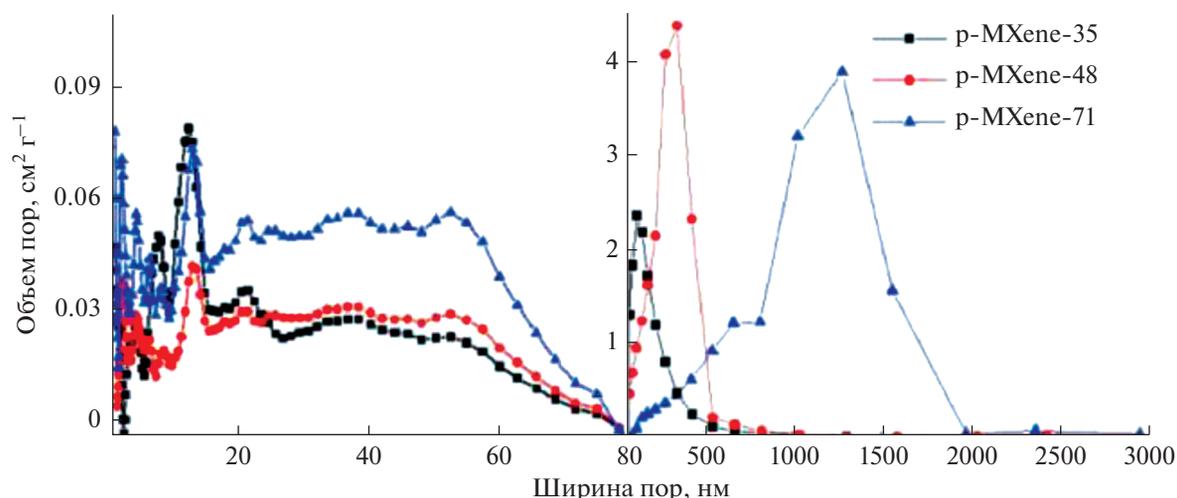


Рис. 7. Дифференциальные кривые распределения пор по радиусам, измеренные методами БЭТ (слева) и вдавливания ртути (справа) [43].

длительностью (101 мА ч/г при 18 А/г) и высокой стабильностью при сверхдолгом циклировании (220 мА ч/г при 1 А/г после 3500 циклов). Пористая структура пены MXene регулируется размером частиц и концентрацией серной дисперсии, содержащей тиосульфат натрия и HCl. Содержание серной дисперсии с 35.8, 48.1 и 71.0% в пленке MXene/S использовалось для получения пены MXene с различной пористостью, названной p-MXene-35, p-MXene-48 и p-MXene-71 соответственно. Примечательно, что серная дисперсия в структуре MXene/S может предотвратить агрегацию частиц серы и усилить взаимодействие между MXene и серой. На рис. 7 показаны дифференциальные кривые распределения пор по радиусам, измеренные методами БЭТ и ртутной порометрии.

Из рис. 7 видно, что пористость увеличивается с увеличением концентрации серной суспензии в ряду 35, 48, 71%. Электрохимические измерения показали, что в этом же ряду возростала емкость.

В работах [44–46] были проведены аналогичные исследования электродов с иерархической пористой структурой MXene, а в работе [47] – с трехмерной пористой структурой. В работе [48] продемонстрирован синтез трехмерных пористых структур Si@C, полученных из коммерческого порошка силицида магния (Mg_2Si) с помощью простых процессов отжига и кислотного травления. При использовании в качестве анодных материалов в ЛИА трехмерных пористых структур Si@C, они могут давать больше мест литирования и приспосабливаться к большему объемным изменениям во время процессов литирования/делитирования, что приводит к высокой емкости и хорошей стабильности при циклировании. В результате была получена высокая обрати-

мая емкость ≈ 1700 мА ч g^{-1} при токе 0.2 С даже после 70 циклов. В [49] сообщается о рентабельном методе получения частиц нанопористого кремния из металлургического кремния с помощью шаровой мельницы и недорогого травления. Пористость кремния установлена на основании сканирующей просвечивающей электронной микроскопии (STEM), которая показала высокопористую структуру частиц при травлении в надлежащих условиях. Аноды из нанопористого кремния показали обратимую емкость 2900 мА ч/г при скорости заряда 400 мА/г, а стабильная емкость 1100 мА ч/г сохранялась в течение 600 циклов испытаний при 2000 мА/г. Близкие исследования с электродами на основе Si/C были также проведены в [50].

В работе [51] для получения композита Si/Ag с бимодальной пористой структурой (BP) и высокой производительностью был изготовлен композит Si/Ag с пористой структурой в трех измерениях с мезо-нано-бимодальным распределением пор по размерам. Благодаря высокой пористости, уникальной структуры BP и включению высокопроводящего Ag готовый композит Si/Ag обладал улучшенной проводимостью и уменьшал изменения объема пористого Si при повторных заряде и разряде. Анод BP Si/Ag для ЛИА обладал высокой емкостью, отличной обратимостью циклирования, длительным циклическим сроком службы и хорошей способностью накапливать литий. При токах до 1 А/г BP Si/Ag может обеспечить стабильную реверсивную емкость выше 1000 мА ч/г и демонстрирует сохранение емкости до 89.2% после 200 циклов по сравнению с максимальной емкостью. Нейтрализованная NaOH поли (акриловая кислота) была исследована в качестве связующего для отрицательных электродов на основе

Si в перезаряжаемых ЛИА. Чтобы лучше понять влияние характеристик полимерного связующего, в работе [52] изучено влияние степени нейтрализации поли(акриловой кислоты) (ПАК) на электродные характеристики Si–графитового композита. Обнаружено, что 80% нейтрализованной ПАК обеспечивает оптимальную пористую структуру внутри композитного электрода с содержанием связующего 10 мас. % из-за уникальных реологических свойств в процессе сушки после заливки суспензии на токосъемник. В результате было получено очень высокое сохранение емкости при 100-цикловом испытании с высокой обратимой емкостью примерно 1000 мА ч/г.

В работе [53] изучались композиты с вспененной пористой структурой Fe–Mn oxides/C в качестве новых анодных материалов для ЛИА. Анодный материал $\text{Li}_4\text{Tl}_5\text{O}_{12}$ (LTO), легированный Cu, получали с помощью простого способа прямого синтеза из раствора с помощью сублимационной сушки. Легирование Cu может снизить сопротивление переносу заряда и улучшить диффузию ионов лития и электронную проводимость. Среди образцов, изготовленных в готовом виде, образец LTO–0.1Cu продемонстрировал наилучшие циклические характеристики и производительность, обеспечивая емкости 216.44; 206.4; 195.1; 184.5 и 173.3 мА ч/г при 1, 2, 5, 10 и 20 С соответственно и 180.6 мА ч/г при 10 С после 500 циклов с удержанием 83.8% емкости. Исследования с анодным материалом $\text{Li}_4\text{Tl}_5\text{O}_{12}$ проводились также в работе [54].

Нанопористые шпинель-структурированные наночастицы LiMn_2O_4 были получены в работе [55] с помощью процесса синтеза без шаблонов. Морфологическая характеристика показывает, что пористые частицы размером около 200 нм содержат множество мелких каналов внутри наночастиц. Электрохимические измерения показали, что пористый катод LiMn_2O_4 обладает высокой удельной емкостью 132.9 мА ч/г при низкой скорости заряда/разряда 0.1 С. При высоких скоростях 20 и 50 С разрядные емкости были 106 и 67 мА ч/г соответственно. В работе [56] метод шаблонов также использовался в качестве важного метода получения пористых электродов для ЛИА.

Оксиды переходных металлов в качестве анодных материалов для ЛИА обычно страдают от значительного снижения емкости из-за их химического и механического разрушения при длительном циклировании. В работе [57] трехмерный (3D) аморфный гибридный материал с иерархической пористой на основе оксида ванадия и оксида молибдена (3D-ОНР-*a*- VO_x/MoO_y) был впервые сконструирован и исследован в качестве идеального анодного материала для ЛИА. Синтезированный гибридный материал продемонстрировал существенно улучшенные характеристики хранения лития с точки зрения удельной емкости, циклической стабиль-

ности и скорости по сравнению с однокомпонентными *a*- VO_x и *a*- MoO_y . Улучшенные характеристики данного литиевого накопителя выигрывают вследствие его аморфной природы, синергетического эффекта между *a*- VO_x и *a*- MoO_y и иерархической пористой структуры 3D, означающей широкий диапазон радиусов пор.

В работе [58] также получили иерархически упорядоченную пористую пленку матрицы из оксида никеля электроосаждением через шаблон из монослойных полистирольных сфер. Готовая пленка имела высокопористую структуру из взаимосвязанного массива макромолекул, обладающих нанопорами. В качестве анодного материала для ЛИА пористая пленка NiO демонстрировала более низкую поляризацию, более высокую кулоновскую эффективность и лучшие циклические характеристики по сравнению с плотной пленкой NiO. После 50 циклов разрядная емкость пористой пленки NiO составила 518 мА ч/г при скорости 1 С, что выше, чем у плотной пленки NiO (287 мА ч/г).

Интересным анодным материалом ЛИА являются пористые наносферы ZnMn_2O_4 , состоящие из взаимосвязанных наночастиц. В работе [59] они были получены прокаливанием карбонатов металлов, синтезированных по сольвотермической реакции. Пористые наносферы были охарактеризованы рентгеновскими снимками, изображениями сканирующей электронной микроскопии и туннельной электронной микроскопии для выявления кристаллической фазы и морфологии частиц. Пористая структура и наноразмерные строительные блоки данных микросфер делают их перспективным анодным материалом для ЛИА. После 300 циклов при плотности тока 500 мА/г они все еще сохраняли обратимую емкость 800 мА ч/г. Даже при 2 А/г обратимая емкость составляла 395 мА ч/г, что выше теоретической емкости графита. Очень высокие электрохимические характеристики могут быть связаны с пористой структурой и наноразмерными строительными блоками, которые способствуют контакту между электролитом и электродом и компенсируют изменение объема во время процессов разряда/заряда. Структура другого перспективного анодного материала – NiCo_2S_4 – и ее влияние на электрохимические характеристики рассматривались в [60]. Применение пористых смешанных оксидов переходных металлов изучалось также в [61].

В работе [62] было показано, что циклирование графита в ЛИА является обратимым за исключением первого цикла, когда часть заряда “теряется” из-за необратимых побочных реакций. Было обнаружено, что необратимые потери заряда в различных графитах TIMREX® являются линейной функцией как их УП, так и емкости

двойного электрического слоя электродов, изготовленных из этих графитов. Измерения адсорбции азота и расчеты дифференциальной пористости показывают, что пористая структура частиц графита в основном состоит из мезопор (2–50 нм). УП мезопор является частью площади электроактивной поверхности, определяемой методом импедансной спектроскопии, и вносит вклад в необратимую емкость графитового отрицательного электрода в первом цикле. Аналогичные результаты были получены в [63].

Известно, что мезопористые структуры обладают высокой обратимой емкостью и хорошей циклической стабильностью при больших токах. В работе [64] в качестве анодных материалов в ЛИА использовались упорядоченные мезопористые углеродные материалы с различной пористой структурой, а именно 2D-гексагональный СМК-3 и 3D-кубический СМК-8, полученные методом нанокастинга с использованием мезопористых кремнеземов SBA-15 и KIT-6. Были получены исходные емкости до 1884 мА ч/г.

В работе [65] была применена импедансометрия для пористых отрицательных графитовых электродов ЛИА в электролите состава 1 М LiPF_6 в диметилкарбонате (DMC). Было изучено влияние пористости на время отклика электрода и разработана теоретическая модель, основанная на свободном пробеге линий тока между участками реакции. О влиянии пористости свидетельствуют спектры импеданса, в которых искажается высокочастотный емкостный полукруг. Свежие электроды (до образования интерфейсного слоя твердого электролита (SEI)) и циклированные электроды имеют разную форму спектров импеданса, что указывает на изменение процессов на поверхности. В частности, форма спектра для свежего электрода может быть связана с процессом адсорбции. В работе [66] была представлена новая стратегия проектирования высокоэффективных органических катодно-активных материалов для ЛИА, которая включает сборку окислительно-активных органических молекул с кристаллической пористой структурой с использованием комплексов со смешанным переносом заряда (СТ). Гексагидрокситрифенилен использовали в качестве донорной молекулы, а 1,4,5,8,9,12-гексаазатрифенилен-2,3,6,7,10,11-гексакарбонитрил – в качестве акцепторной молекулы для получения нового пористого комплекса СТ (PCT-1) с псевдогексагональной смешанной столбчатой структурой. ЛИА с PCT-1 в качестве катодного материала показал высокую емкость 288 мА ч/г при 500 мА ч/г, и эта производительность была обусловлена сочетанием окислительно-восстановительных активных элементов и пористой структуры PCT-1.

В [67] был рассмотрен прогресс в области гибких ЛИА, включая достижения в области пористых структур для компонентов аккумуляторов. Были обсуждены перспективы гибких аккумуляторов в будущем. Полимерные электролиты на основе поливинилидендифторида–гексафторпропилена (P(VdF–HFP)) в качестве сепараторов для ЛИА были получены с использованием различных соотношений полимер/растворитель (N,N-диметилформамид, ДМФА) и физико-химических исследований. Измерения СЭМ показали однородно распределенную пористость внутри мембран с умеренно извилистыми путями, приводящими к поглощению жидкости до 77 мас. % по отношению к общей массе и значением проводимости выше 10^{-3} См/см при комнатной температуре [68].

Пористая тканевая мембрана (XSAE) в работе [69] была получена из сшитого гибридного композита поли(диметилсилоксан)/поли(акрилонитрил)/поли(этиленоксид) (PDMS/PAN/PEO), который одновременно действует как разделитель и функционализированный гелевый полимерный электролит (GPE). Пористая структура позволяет гибридным мембранам XSAE поглощать большое количество раствора электролита, тем самым значительно повышая производительность GPEs. Добавление PDMS вызывает разделение фаз с образованием пористой морфологии и замедляет кристаллизацию полиакрилонитрила. Благодаря этим эффектам ионная проводимость гелевой гибридной мембраны при комнатной температуре увеличилась более чем в два раза, а число переноса лития увеличилось с 0.41 до 0.58. По сравнению с композитной мембраной без PDMS (XAE), емкость полуэлемента ячейки как XAE, так и XSAE была близка к 150 мА ч/г при 0.1 С. Однако при высокой скорости (3 С) емкость композитных мембран с PDMS (PDMS/PAN/PEO) может достигать 114 мА ч/г, что значительно выше, чем у мембран без PDMS (70 мАч/г).

2.1.4. Основные выводы

Установлено, что максимальные емкостные характеристики электродов ЛИА имеют место при максимальных величинах их УП, а также при иерархическом характере их пористой структуры.

2.2. Литий-кислородные аккумуляторы

2.2.1. Введение

Наиболее перспективным и энергоемким перезаряжаемым источником тока является литий-воздушный аккумулятор (ЛВА) [70–92]. Его максимальная теоретическая величина удельной энергии 11 000 Вт ч/кг, что во много раз выше по

сравнению с другими химическими источниками тока, включая ЛИА. В качестве основы положительного электрода (катода) в ЛВА обычно используют газодиффузионный пористый угольный электрод, как в низкотемпературных топливных элементах. В качестве анода используют литиевую фольгу, защищенную тонким слоем катионообменной мембраны. В процессе разряда на катоде образуется нерастворимый в электролите продукт реакции (НПР) пероксид лития Li_2O_2 , который забивает поры катода, и в конце концов лимитирует емкость всего ЛВА. При помощи метода эталонной контактной порометрии [17–19] было исследовано изменение пористой структуры катода в процессе разряда. Впервые было установлено, что НПР вначале осаждается в самых мелких порах, а затем в процессе разряда, фронт забивки постепенно перемещается во все более крупные поры. Такой характер забивки пор имеет принципиальное значение для ЛВА.

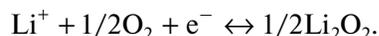
2.2.2. Математические модели работы литий-кислородных аккумуляторов

Математические модели работы аккумуляторов $\text{Li}-\text{O}_2$ были развиты в работах [72, 73, 75, 78, 89]. В работе [75] была представлена одномерная модель, которая учитывает массоперенос ионов и кислорода в сепараторе и катоде, а также перенос ионов в аноде и омическое падение энергии в электролите и твердой фазе катода. Кинетика процесса описывается как на катоде, так и на аноде, с помощью уравнения Батлера–Фольмера. Пористость в катоде считается зависимой от количества выпавшего нерастворимого осадка, который не переносится, а сразу выпадает в месте прохождения реакции. При этом принимается допущение, что выпавший нерастворимый осадок покрывает всю внутреннюю поверхность катода и оказывает некоторое омическое перенапряжение при прохождении реакции. Такое допущение является физически плохо обоснованным. Дополнительно в данной модели производятся вычисления тепловыделения и теплопереноса во всех средах, но без учета температурных зависимостей свойств материалов ЛВА. В статье [73] строится модель на основании системы уравнений для теплового, зарядового и массового массопереноса. Предложенный подход позволяет вычислять полную емкость и строить вольт-амперные характеристики аккумулятора $\text{Li}-\text{O}_2$. Работа [72] посвящена изучению процессов в системе $\text{Li}-\text{O}_2$ на основе моделирования в единичной поре катода, внутри которой учитывается диффузия кислорода; при этом радиус поры меняется в зависимости от количества выпавшего нерастворимого осадка. Кинетика процесса описывается тафелевским уравнением, подразумевающим, что кинетика реакции далека от диффузионного

ограничения по кислороду. В статье [78] используют модель, сходную с представленной в [75], однако данная модель совсем не рассматривает анодную часть аккумулятора. Кинетика на катоде в ней принимается тафелевской и так же, как в работе [75], используется плохо обоснованное допущение, что образовавшийся нерастворимый осадок покрывает всю межфазную поверхность электрод–электролит пористого электрода и вызывает омическое перенапряжение при протекании реакции. В работе [89] строится модель, сходная с [75], но для системы с катодом, погруженным в водный электролит; при этом учитывается насыщение и осаждение пероксида лития (Li_2O_2) в пористой среде.

В работе [90] была создана улучшенная математическая модель процесса разряда аккумулятора $\text{Li}-\text{O}_2$, и было проведено сравнение кривых разряда с экспериментом. Данная модель учитывает не только перенос реагентов и заряда, но и механизм выпадения нерастворимого осадка Li_2O_2 , пористую структуру материалов катода и сепаратора, а также их взаимное влияние. Иными словами, разработанная модель также рассматривает диффузию продуктов реакции, в отличие от других работ учитывает термодинамический закон Кельвина при выпадении осадка, изменение пористости и объема газовой фазы по мере накопления осадка и влияние таких изменений на процессы переноса. Процессы переноса были разбиты на два масштаба в общем случае. Макромасштаб всей ЛВА по координате X , который служит для описания переноса в пористой структуре с эффективными коэффициентами проводимости и диффузии, и микромасштаб по координате Y , который соответствует переносу на масштабе затопленной агломерации. Такое разбиение возможно, когда электрод не полностью затоплен и присутствует газовая фаза. Это аналогично работе газодиффузионного кислородного электрода в водородно-кислородном топливном элементе.

Модель сфокусирована на положительном электроде – катоде, на котором во время разряда-заряда происходит реакция:



Модель включает сепаратор, который ограничен ионообменной мембраной, а также катод, в который поступает кислород или воздух. Начало координат находится на левом краю сепаратора. Подразумевается полное затопление сепаратора и возможно неполное затопление катода и, таким образом, в системе может присутствовать сразу 4 фазы: две твердых – электрод и осадок, жидкая – электролит и газообразная фаза – воздух или чистый кислород. В пористом катоде, заполненном электролитом, присутствует газовая фаза. Тогда долю объема электролита ϵ в пористой структуре

можно выразить через исходную пористость катода ε_c , долю газового объема ε_g и долю осадка $\varepsilon_{\text{Li}_2\text{O}_2}$:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_c - \varepsilon_{\text{Li}_2\text{O}_2}(t) - \varepsilon_g(t). \quad (24)$$

Принимается, что образовавшийся осадок вытесняет собой газ, поэтому доля газового объема является тоже функцией времени:

$$\varepsilon_g(t) = \begin{cases} \varepsilon_{g,0} - \varepsilon_{\text{Li}_2\text{O}_2}(t), & \varepsilon_{g,0} > \varepsilon_{\text{Li}_2\text{O}_2}(t) \\ 0, & \varepsilon_{g,0} < \varepsilon_{\text{Li}_2\text{O}_2}(t) \end{cases} \quad (25)$$

где t – время разряда или заряда.

Уравнение для переноса ионов в электролите записывается в виде:

$$\frac{\partial \varepsilon_{\text{Li}}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{M,\text{Li}}^{\text{eff}} \frac{\partial c_{\text{Li}}}{\partial x} \right) - \frac{1 - t_+^0}{F} j^r. \quad (26)$$

Уравнение (26) это уравнение эффективной диффузии для концентрации ионов лития c_{Li} с учетом объемной реакции в пористой среде, где ε и $D_{M,\text{Li}}^{\text{eff}}$ – пористость и эффективный коэффициент диффузии электролита в среде M соответственно. t_+^0 – число переноса, $F = 97485$ Кл/моль – число Фарадея, j^r – объемный ток реакции, который в катоде определяется кинетикой процесса и удельной поверхностью, а в сепараторе тождественно равен нулю $j^r \equiv 0$.

При этом существует связь между эффективной диффузией электролита в пористой среде и диффузией в свободном растворе, определяемая соотношением Бруггемана, $D_{M,\text{Li}}^{\text{eff}} = D_{\text{Li}} \varepsilon^{\alpha_M}$, где α_M – показатель степени Бруггемана в среде M .

Объемная плотность тока выражается согласно [90]:

$$j^r = S \frac{2FD_{c,\text{O}_2}^{\text{eff}} c_{\text{O}_2}}{l_d} \exp\left(\frac{\alpha\eta F}{2RT}\right) \text{th}\left(\frac{l_{\text{ag}}}{l_d} \exp\left(\frac{\alpha\eta F}{2RT}\right)\right), \quad (27)$$

где η – поляризация, $l_d = \sqrt{\frac{2FD_{c,\text{O}_2}^{\text{eff}} c_{\text{O}_2}}{i_0 S}}$ – характерная диффузионная длина, $l_{\text{ag}} = \varepsilon / ((\varepsilon_g + \varepsilon) S_{\text{ag}})$ – полуширина агломераций, S_{ag} – удельная площадь агломерации (площадь межфазной поверхности электролит/газ).

Пористость ε и удельные плотности поверхности и S_{ag} являются функциями координаты и времени, определяемые долей осажденного осадка с помощью соотношений (26) и (27) и экспериментальной интегральной порометрической кривой.

В свою очередь доля осажденного НПР находится из решения дифференциального уравнения массового баланса:

$$\frac{\partial \varepsilon_{\text{Li}_2\text{O}_2}}{\partial t} = \frac{\mu_{\text{Li}_2\text{O}_2}}{\rho_{\text{Li}_2\text{O}_2}} j_{\text{dep}}^r, \quad (28)$$

где $\mu_{\text{Li}_2\text{O}_2}$ – молярная масса, $\rho_{\text{Li}_2\text{O}_2}$ – плотность осадка, j_{dep}^r – объемная плотность скорости осаждения осадка. Также модель включает уравнение диффузии продукта реакции в электролите, которое учитывает как объемный ток реакции j^r , так и скорость осаждения продукта j_{dep}^r при достижении предельной концентрации:

$$\frac{\partial \varepsilon_{\text{Li}_2\text{O}_2}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{M,\text{Li}_2\text{O}_2}^{\text{eff}} \frac{\partial c_{\text{Li}_2\text{O}_2}}{\partial x} \right) + \frac{j^r}{2F} - j_{\text{dep}}^r. \quad (29)$$

Уравнение (29) также учитывает пористую структуру с помощью соотношения Бруггемана $D_{M,\text{O}_2}^{\text{eff}} = D_{\text{O}_2} \varepsilon^{\alpha_M}$, где D_{O_2} – коэффициент диффузии кислорода в свободном электролите. Уравнение, описывающее кинетику осаждения можно записать в виде:

$$J_{\text{dep}} = K_M H(c_{\text{Li}_2\text{O}_2} - c_{\text{Lim,Li}_2\text{O}_2}) \times \left(\frac{c_{\text{Li}_2\text{O}_2}}{c_{0,\text{Lim,Li}_2\text{O}_2}} - \frac{c_{\text{Lim,Li}_2\text{O}_2}}{c_{0,\text{Lim,Li}_2\text{O}_2}} \right)^2, \quad (30)$$

где $H(c_{\text{Li}_2\text{O}_2} - c_{\text{Lim,Li}_2\text{O}_2})$ – функция Хевисайда, K_M – кинетический коэффициент осаждения, зависящий от свойств пористой среды M , $c_{\text{Lim,Li}_2\text{O}_2}$ – предельная концентрация растворенного Li_2O_2 в свободном электролите, $c_{\text{Lim,Li}_2\text{O}_2}$ – предельная концентрация с учетом модифицированного термодинамического закона Кельвина:

$$\ln\left(\frac{c_{\text{Lim,Li}_2\text{O}_2}}{c_{0,\text{Lim,Li}_2\text{O}_2}}\right) = \frac{2\gamma_M V_{\text{Li}_2\text{O}_2}}{r_{\text{max}} RT}, \quad (31a)$$

где γ_M – эффективный коэффициент поверхностного натяжения раствора к стенкам пор в среде M , $V_{\text{Li}_2\text{O}_2}$ – молярный объем продукта реакции. Следует иметь в виду, что в классическом уравнении Кельвина для мениска жидкость–газ в порах величина Υ записана как произведение $\Upsilon = \sigma \cos\theta$, где σ – поверхностное натяжение на границе жидкость/газ, θ – контактный угол на трехфазной границе жидкость/стенки пор/газ [7]. Это произведение имеет положительный знак в случае смачивания жидкостью стенок пор ($\cos\theta > 0$) и отрицательный знак в случае отсутствия такого смачивания ($\cos\theta < 0$). В модифицированном для системы твердый осадок в порах–стенки пор–жидкость уравнении Кельвина (31a) γ_M – эффективный коэффициент поверхностного натяжения раствора характеризует энергию адгезии

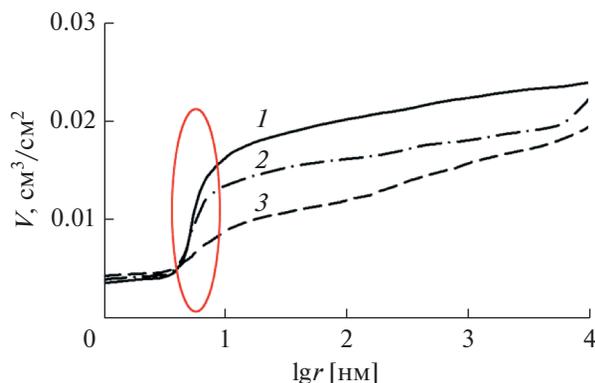


Рис. 8. Интегральные порограммы катода. 1 – Для исходного катода. 2 – После 50% разряда. 3 – После полного разряда двух ЛВА [90].

осадка к стенкам пор; причем при $\gamma_M > 0$ отсутствует адгезия осадка к стенкам пор, а при $\gamma_M < 0$ имеет место адгезия осадка к стенкам пор. В первом случае ($\gamma_M > 0$) осаждение начинается с крупных пор, а во втором случае ($\gamma_M < 0$) осаждение начинается с мелких пор. Для сажевого катода литий-тионилхлоридного ХИТ методом эталонной контактной порометрии [17–19] в [92] было показано, что осаждение при разряде нерастворимого продукта реакции LiCl начинается с крупных пор. Это означает, что $\gamma_M > 0$, т.е. отсутствие адгезии LiCl к саже. Однако, в работе [90] с применением МЭКП было, напротив, показано, что осаждение Li_2O_2 в процессе разряда начинается с мелких пор (см. рис. 8).

Это означает, что $\gamma_M < 0$, т.е. наличие адгезии Li_2O_2 к угольному катоду. Поэтому в данной работе при сопоставлении модели с экспериментом использовали $\gamma_M < 0$.

Уравнение переноса заряда в электролите:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(k_E^{\text{eff}} \frac{\partial \varphi_e}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(k_{\text{SD,E}}^{\text{eff}} \frac{\partial \ln c_{\text{Li}}}{\partial x} \right) + j_r = 0, \quad (32)$$

где коэффициент $k_{\text{SD}}^{\text{eff}}$ принимается равным нулю. Аналогично свойства пористой структуры учитываются моделью с помощью соотношения Бруггемана для эффективной проводимости $k_{M,\text{O}_2}^{\text{eff}} = k \varepsilon^{\alpha_M}$, k – проводимость раствора вне пористой среды. В общем случае k зависит сложным образом от концентрации (для неводных растворов характерна колоколообразная зависимость).

Для микроуровня (масштаб отдельной агломерации) при полностью затопленных участках электрода уравнение переноса кислорода:

$$0 = D_{\text{ag,O}_2}^{\text{eff}} \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial c_{\text{ag,O}_2}}{\partial y} \right) - S \frac{j_m^{\text{Li}}}{2F}. \quad (33)$$

Из совместного решения уравнения (33) и (32) получается плотность тока через удельную поверхность агломерации S_{ag} :

$$I_d = \frac{nFD_{\text{ag}}c_0}{l_d^0} e^{\varphi/2} (1 - e^{-2\varphi}) \text{th} \left(\frac{l_{\text{ag}}}{l_d^0} e^{\varphi/2} \right), \quad (34)$$

где $l_d^0 = \sqrt{\frac{nFDc_{\text{O}_2,0}}{i_0S}}$ – характерная диффузионная длина, $l_{\text{ag}} = \varepsilon_e / (\varepsilon S_{\text{ag}})$ – полудлина агломераций.

В каждой точке макроуровня задавалась доля нерастворимого продукта реакции $\varepsilon_{\text{Li}_2\text{O}_2}(x)$, которая изменяется от времени согласно уравнению (25).

В исследуемом предельном случае малой растворимости принималось, что осадок последовательно забивает сначала мелкие поры, а потом более крупные, обладающие существенно меньшей поверхностью. На основе экспериментальных распределений объема и площади поверхности пор, используя известное значение доли НПР $\varepsilon_{\text{Li}_2\text{O}_2}(x)$, были вычислены эффективная пористость $\varepsilon(x)$ и плотность доступной поверхности $S(x)$, а при наличии газовой фазы также газонаполнение $\varepsilon_g(x)$ и удельная поверхность агломератов $S_{\text{ag}}(x)$. В свою очередь, все эти параметры входят в уравнения модели и влияют на распределение нерастворимого осадка $\varepsilon_{\text{Li}_2\text{O}_2}(x)$.

При выбранных граничных условиях напряжение на ячейке вычислялось таким образом:

$$U = E_{\text{OC}} - I_c R_c - \varphi_e(t)|_{x=0}, \quad (35)$$

где E_{OC} – потенциал разомкнутой цепи, R_c – удельное сопротивление анодной ионо-обменной мембраны.

Описанная система уравнений в частных производных (уравнения для концентрации и перенапряжения) и обыкновенных дифференциальных уравнений в работе [90] решалась методом конечных разностей с использованием адаптивного шага по времени.

Перед работой обрабатывались данные по интегральной пористости и интегральной поверхности и строилась суммарная зависимость: поверхность электрода как функция доли заполнения нерастворимым осадком. Полученная зависимость использовалась для пересчета реальной поверхности на каждом шаге решения.

На рис. 9 приведены рассчитанные и экспериментальные разрядные кривые, полученные численно из выше приведенных уравнений и соответствующих начальных и граничных условий для 0.1 и 0.25 mA/cm^2 . Как видим, рассчитанные кривые довольно близки к экспериментальным, что говорит о корректности развитой модели ЛВА.

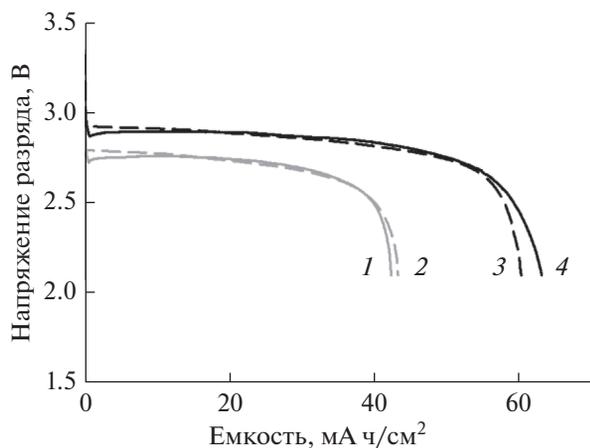


Рис. 9. Сопоставление расчетных (2, 4) и экспериментальных (2, 4) разрядных кривых для 0.1 мА/см^2 (3, 4) и 0.25 мА/см^2 (1, 2) [90].

2.2.3. Основные выводы

Установлено, что главную роль в получении высоких характеристик литий-кислородного аккумулятора играет высокая удельная площадь агломерации (площадь межфазной поверхности электролит/газ) для газодиффузионного катода.

2.3. Топливные элементы с протонообменной мембраной

2.3.1. Введение

Топливный элемент с протонообменной мембраной (ТЭПОМ) является в настоящее время наиболее распространенным и эффективным типом топливных элементов. Работа топливных элементов сопровождается потоками газообразных и жидких реагентов и продуктов электрохимических реакций в мембранно-электродном блоке (рис. 10). Как видим, МЭБ состоит из контактирующих между собой следующих пористых компонентов: протонообменной мембраны (ПОМ), двух каталитических слоев и двух газодиффузионных слоев.

Пористая структура и гидрофильно-гидрофобные свойства этих компонентов МЭБ существенно влияют на скорость и направление газообразных и жидких потоков, а следовательно, на эффективность работы ТЭПОМ. Для лучшего понимания процессов массо- и теплопереноса в топливных элементах, для возможности их математического моделирования и оптимизации необходимо знание пористой структуры и гидрофильно-гидрофобных свойств компонентов МЭБ. В низкотемпературных ТЭПОМ, в которых в качестве электролита используются полимерные ион-проводящие мембраны, вода присутствует как в газообразном, так и в жидком состо-

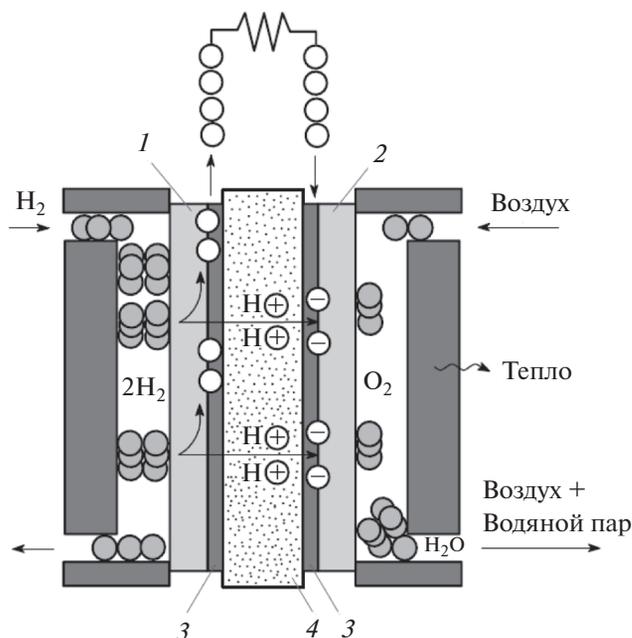


Рис. 10. Схематическое изображение топливного элемента. 1, 2 — ГДС, 3 — КС, 4 — ПОМ. Рисунок взят из статьи [96].

янии. Часть пор в этих топливных элементах, образованных в основном частицами катализатора, обладает гидрофильными свойствами и хорошо смачивается водой. Другая часть пор, образованная углеродными частицами и некоторыми полимерными добавками, имеющими гидрофобные свойства, например, политетрафторэтилен (ПТФЭ), остается сухой во время работы топливного элемента и поэтому является транспортными каналами для газообразных реагентов (кислорода, водорода и др.). Надежность и долговечность работы этих типов топливных элементов зависит от присущих им свойств водяного управления (water management), связанных с выбором направлений потоков парообразной и жидкой воды в МЭБ и в пористой системе [93–96].

Для лучшего понимания механизма всех процессов, влияющих на эффективность работы топливных элементов, для математического моделирования этих процессов и для возможности их оптимизации необходимо детальное знание пористой структуры и гидрофильно-гидрофобных (смачивающих) свойств всех компонентов МЭБ. Наиболее адекватным и эффективным методом для исследования пористой структуры и гидрофильно-гидрофобных свойств компонентов ТЭПОМ является МЭКП [17–19], поскольку другие порометрические методы обладают существенными недостатками для этой цели. Метод ртутной порометрии непригоден вследствие при-

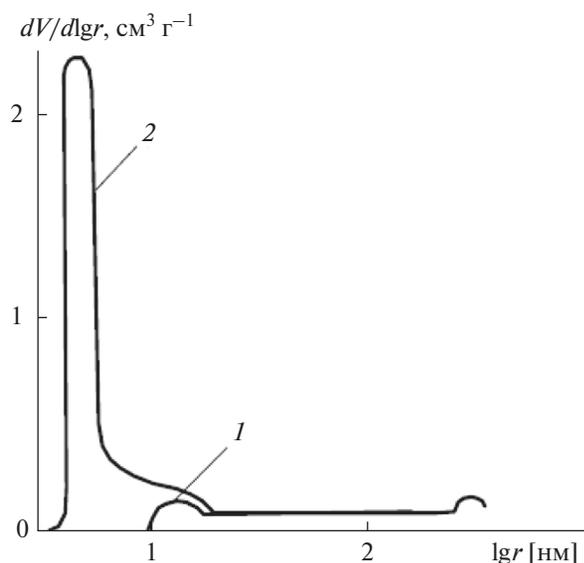


Рис. 11. Дифференциальные порограммы для анионообменной гомогенной мембраны МА-100, измеренные с использованием октана (1) и воды (2) [17].

менения слишком больших давлений сжатия, амальгамирования платиновых катализаторов и невозможности исследования ионообменных мембран в их набухшем в воде состоянии. Последний недостаток присущ также методам БЭТ и центробежной порометрии. Всех этих недостатков лишен МЭКП. Этим методом были исследованы различные типы ионообменных мембран [17–19].

2.3.2. Пористая структура ионообменных мембран, применяющихся в топливных элементах и в электролизаторах

МЭКП идеально приспособлен для исследования пористой структуры, сорбционных и капиллярных свойств любых мембран вследствие того, что в МЭКП можно задавать давление сжатия и температуру, равные тем, которые используются в топливных элементах, а также потому, что качестве измерительной жидкости можно использовать рабочую жидкость, т.е. воду. При этом исследуется пористая структура в реальном набухшем в рабочей жидкости состоянии. Все эти факторы (давление сжатия, температура и вид измерительной жидкости) существенно влияют на пористую структуру ионообменных мембран. ИОМ подразделяются на гомогенные, гетерогенные и композитные, а также на катионо-анионообменные мембраны мозаичной структуры (сокращенно мозаичные мембраны) – см. ниже раздел 2.6. Гомогенные ионообменные мембраны (твердые полимерные электролиты) широко применяются в ТЭПОМ. Гомогенные мембраны со-

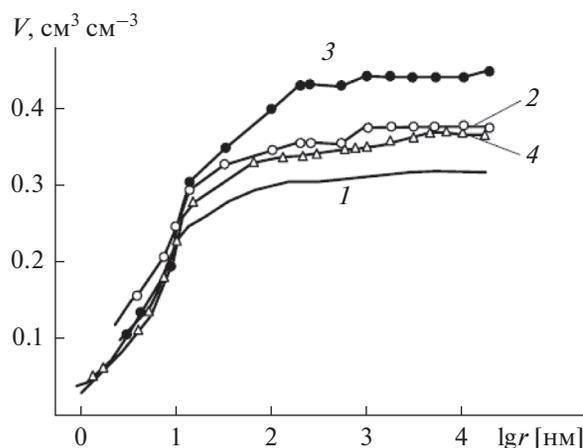


Рис. 12. Интегральные порограммы для мембран МФ-4СК (1), Nafion 112 (2), Nafion 115 (3) и Nafion 117 (4), измеренные с водой [97].

держат только одну ионитовую фазу. На рис. 11 приведены дифференциальные порограммы для анионообменной гомогенной мембраны МА-100, измеренные с использованием октана и воды [17]. Из этого рисунка видно, что в сухом состоянии, которое фактически фиксируется октаном, эта гомогенная мембрана практически не имеет пор, так как в октане она не набухает. Однако при контакте с водой образуется большая пористость в области нанопор и мезопор с радиусами, меньшими 10 нм. Наиболее известными примерами гомогенных мембран являются протонообменные перфторированные сульфокатионитовые мембраны типа Нафион, которые широко применяются в ТЭПОМ. В этих мембранах поры возникают только при контакте с водой за счет гидратации ионогенных групп [97]. При этом молекулы воды раздвигают полимерные цепи и таким образом образуют поры. В октане или в других углеводородах поры практически отсутствуют, как и в сухом состоянии.

На рис. 12 приведены интегральные порограммы Nafion 112, Nafion 115, Nafion 117, а также российского аналога этих мембран МФ-4СК, измеренные с водой [97]. Как видим, основной объем пор приходится на нано- и мезопоры с $r < 10$ нм. Это наноструктура или “фаза ионита”. В наноструктуре кривые для всех мембран очень близки между собой. Это означает, что наноструктура определяется химической природой мембран, которая в данном случае одинакова. На основании исследований и других ИОМ можно считать, что этот вывод носит общий характер для ионообменных мембран. В области же $10 < r < 500$ нм кривые на рис. 12 расходятся между собой, что приводит к различным величинам интегральной пористости. Наличие этих расхождений можно

объяснить технологическими дефектами, и они различны для разных вариантов мембран. Небольшой объем наиболее крупных пор с $r > 500$ нм объясняется небольшой шероховатостью наружной поверхности этих мембран, что было подтверждено микроскопическими данными. Исследования водой и октаном этих пор привели к выводу о гидрофобности наружных пор. Это можно объяснить только тем, что сульфогруппы, находящиеся в поверхностном слое мембраны, обращены внутрь мембраны вследствие сил когезии между ними. Это согласуется с данными работы [95], в которой этот факт был обнаружен измерениями угла смачивания капли воды. Кроме того, это подтверждает выводы, подробно описанные в [19].

В [98] было показано, что степень набухания ИОМ зависит от вида противоионов. В катионообменных мембранах (КОМ) МФ-4СК замещение протонов ионами Na^+ приводит к уменьшению пористости на 30%. Объем пор мембран существенно уменьшается при замене неорганических противоионов на органические [18].

Гетерогенные ИОМ применяются в основном для электродиализа. В гетерогенных ИОМ кроме ионитовой фазы содержатся также неионообменные компоненты. В качестве примера на рис. 13 приведены дифференциальные порограммы для гетерогенных катионообменных мембран МК-40, полученных сополимеризацией стирола с дивинилбензолом (ДВБ). Исследованы мембраны с различным содержанием ДВБ [99]. В качестве полимерного связующего в состав данных гетерогенных мембран вводят частички полиэтилена. Как видим, все эти кривые имеют два максимума, один в области нано- и мезопор с r от менее 1 нм до ~ 100 нм, а другой в области макропор с $r \sim 300$ –3000 нм. Поры первого типа образованы за счет набухания ионитовой фазы, а поры второго типа за счет инертной фазы полиэтилена. Как видим, с увеличением процента ДВБ первый максимум уменьшается, а второй увеличивается. Таким образом, по виду порограммы можно количественно определить степень ее истинной гомогенности – по отношению объема нано- и мезопор к суммарному объему всех пор.

Новым видом ионообменных материалов являются полимерные волокнистые композиты, которые применяются в основном в электродиализных и сорбционных установках. Сочетание различных видов волокнистых наполнителей и ионообменных матриц позволяет получать материалы с широким диапазоном свойств. Катионообменные композиционные хемосорбционные волокнистые мембраны “Поликон”, разработанные в Энгельском технологическом университете, получают методом поликонденсационного наполнения, при котором синтез и формирова-

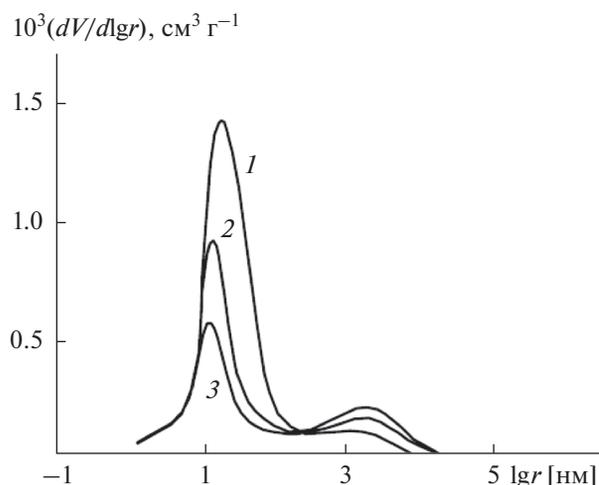


Рис. 13. Дифференциальные порограммы для гетерогенных мембран МК-40, полученных сополимеризацией стирола с дивинилбензолом (ДВБ). Содержание ДВБ: (1) 2, (2) 4, (3) 8% [99].

ние ионитовой фенолсульфокатионитовой матрицы осуществляют на поверхности и в структуре полиакрилонитрильного волокнистого наполнителя при нанесении на него раствора мономера; а затем проводят прессование. В процессе прессования происходит внутренний экзотермический разогрев материала, влияющий на формируемую структуру мембран. В [100] МЭКП была исследована пористая структура, сорбционные и гидрофильно-гидрофобные свойства этих мембран, изготовленных при различных давлениях прессования. На рис. 14 приведены микрофотографии для структуры волокна (а) и полимерной матрицы (б) мембраны Поликон, полученные СЭМ.

В качестве измерительных жидкостей в МЭКП были использованы вода и октан. Измерены порометрические кривые и зависимости угла смачивания от радиуса пор. Было установлено, что структура мембран “Поликон” является довольно сложной и в набухшем в воде состоянии включает в себя пористую структуру как волокон, так и структуру набухшей дисперсной фазы ионита (“геля”), поры которой заполнены водой. В общем случае в структуре волокон содержатся гидрофильные нанопоры с углом смачивания $\theta \sim 0$, гидрофильно-гидрофобные мезопоры с $0 < \theta < \sim 90^\circ$ и гидрофобные мезо- и макропоры с $\theta > 90^\circ$. В фазе ионита (геля) содержатся только полностью гидрофильные ($\theta = 0$) нано- и мезопоры. Путем использования МЭКП в [100] были измерены величины УП обеих фаз. Было установлено, что для разных вариантов мембран Поликон при одинаковых весовых долях ионита (90%) величины удельной поверхности фазы ионита различаются между собой максимально почти в 7 раз: от 70 до 480 м²/г. Однако величины обменной емко-

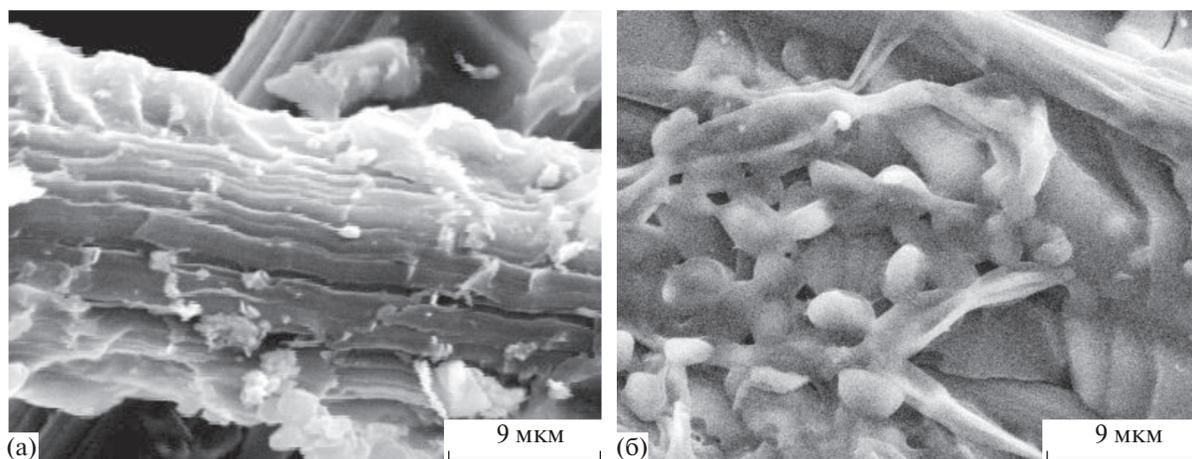


Рис. 14. Микрофотографии для структуры волокна (а) и полимерной матрицы (б) мембраны Поликон, полученные СЭМ [100].

сти для всех этих мембран практически одинаковы: 2.6–2.8 мг-экв./г. Проведенный анализ показал, что объяснением данных фактов является различная ориентация ионогенных групп по отношению к полимерной цепи для данных мембран.

В работах [101, 102] пористая структура гетерогенной анионообменной мембраны МА-41 изучалась методом вдавливания ртути. Выше было показано, что этот метод является не корректным для ионообменных мембран по двум причинам: 1) в отсутствие воды ИОМ не набухают, и поэтому в фазе геля этим методом поры в рабочем состоянии измерены быть не могут; 2) в процессе измерений методом вдавливания ртути под большими давлениями получают дополнительные ошибки вследствие сжимаемости мягких ИОМ.

В статье [103] предложена система параметров транспортной структуры для характеристики ИОМ на основе модели неоднородной структуры и обобщенной теории проводимости. Предложена система транспортных структурных параметров (ТСП), которая содержит структурные параметры f и α и транспортные параметры, характеризующие перенос ионов в фазе мембранного материала. Показано, что концентрационные зависимости электропроводности и диффузионного потока в широком диапазоне концентраций солевого раствора являются основными для характеристики мембраны. Представлены уравнения для расчета ТСП. Обсуждаются результаты определения ТСП для большого количества мембранных материалов различных структурных типов. Показана ключевая роль гидратной способности мембраны, влияющей на значения ТСП и их взаимосвязи. Авторы считают, что этот подход полезен как для описания свойств мембранного электротранспорта, так и для постановки и решения динамических задач электродиализа. В обзоре

[104] основное внимание было уделено получению, структуре и применению ИОМ, сформированных из различных материалов и обладающих различными функциями (электродиализные, перфорированные сульфокислотнообменные и лабораторно протестированные мембраны). Также описан ряд экспериментальных методов измерения электротранспортных свойств и общая процедура тестирования мембран. В обзоре подчеркивается взаимосвязь между мембранными структурами, физическими и химическими свойствами и механизмами электрохимических процессов, происходящих в ИОМ. Содержание воды в мембранах считается ключевым фактором в переносе ионов и воды, а также в процессах поляризации в электромембранных системах. Был также предложен теоретический подход, который позволяет моделировать и характеризовать электрохимические свойства гетерогенных мембран с использованием нескольких транспортно-структурных параметров. Эти параметры извлекаются из экспериментальных зависимостей удельной электропроводности и диффузионной проницаемости от концентрации.

ИОМ, состоящие из сульфированного полиэфирсульфона с регулируемой пористостью и структурой, были получены в [105] с помощью двухэтапной процедуры. Пористость мембран специально контролировалась путем регулирования условий сушки. Было показано, что мембраны с высокой пористостью обладают высокой проводимостью; но они обладают низкими селективностью и механической стабильностью, в то время как малопористые мембраны демонстрируют гораздо лучшую селективность и механическую прочность за счет более низкой проводимости. Пористые мембраны с фиксированной плотностью заряда 2.11 мг-экв./см³, проводимо-

стью 0.33 См/см, числом переноса 0.9 и модулем Юнга ≈ 500 МПа были получены путем тщательного контроля процесса приготовления с двухступенчатой инверсией фазы. Результаты этой работы приводят к лучшему пониманию взаимосвязи между условиями образования в системе вода–диметилформамид (DMF)–сульфированный полиэфирсульфон, структурами и свойствами мембран, что может пролить свет на усовершенствованную структуру мембран для соответствующих применений.

В работе [106] сравниваются свойства гомогенных и гетерогенных ИОМ с точки зрения степени неоднородности их структуры. Хорошо известно, что неоднородность сильно влияет на свойства ИОМ, такие как проводимость, проницаемость, химическая и механическая стабильность. Неоднородность также влияет на поведение ионной и электрической передачи тока ИОМ во время их работы. Поэтому понимание роли неоднородности в свойствах ИОМ важно для предоставления предварительной информации об их работоспособности и применимости.

В работе [107] представлен сравнительный обзор различных методов: низкотемпературной адсорбции азота, дифференциальной сканирующей калориметрии и МЭКП, которые позволяют определять распределение пор по радиусам, включающее в общем случае нано-, мезо- и макропоры. Показано, что особенно важную информацию дает МЭКП, позволяющий измерять порометрические кривые в очень широком диапазоне размеров пор от 1 до 10^5 нм. Представлены экспериментальные результаты по распределению воды в гомогенных и гетерогенных коммерческих и модифицированных ИОМ. Рассматривается влияние различных факторов на распределение воды, т.е. природы полимерной матрицы и функциональных групп, способа получения мембраны, старения мембраны. Разнообразие анализа влияния свойств мембран и их модификации позволяет создавать мембраны, пригодные для топливных элементов, электродиализа или других применений.

В обзоре [108] было отмечено, что в настоящее время ИОМ находят широкое применение в опреснении воды, электролизе, химии, пищевой промышленности, здравоохранении, энергетике, охране окружающей среды и других областях. Транспортные свойства ИОМ определяются их структурой, составом и способом получения. Для различных применений селективность процессов переноса может характеризоваться различными параметрами, например числом переноса противоионов или отношением ионной проводимости к проницаемости некоторых газов (кроссовер в топливных элементах). В большинстве случаев существует корреляция: чем выше плотность по-

тока целевого компонента через мембрану, тем ниже селективность процесса.

Полугомогенные катионообменные мембраны (КОМ) с высокой ионообменной емкостью (ИОЕ) были синтезированы в [109] с помощью нового подхода к полимеризации и сульфированию на пористой полипропиленовой подложке. Обменная емкость мембран может достигать 3 ммоль/г из-за высокого массового отношения функционального полимера к носителю мембраны. В частности, теоретическое пороговое значение ИОЕ хорошо согласуется с экспериментальным пороговым значением, указывая на то, что ИОЕ может быть специально рассчитана без проведения обширных экспериментов. Разработанные мембраны показали достаточную термическую стабильность для применения в электродиализе.

В работе [110] было отмечено, что проточные батареи на основе цинка (ZFBs) с низкой стоимостью и высокой эффективностью стали одной из перспективных технологий хранения энергии для развития возобновляемых источников энергии. Однако в ZFBs анионообменная мембрана (АОМ) теряет ионную проводимость из-за присутствия ионов Zn^{2+} . Побочная реакция осаждения Zn^{2+} приводила к ионообменному разложению АОМ с четвертичными группами. В то же время катионообменная мембрана препятствует анионной проводимости из-за электростатического взаимодействия между ионообменными группами и анионами. Для решения проблемы плохой ионной проводимости ИОМ с ZFBs была разработана пористая ионопроводящая мембрана на основе полиэфиримида (PEI) с использованием технологии инверсии водной фазы для ZFBs. В [111] были синтезированы ИОМ, состоящие из сульфированного поли(эфирсульфона) (SPES) и N-фталойлхитозана (NPHCs). NPHCs использовался при изготовлении мембран для улучшения пористости и гидрофильности. Было исследовано влияние соотношения сульфирования (DS) и содержания NPHCs в смеси на физико-химические характеристики мембран. СЭМ-изображения показали образование более пористой мембранной структуры. Полученные результаты показали, что данная мембрана имеет хорошие перспективы и большой потенциал для опреснения электродиализом.

В статье [112] описывается синтез ИОМ на основе промышленной пористой пленки политетрафторэтилена (ПТФЭ) и сульфированного полистирола. Для формирования пористых композитов ПТФЭ-полистирол использовали термическую полимеризацию стирола, сорбированного в порах матрицы-пленки из раствора мономера. Применение пористой матрицы позволяет эффективно получать композиты, используемые в качестве

предшественников для ИОМ. Такой метод позволяет получать мембраны с ионообменной емкостью до 2.8 ммоль/г. Показано, что разработанные мембраны обладают хорошими транспортными свойствами. Протонная проводимость водонасыщенных мембран достигает 0.13 См/см при комнатной температуре; число гидратации равно 30. Характеристики топливного элемента с разработанными мембранами не уступают характеристикам элемента на основе Nafion-115.

Серия ИОМ для ванадиевых окислительно-восстановительных проточных батарей (VRBs) изготавливалась путем заполнения пор подложки из ПТФЭ сульфированным поли(эфироэфиркетон)ом (SPEEK) и нанопористым титаносиликатом Энгельгарда-10 (ETS-10) [113]. Влияние включения ETS-10 и армирования ПТФЭ на свойства мембран и производительность исследовалось с использованием различных методов определения характеристик. Результаты показали, что эти композитные мембраны обладают улучшенными механическими свойствами и сниженной проницаемостью для ионов ванадия благодаря взаимодействию между ETS-10 и SPEEK, подавленному набуханию ПТФЭ и уникальному каркасу ETS-10. Композитная мембрана с 3 мас. % ETS-10 обладала наилучшими мембранными свойствами и очень высокой ионной селективностью. Полученные результаты указывают на то, что эта композитная мембрана имеет потенциал в качестве альтернативы Nafion в системах VRB.

ИОМ используются в различных аналитических устройствах, включая ионную хроматографию. Такие мембраны являются гибкими и претерпевают существенные изменения размеров при гидратации. В настоящее время стремление к миниатюризации продолжается; возрождающийся интерес к открытой трубчатой ионной хроматографии требует микромасштабной адаптации ИОМ. Внедрение ИОМ в микромасштабные устройства является сложной задачей. Хотя для использования в качестве хроматографической упаковки были изготовлены как макропористые, так и нанопористые ионообменные материалы, используемые в качестве мембран, являющихся пористыми только в молекулярном масштабе [114].

Разработка высокофункционализированных пористых материалов для разделения белков имеет важное значение для биотехнологических процессов. В работе [115] было сообщено о получении высокопористого политриазола с функционализацией сульфоновой кислотой. Полученные ИОМ являются селективными для адсорбции белка. Исходным материалом был гидроксил-функционализированный политриазол, который является выгодной платформой для дальнейшей модификации. В работе [116] исследовали ад-

сорбцию лизоцима на пористой ИОМ Procion Green HE-4BD, иммобилизованной на поли(2-гидроксиэтилметакрилате) (pHEMA). Мембраны были получены фотополимеризацией HEMA, иницированной ультрафиолетовым излучением в присутствии инициатора (α - α' -азоизобутиронитрил; AIBN). Содержание воды в иммобилизованной красителем мембране составляло 69%, количество иммобилизованного красителя на мембране составляло 0.544 мкмоль/мл, и его использовали в исследованиях адсорбции лизоцима. Адсорбционная способность лизоцима иммобилизованной красителем пористой ИОМ составляла 13.33 мг/мл. Более 95% адсорбированного лизоцима десорбировалось за 120 мин в десорбционной среде, содержащей 0.5 М KCl при pH 6.0.

Иерархически структурированные пористые АОМ показали многообещающие преимущества перед традиционными мембранами при использовании в технологиях разделения. В работе [117] представлен уникальный подход к изготовлению иерархически структурированных пористых АОМ, содержащих цвиттерионные поры, и исследовалось их влияние на производительность мембраны. Мембраны были изготовлены с использованием золь-гель-методики, чтобы облегчить ориентацию и организацию функциональных групп в сетке кремнезема. Для формирования основной матрицы использовали поли(2-диметиламиноэтанол-N-2,3-диметилфенилоксид), тогда как органосилановая ионная жидкость и 4-(гидроксиметил)бензойная кислота подвергались электростатическому отталкиванию ионов с образованием цвиттерионных пор. Полученные мембраны имеют очень высокую скорость диффузии протонов 0.0386 м/ч при 25°C.

Для изготовления АОМ и КОМ в [118] использовали пористую подложку с микроскопической сетчатой структурой. Эти мембранные пары имели низкое омическое сопротивление, и их производительность в установке обратного электролиза была более чем в 1.3 раза выше, чем у некоторых коммерчески доступных мембранных пар. Низкое сопротивление мембраны обусловлено толщиной мембраны, свойствами набухания и локально сфокусированной ионопроводящей фазой. Иерархически структурированные пористые ИОМ показали многообещающие преимущества перед традиционными мембранами при использовании в технологиях разделения. Эти сложные структуры, используемые в биологии, обеспечивают приемлемые свойства для потенциальных применений в ионном разделении.

В исследовании [119] представлен уникальный подход к изготовлению иерархически структурированных пористых ИОМ, содержащих цвиттерионные поры, и исследуется их влияние на производительность мембраны. Мембраны были изготов-

товлены с использованием золь–гель-методики, чтобы облегчить ориентацию и организацию функциональных групп (ФГ) в сетке кремнезема. Для формирования основной матрицы использовали кватернизированный поли(2-диметиламиноэтанол-N-2,3-диметилфенилоксид) (QDAPPO), тогда как органосилановая ионная жидкость и 4-(гидроксиметил)бензойная кислота подвергались электростатическому отталкиванию ионов с образованием цвиттерионных пор. Полученные мембраны демонстрировали очень высокую скорость диффузии протонов 0.0386 м/ч при 25°C. В работе [120] показано, что пористые АОМ обеспечивают практичный способ эффективного переноса ионов благодаря их уникальной пространственной структуре. В этом исследовании новые пористые АОМ были сконструированы путем сшивания и кватернизации пористой бромированной поли (фениленоксидной) мембранной подложки 1,4-диазабицикло (2.2.2) октаном. Полученные в результате пористые АОМ показали высокую эффективность при извлечении кислоты методом диффузионного диализа благодаря их уникальным микроструктурам, включающим чрезвычайно тонкий селективный слой и большой объем свободного пространства. В частности, оптимальная АОМ обладала коэффициентом кислотного диализа 0.066 ± 0.003 м/ч и коэффициентом разделения кислоты и соли 96.9 ± 2.5 в растворе смеси HCl/FeCl_2 , превосходя коммерческую АОМ. Это исследование демонстрирует большой потенциал в создании современных АОМ для эффективного извлечения кислоты из высококислых сточных вод для поддержания экологии.

Недостатком диффузионного диализа для извлечения кислоты из кислого раствора отходов является низкая производительность процесса из-за низкой протонной проницаемости современных плотных мембран. В работе [121] асимметричные пористые ультрафильтрационные мембраны с тонким поверхностным слоем (<1 мкм) были заменены на АОМ для диффузионного диализа с иерархической пористой структурой после сшивания и кватернизации *in situ*. Кроме хорошей термической и химической стабильности, полученные мембраны показали коэффициент кислотной проницаемости, достигающий 0.041–0.062 м/ч, и коэффициент разделения 30.4–84.4, что в 4.1–6.3 раза выше, чем у коммерческой мембраны DF-120. Производительность по извлечению кислоты была увеличена с 11.3 до 82.4 л/м² в сутки; при этом чистота кислоты увеличилась на 64%, когда созданная в данной работе АОМ была использована для замены коммерческой мембраны DF-120.

Система **обратного электродиализа (RED)**, использующая градиент солености, в основном со-

стоит из ионообменных мембран. Среди различных типов ИОМ, используемых в RED, ионообменные мембраны с заполнением пор (PIEMs) считаются перспективными для повышения мощности установок. В работе [122] были использованы PIEMs различных составов для RED. Электрическое сопротивление PIEMs было наиболее важным фактором для повышения выработки электроэнергии.

В работе [123] была представлена АОМ с пористой многослойной структурой для улучшения многосторонних характеристик. Серия АОМ с пористой сэндвич-структурой на основе мембраны с тройной катионной боковой цепью поли(2,6-диметил-1,4-фениленоксид) (TC-QAPPO) была синтезирована путем нанесения модифицированного четвертичным аммонием слоистого двойного гидроксида (QA-LDH) на поверхность мембраны TC-QAPPO. По сравнению с мембраной TC-QAPPO композитные мембраны QA-LDH/TC-QAPPO демонстрируют более высокую щелочную стабильность, более высокую гидроксидную проводимость и стабильность размеров, чем мембраны TC-QAPPO. Мембраны QA-LDH/TC-QAPPO с низким коэффициентом набухания демонстрируют максимальную гидроксидную проводимость 122 мСм/см при 80°C. Кроме того, топливный элемент с этой мембраной достигает максимальной плотности мощности 267 мВт/см² при плотности тока 554 мА/см² при 60°C. Стратегия пористой сэндвич-структуры обеспечивает новый и надежный метод получения высокоэффективных АОМ для применения в щелочных топливных элементах.

2.3.3. Каталитический слой

Каталитический слой топливных элементов с протонообменной мембраной представляет собой сложную композитную систему, в общем случае содержащую частички платиновых металлов, нанесенные на пористый углеродный носитель (УН); гидрофобные частички, в основном политетрафторэтилен; и частицы иономера (главным образом гидратированную персульфоновую кислоту, в виде дисперсии Nafion) (см. рис. 15). УН является носителем частиц катализатора (часто платинового), а также обеспечивает электронную проводимость КС. Набухший в воде иономер обеспечивает протонную проводимость каталитического слоя. Гидрофильные поры в иономере обеспечивают транспорт жидкой воды через КС. По гидрофобным порам происходит транспорт активных газов (кислорода и водорода) к поверхности катализатора и удаление продуктов реакции (водяной пар) от этой поверхности. Оптимальное объемное соотношение между УН и иономером должно обеспечить достаточные величины электронной и ионной проводимостей. Структур-

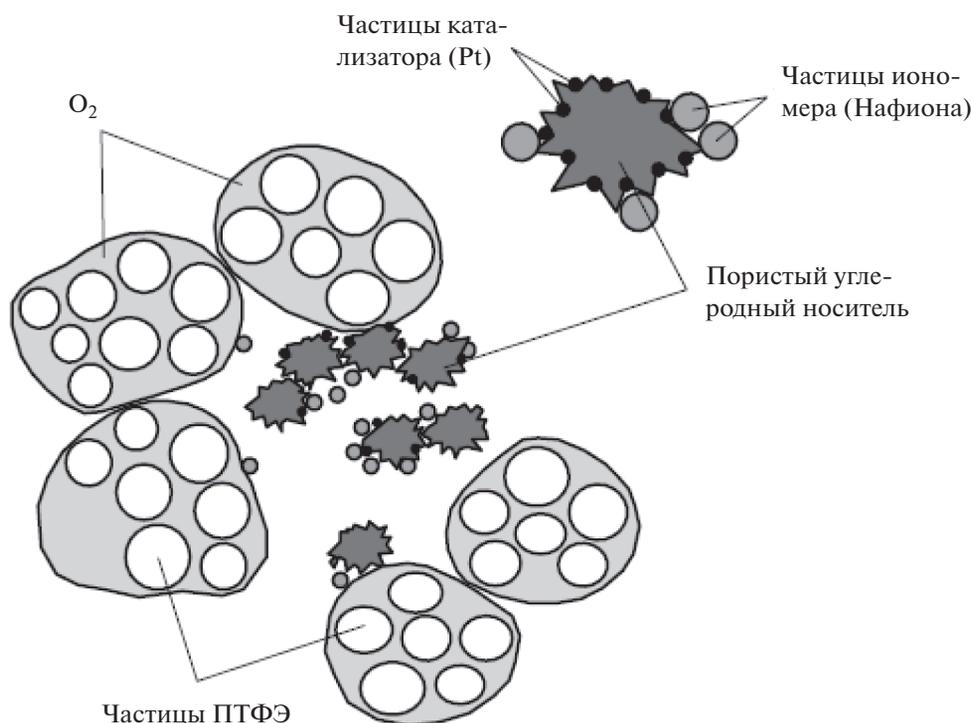


Рис. 15. Схематическое изображение структуры каталитического слоя топливного элемента с протонопроводящей мембраной [96].

ные и смачивающие свойства УН в большой степени влияют на эффективность работы топливного элемента.

В [96] МЭКП был использован для исследования КС компании E-TEK с 40% Pt на саже Vulcan XC-72 и 5% иономера (из дисперсии Nafion в этаноле). В [124, 125] было проведено детальное исследование пористой структуры и гидрофильно-гидрофобных свойств для КС с различными УН, а также изменения этих свойств после различных стадий изготовления КС. Было исследовано 10 различных УН: сажа Vulcan XC-72, которая используется известной фирмой E-TEK; активированный уголь (АУ) Anderson Ax-24; сибирские сажи семейства Сибунит: Сибунит 19П, Сибунит 20П, Сибунит 619П; сажи П-267Е, П-324, П-702; волокнистые углеродные носители (нановолокна) КВУ-1 и КВУ-2. КВУ-1 имеет наноструктуру в виде упаковки графеновых слоев в “елочку”, а наноструктура КВУ-2 – в виде “забора”. Величины УП для всех этих УН находятся в широком диапазоне от 15 до 980 м² г⁻¹. УН были исследованы как до, так и после нанесения на них иономера.

Было установлено, что пористая структура этих УН состоит из внутригрануловой (первичной) структуры с радиусами пор в основном в диапазоне ~ от 0.3 до 50 нм и из межгрануловой (вторичной) структуры с радиусами пор более 10³ нм. При добавлении иономера полная пори-

стость увеличивается, внутригрануловая пористость уменьшается, что объясняется блокировкой устьев пор частицами иономера. После добавления иономера объем пор с $r < 10^3$ нм существенно уменьшился. Подобные порометрические кривые получены для разных типов саж, например, для сажи Vulcan XC-72. В результате проведенной в [125] работы был сделан вывод, что степень и характер блокировки иономером пор УН не зависит от геометрической пористой структуры, а зависит от поверхностных свойств УН, т.е. от природы и количества функциональных углеродных групп (ФГ). Были также исследованы гидрофильно-гидрофобные свойства указанных композитных материалов, причем как до, так и после введения иономера Нафюн. Было установлено, что в результате нанесения иономера для большинства исследованных УН (Vulcan XC-72 и др.) имеет место эффект их гидрофобизации. Однако нанесение иономера на другие УН (например, на КВУ-1) приводит к их гидрофилизации. Существует также третья (промежуточная) группа УН, для которых в порах УН определенных размеров имеет место эффект гидрофобизации, а в порах других размеров – эффект гидрофилизации. На рис. 16а и 16б в качестве примера приведены зависимости угла смачивания водой (θ) от радиуса пор для УН типов Vulcan XC-72 (а) и КВУ-1 (б) до и после внесения иономера

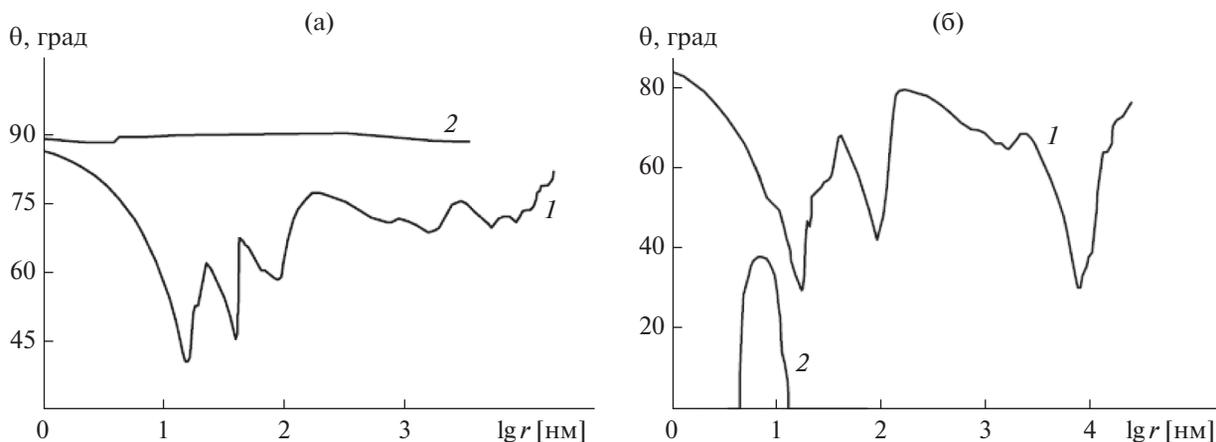


Рис. 16. (а) Зависимости угла смачивания водой от радиуса пор для УН Vulcan XC-72 (а) до (1) и после (2) внесения иономера [125]. (б) Зависимости угла смачивания водой от радиуса пор для КВУ-1 до (1) и после (2) внесения иономера [125].

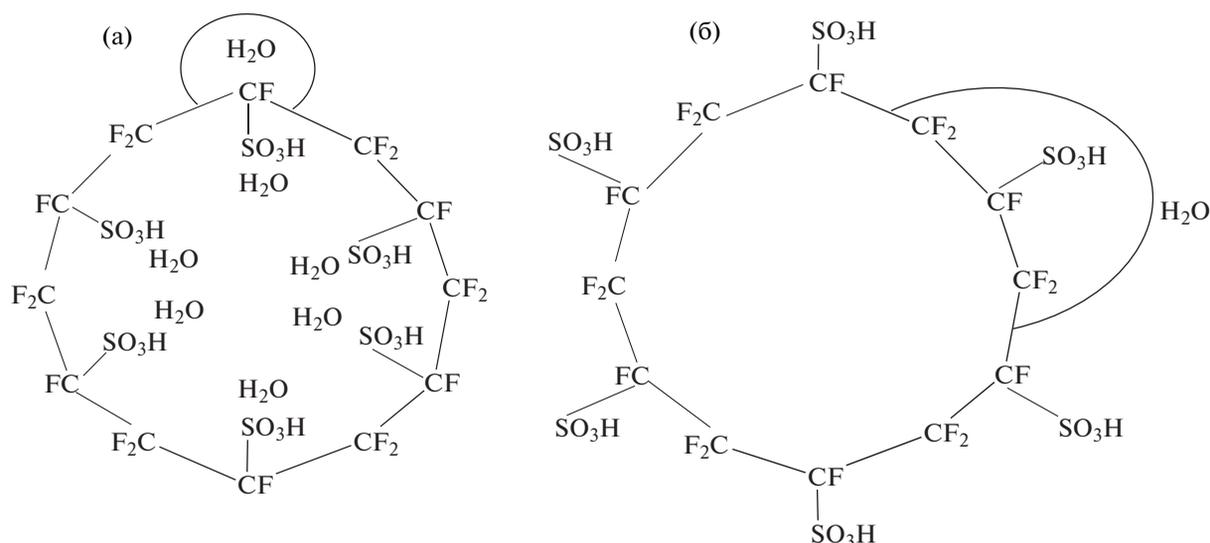


Рис. 17. (а) Схематическое изображение частицы иономера, нанесенной на Vulcan XC-72 [125]. (б) Схематическое изображение частицы иономера, нанесенной на КВУ-1 [125].

Как видим, внесение иономера в Vulcan XC-72 приводит к увеличению угла смачивания водой во всем диапазоне радиусов пор, т.е. к гидрофобизации, тогда как внесение иономера в нановолокна КВУ-1, наоборот, приводит к гидрофилизации. Этот эффект инверсии сульфогрупп относительно полимерной цепи был объяснен тем, что ориентация сульфогрупп (вовнутрь или наружу частиц ионообменной смолы), находящихся на поверхности частиц иономера, зависит от степени их адсорбции к поверхности УН или, наоборот, от степени их десорбции. Поверхностные свойства УН определяются видом и концентрацией функциональных групп, находящихся на поверхности углеродных материалов. Химическая природа и

концентрация ФГ зависят от способа изготовления данного углеродного материала. На рис. 17а и 17б приведено схематическое изображение частиц иономера с поверхностными сульфогруппами, обращенными вовнутрь (рис. 17а) и наружу (рис. 17б).

В случае Vulcan XC-72 (рис. 17а) снаружи оказываются гидрофобные фторопластовые цепи $(-\text{CF}_2-\text{CF}_2-)_n$, что приводит к гидрофобизации КС, а в случае КВУ-1 (рис. 17б) снаружи оказываются гидрофильные сульфогруппы, что приводит к гидрофилизации КС. Особенно нетривиальным является эффект гидрофобизации иономером КС, поскольку внутреннее пространство иономера явно гидрофильно вследствие гидратации

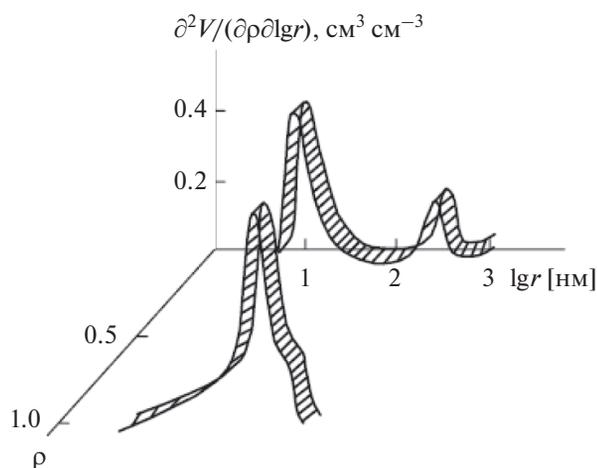


Рис. 18. Дифференциальная функция распределения пор по радиусам и по факторам гидрофобности ρ [16].

сульфогрупп. Таким образом, иономер может выполнять функцию как гидрофобизатора (в первом случае), так протонного проводника (во втором случае) КС. Это имеет важное значение для оптимизации структуры КС топливного элемента. Следует отметить, что в ряде фирм, разрабатывающих ТЭПОМ, которые используют в качестве КС сажу Vulcan XC-72 без объяснения причин в каталитические слои с иономером Nafion перестали вводить специальный гидрофобизатор — дисперсный политетрафторэтилен [95]. Вероятно, эмпирически было установлено, что в этом случае доставка кислорода и водорода к поверхности катализатора не лимитирует скорость соответствующих электрохимических реакций. Таким образом, в [125] впервые было установлено явление ориентационной инверсии сульфогрупп в наружном слое частиц иономера типа Нафийон в зависимости от контакта с различными углеродными носителями. Явление ориентационной инверсии иоогенных групп относительно полимерной цепи было также обнаружено в [100] для композитных фенолсульфокатионитных мембранах типа Поликон. Явление темплатирующего эффекта описано в [126, 127].

В [128] была исследована структура платинированной платины (Pt/Pt) и платиновой черни (платина Адамса). МЭКП был обнаружен значительный объем нанопор с $r < 1$ нм в данных образцах. Причем в Pt/Pt этот объем составлял примерно половину от объема всех пор. Радиусы большинства других пор не превышали 3 нм. Этот результат очень важен, поскольку размер нанопор сравним с толщиной двойного электрического слоя а также с размером многих молекул и ионов, особенно органических. Оба этих фактора влияют на адсорбционные и кинетические свойства таких катализаторов, особенно на каталити-

ческую активность. Это явление было обнаружено в [129].

Как известно, для ускорения доставки активных газов (O_2 , H_2) к поверхности катализатора часто осуществляют гидрофобизацию КС, или электрода, обычно путем введения политетрафторэтилена. Такой композит является пористой системой со смешанными гидрофильно-гидрофобными свойствами, поскольку металлические катализаторы гидрофильны. МЭКП в отличие от других порометрических методов позволяет получить детальную информацию о структурных и поверхностных свойствах таких композитов. Для этой цели проводятся порометрические измерения с несколькими жидкостями с различной смачиваемостью каждого из компонентов данного материала. Согласно [17], для двухкомпонентной пористой системы с величинами углов смачивания водой или водными растворами θ_1 для гидрофильного компонента-катализатора и θ_2 для гидрофобного компонента величину среднего угла смачивания можно рассчитать по выражению:

$$(\cos \theta)_{cp} \equiv [(1 - \rho) \cos \theta_1 + \rho \cos \theta_2] > 0, \quad (36)$$

где ρ — фактор гидрофобности, равный доле поверхности пор, занятой гидрофобным компонентом. В [16] МЭКП были исследованы Pt–ПТФЭ электроды. Для этой цели были использованы следующие жидкости: гептан ($\theta_{PTFE} = \theta_2 = 24^\circ$), толуол (49°), ацетофенон (73°), фурфурол (80°), 5%-ный раствор в воде метилэтилкетона (90°), 1%-ный раствор в воде метилэтилкетона (100°), вода (108°) и другие рабочие жидкости. Из этих порограмм были вычислены дифференциальные функции распределения ($\partial^2 V / \partial \rho \partial \lg r$) объема пор V по радиусам r и по факторам гидрофобности ρ . На рис. 18 приведена такая трехмерная функция для КС, содержащего 16% ПТФЭ. Из этого рисунка видно, что эта функция содержит три максимума — два для гидрофильных и один для гидрофобных пор. Функции такого рода не были получены другими методами. Из рис. 18 следует, что в данном электроде имеются только два типа пор: полностью гидрофильные ($\theta_{Pt} < 90^\circ$), расположенные внутри агломератов платины между частичками платины, и полностью гидрофобные ($\theta_{PTFE} > 90^\circ$), расположенные внутри агломератов ПТФЭ между частичками ПТФЭ.

В [130–132] была разработана макрокинетическая теория, позволяющая рассчитывать поляризационные кривые для газодиффузионных гидрофобизированных электродов. Одним из основных параметров в полученных уравнениях является величина четырехфазной поверхности раздела S_3 между двумя пористыми агломератами: агломератами частичек Pt и агломератами частичек ПТФЭ.

2.3.3.1. Катализаторы, нанесенные на углеродные нанотрубки

В качестве носителей для катализаторов в КС топливных элементов используются различные углеродные материалы: сажи, графиты, углеродные нанотрубки (УНТ), графены, активированные угли (АУ) и др. К этим материалам предъявляются следующие требования: высокая электронная проводимость, высокая пористость, а также электрохимическая стойкость при высоких положительных потенциалах кислородного электрода. В результате в промышленности топливных элементов в качестве углеродных носителей катализаторов часто применяют сажу Vulcan XC-72, которая имеет средние величины УП 150–250 м²/г, и не применяют АУ, которые имеют УП 500–2500 м²/г. Дело в том, что при такой высокой УП велика скорость окислительной коррозии. Исходя из всех этих требований, в последние годы в литературе было много работ, отмечающих повышенную каталитическую активность катализаторов, нанесенных на УНТ [133–135]. Так, в [133] наблюдали увеличение удельных токов окисления метанола на Pt, электроосажденной на одностенные УНТ (ОСУНТ), в 1.5 раза по сравнению с Pt, электроосажденной в таком же количестве на сажу Vulcan XC-72. По данным авторов, удельная поверхность катализатора, нанесенного на ОСУНТ, была втрое выше, чем на саже. Таким образом, наблюдаемое увеличение токов было связано с увеличением работающей поверхности, а не с повышением собственно каталитической активности Pt на этой подложке. Каталитические эффекты в реакции окисления метанола при нанесении катализаторов на различные УНТ были отмечены также в [134, 135, 137–140]. Повышенную каталитическую активность авторы связывают с кристаллической структурой, высокой УП и высокой электропроводностью УНТ, а также с наличием на их поверхности оксидных функциональных групп (ФГ). При этом существенное значение имеет как способ изготовления и последующей обработки УНТ, так и самого катализатора [136–140]. Каталитические эффекты при использовании УНТ как носителя отмечены и для реакции восстановления кислорода [141]. В этом случае наблюдается также повышенная коррозионная стойкость носителя, что приводит к уменьшению потерь платины в процессе работы катода топливного элемента. В [141, 142] МЭКП были исследованы пористая структура и гидрофильно-гидрофобные свойства ОСУНТ и установлено их влияние на структуру нанесенных Pt–Ru и Pt катализаторов и на электрохимическую активность таких каталитических слоев по отношению к реакциям электроокисления метанола и электровосстановления кислорода. ОСУНТ были синтезированы электродуговым методом с использованием

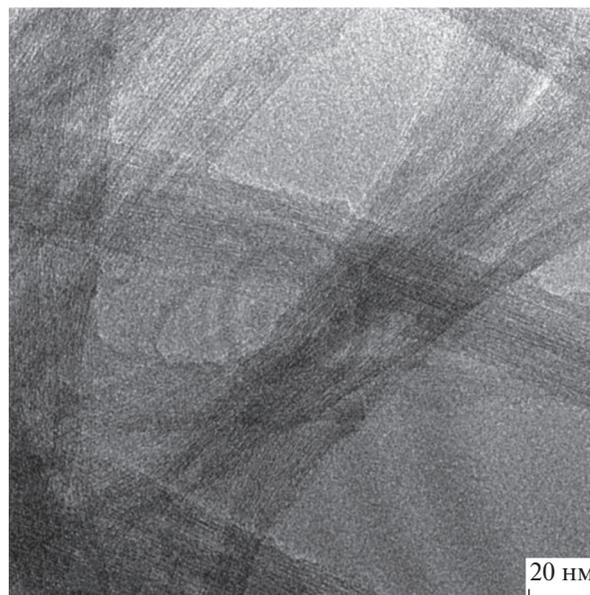


Рис. 19. ТЭМ-фотография ОСУНТ [142].

никель-иттриевого катализатора и очищены от аморфного углерода и металла-катализатора. По данным рамановской спектроскопии, нанотрубки имели узкое распределение пор по диаметрам около среднего значения 1.5 нм. На рис. 19 приведена ТЭМ-фотография ОСУНТ. Как видим, у пор отсутствует извилистость. Это обеспечивает их высокую удельную электропроводность.

Для придания поверхности гидрофильных свойств ОСУНТ подвергали функционализации путем обработки в смеси азотной и серной кислот, в результате чего на открытых концах ОСУНТ появлялись гидроксидные и карбонильные группы.

На рис. 20 приведены интегральные кривые распределения объема пор по их эффективным радиусам r^* , измеренные по октану (1, 3) и воде (2, 4) для исходных (1, 2) и функционализированных ОСУНТ (3, 4) [141].

Из рис. 20 видно, что исходные ОСУНТ являются в значительной степени гидрофобными, а функционализированные ОСУНТ_ф практически гидрофильными. Получены данные по полной и гидрофильной удельной поверхности исходных и функционализированных ОСУНТ, исследованных МЭКП, а также величины удельной поверхности Pt–Ru-катализаторов. Истинную УП нанесенных Pt–Ru-катализаторов определяли по количеству электричества, затраченному на окисление адсорбированного оксида углерода. Величину удельной массовой поверхности катализатора получали отнесением величины истинной поверхности к количеству осажденного металла. Для сравнения получены также аналогичные данные

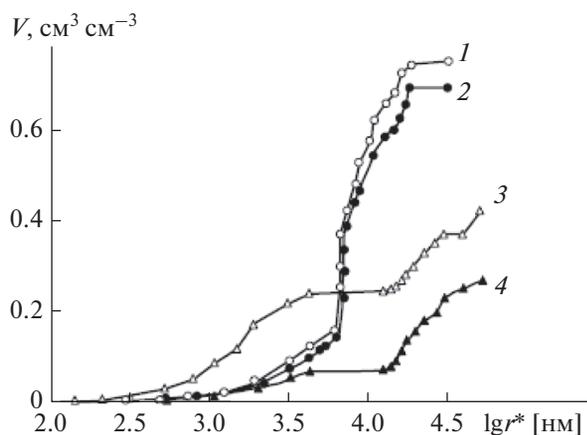


Рис. 20. Интегральные кривые распределения объема пор по эффективным радиусам r^* , измеренные по октану (1, 3) и воде (2, 4) для исходных (3, 4) и функционализированных ОСУНТ (1, 2) [141].

для сажи Vulcan XC-72. В результате этой работы были сделаны следующие выводы. Полная УП ОСУНТ_ф (измеренная по октану) намного ниже, чем исходных ОСУНТ за счет существенного уменьшения объема нанопор. Это было объяснено тем, что ФГ, находящиеся на торцах ОСУНТ_ф, блокируют доступ молекул октана внутрь нанотрубок, что подтверждается данными по уменьшению адсорбции азота методом БЭТ. Кроме того, вероятно, ФГ скрепляют между собой соседние нанотрубки, образуя из них агломераты, и таким образом блокируют часть их наружной поверхности. Это приводило также к уменьшению поверхности мезопор.

Было установлено, что при очень малых массах осадка катализатора (4–5 мкг см⁻²), т.е. в начальный период осаждения, на ОСУНТ_ф можно получить высокие удельные поверхности (250–350 м² г⁻¹), соответствующие осаждению частиц с размерами порядка 1 нм. Такая поверхность не получается при осаждении Pt–Ru на сажу Vulcan XC-72 или на нефункционализированные ОСУНТ. При увеличении времени осаждения и массы осадка его УП уменьшается, а размер частиц увеличивается на всех носителях. При массе осадка 10–12 мкг см⁻² удельная поверхность Pt–Ru-катализатора, осажденного на ОСУНТ_ф, остается в 2–3 раза более высокой, чем при осаждении на сажу и ОСУНТ.

Из ТЭМ-снимков частиц Pt–Ru, осажденных на ОСУНТ_ф в количестве 8.5 мкг см⁻² и имеющих УП 149 м² г⁻¹, оценка среднего диаметра частиц дала величину 2.3 нм. При увеличении массы осадка до 70–80 мкг см⁻² величины его УП на разных носителях становятся более близкими. В [141, 142] было установлено, что каталитическая

активность нанесенных платиновых катализаторов (при отнесении токов на единицу электрохимически активной поверхности) не зависит от природы и свойств носителя. Однако, на функционализированных ОСУНТ, используемых в качестве носителя, оказалось возможным получать высокие УП катализаторов (до ~300 м² г⁻¹) при их электроосаждении в количестве 5–10 мкг см⁻². Тонкие каталитические слои платиновых металлов обладают регулярной структурой и обеспечивают высокие удельные токи протекающих на них реакций. Таким образом, важной проблемой является агрегация частиц платины, приводящая к уменьшению ее УП и каталитической активности. Поэтому ряд работ был посвящен решению этой проблемы различными способами [143–146]. В работе [145] гидротермальным методом был получен высокодисперсный катализатор с наночастицами Pt на многостенных УНТ (МСУНТ). Синтезированный нанокompозитный электрокатализатор Pt/МСУНТ был охарактеризован методами XRD (рассеяние рентгеновских лучей), XRF (рентгенофлуоресцентный анализ), FESEM (полевая эмиссионная сканирующая электронная микроскопия), TEM (просвечивающая (трансмиссионная) электронная микроскопия), EDAX (сканирующая электронная микроскопия с энергодисперсионным анализом). Результаты исследований показали, что синтезированный Pt/МСУНТ является более стабильным катализатором, чем коммерческий Pt/C.

В [144] были исследованы катализаторы на основе УНТ с частицами Pt (Pt/УНТ), которые были покрыты слоями кремнезема различной толщины и плотности (SiO₂/Pt/УНТ). Была исследована каталитическая эффективность этих катодных катализаторов в ТЭПОМ. Эти катализаторы имели высокую электрохимически активную УП а также очень большую долговечность. Плотные слои кремнезема предотвращали агрегацию частиц Pt.

Для существенного увеличения срока службы и производительности Pt-катализаторов на основе УНТ для ТЭПОМ в работе [143] коллоидным способом была введена перфторсульфоновая кислота (PFSA) для функционализации Pt-катализаторов (PFSA-Pt/УНТ). PFSA выполняет роль связующего для закрепления наночастиц Pt на поверхностях УНТ и в качестве протонного проводника для увеличения трехфазной поверхности. Полученные наночастицы Pt диаметром от 2 до 5 нм равномерно осаждаются на УНТ. Скорость потери электрохимически активной поверхности катализатора PFSA-Pt/УНТ уменьшается в два раза по сравнению с обычным катализатором Pt/УНТ, а стабильность нового катализатора значительно повышается по сравнению с обычным катализатором Pt/УНТ за счет введения PFSA.

При синтезе катализаторов на основе УНТ существенной проблемой является равномерное нанесение металлических наночастиц на поверхность углеродных нанотрубок из-за присущей стенкам углеродных нанотрубок инертности. В исследовании [147] сообщается о простой процедуре с использованием N,N-диметилформамида в качестве диспергатора, лиганда и восстановителя, с помощью которого наночастицы Pt могут быть равномерно нанесены на чистые углеродные нанотрубки. Просвечивающая электронная микроскопия и рентгеноструктурный анализ подтверждают образование гранецентрированных кубических кристаллических частиц Pt размером от 2.0 до 4.0 нм. Наноструктуры, состоящие из наночастиц, нанесенных на углеродные материалы, считаются одними из наиболее активных катализаторов реакции восстановления кислорода (ORR) для топливных элементов.

В работе [148] описана методика синтеза высокопрочных и активных электрокатализаторов, состоящих из наночастиц Pt, нанесенных на УНТ и покрытых ультратонким слоем графита. Такие гибридные катализаторы электровосстановления кислорода были получены методом межфазной инкапсуляции полимера *in situ* графитизации, при которой глюкозосодержащий полимер выращивали непосредственно на поверхности Pt/УНТ. Толщину слоя углеродного покрытия можно точно настроить в диапазоне от 0.5 нм до нескольких нанометров, просто запрограммировав рост полимера на Pt/УНТ. Полученный Pt/УНТ@C с толщиной углеродного слоя ≈ 0.8 нм показал высокую активность и большую долговечность без заметной потери активности даже после 20000 циклов ускоренных испытаний. В работе [149] описана простая стратегия нанесения наночастиц Pt с различной плотностью загрузки металлом на вертикально выровненные массивы углеродных нанотрубок (VCNT) в качестве электрокатализаторов для ТЭПОМ. Осаждение достигается электростатической адсорбцией предшественника Pt на положительно заряженных полиэлектролитных функционализированных массивах VCNT и последующим восстановлением L-аскорбиновой кислотой. Показано, что МЭБ с вертикально выравненными структурированными электрокатализаторами обеспечивает лучшее использование Pt, чем при использовании Pt на обычных УНТ или саже, что приводит к повышению производительности топливных элементов.

В работе [150] были получены электродные катализаторы топливных элементов с улучшенными электрохимическими свойствами путем диспергирования наночастиц Pt на УНТ с использованием метода химического осаждения из паровой фазы (CVD). Триметил(метилциклопентадиенил)платина (MeCpPtMe_3) использовалась в каче-

стве предшественника Pt в процессе CVD, и условия CVD были оптимизированы для диспергирования мелких частиц Pt на УНТ. Частицы Pt, синтезированные методом CVD, имеют относительно однородный размер приблизительно 1 нм, что существенно меньше, чем в случае коммерческого катализатора Pt/сажа (≈ 4.5 нм), полученного мокрой пропиткой. Электрохимически активная УП и долговечность поверхности Pt/УНТ, полученной методом CVD, выше, чем у коммерческого катализатора.

Pt-нанесенные на многостенные углеродные нанотрубки и N-модифицированные катализаторы (N-МСУНТ) в работе [151] были синтезированы пиролизом из раствора эмеральдина и микроэмульсии. Их электрохимические свойства и стойкость к углеродной коррозии в ТЭПОМ сравнивались с коммерческим катализатором Pt/Vulcan. Результаты работы ясно показали, что носители катализатора на основе УНТ более устойчивы к коррозии по сравнению с коммерческой сажей Vulcan XC-72. Кроме того, эксплуатационные характеристики исследованных электродов доказали важность пористости электрода.

В работе [152] рост ультрадисперсных наночастиц Pt на подложках из исходных углеродных нанотрубок, диспергированных оксидом графена, был достигнут с помощью удобного и масштабируемого подхода. Примечательно, что полученный гибридный Pt/G-PCNT обладает рядом явных структурных преимуществ, таких как сшитый пористый каркас, большая УП, агрегаты УНТ с низким содержанием дефектов, равномерная дисперсия Pt и высокая электронная проводимость и, как следствие, очень высокая каталитическая активность, хорошая электрохимическая стабильность.

В [153] был синтезирован Pt-углеродный композит, который состоял из распакованных МСУНТ и восстановленного оксида графена (ВОГ). Результаты работы показали, что гибриды Pt-ВОГ/МСУНТ (8 : 2) проявляют высокую каталитическую активность, благодаря увеличенной УП углеродных носителей.

В работе [154] сообщается об электрохимически стойких катализаторах реакции восстановления кислорода для ТЭПОМ в условиях водородного голодания. Недостаточная подача водорода во время переходных режимов приводит к обратному состоянию ТЭПОМ, а окисление углеродного носителя серьезно снижает производительность. Установлено, что использование УНТ в качестве носителя для катализатора реакции восстановления кислорода позволяет подавлять окисление углерода благодаря высокой кристалличности и низкой плотности дефектов, что приводит к электрическому сопротивлению даже после 100 циклов испытаний. Это исследование демонстрирует

высокую долговечность ТЭПОМ с электродом из Pt/УНТ, что подтверждено рентгеновской дифракцией, просвечивающей электронной микроскопией, рамановской спектроскопией и циклическим вольтамперометрическим анализом. В работе [155], были синтезированы новые катализаторы, с Pt, нанесенной методом лиофилизации с использованием модифицированной УНТ Nafion® (раствор Нафiona) в качестве носителя (обозначенной как N-УНТ). Композит УНТ Nafion® может плотно закреплять и диспергировать наночастицы Pt. Рентгенофазовый анализ (РФА) и просвечивающая электронная микроскопия показали, что наночастицы Pt диаметром 2–3 нм хорошо кристаллизуются и равномерно осаждаются на поверхности N-УНТ. Композитный катализатор Pt N-УНТ показал гораздо более высокую каталитическую активность по сравнению с аналогом с необработанным УНТ в качестве носителя.

В работе [156] было исследовано влияние различных углеродных носителей (УН) для Pt на производительность ТЭПОМ. Были исследованы следующие углеродные наночастицы [Pt/carbon black (Pt/CB)], Pt/ОСУНТ, Pt/МСУНТ и Pt/графен (Pt/G). Их физические, химические и электрохимические характеристики, относящиеся к каталитической активности и стабильности реакции восстановления кислорода в ТЭПОМ, подробно изучались различными методами. Исследования показали, что различные углеродные носители существенно не влияют на размер частиц Pt во время синтеза, но приводят к различному количеству дефектных участков в углеродном каркасе, которые влияют как на доступность активных металлических нанокатализаторов, так и на взаимодействие металл–носитель. Было установлено, что МСУНТ являются наиболее подходящими УН для Pt-катализатора, проявляющими высокую активность и стабильность для ORR в ТЭПОМ.

В [157] был разработан простой метод спонтанной окислительно-восстановительной обработки для получения однородных наночастиц палладия, распределенных на МСУНТ, функционализированных поверхностно-активным веществом. В этом синтезе бромид гексадецил-триметиламмония самособирается на МСУНТ для обеспечения центров адсорбции ионов PdCl_4^{2-} . Полученный Pd-катализатор показал очень хорошую каталитическую активность в отношении окисления этанола и глюкозы в щелочной среде.

Хотя топливные элементы с электроокислением метанола представляют огромный потенциал для применения в современной технике, отсутствие высокоэффективных анодных катализаторов с приемлемой стоимостью в значительной степени препятствует их широкомасштабной коммерциализации. В работе [158] был проде-

монстрирован перспективный подход к изготовлению ультрадисперсных наночастиц Pt, диспергированных на 3D-гибридных аэрогелях из УНТ с низким содержанием дефектов/графена, легированного азотом (Pt/LDCNT-NG) с помощью удобного и экономичного процесса самосборки. Испытания показали, что рационально собранные 3D-архитектуры Pt/LDCNT-NG обладают низкой плотностью дефектов, оптимизированной электронной структурой и повышенной стабильностью Pt, демонстрируя таким образом высокую электрокаталитическую активность а также длительный срок службы в реакции окисления метанола, которые намного превосходят таковые у обычных катализаторов Pt/сажа.

В работе [159] привитый углеродными нанотрубками допированный нано- Co_3O_4 пористый углерод был получен карбонизацией синтезированного цеолитного имидазолятного каркасного соединения (ZIF-67/ZIF-8) с последующей обработкой окислением. Новый катализатор продемонстрировал высокие показатели для реакций восстановления кислорода и электролиза благодаря наночастицам Co_3O_4 и допированному азотом углеродному каркасу (NC). Кроме того, УНТ, привитые к каркасу, обеспечивали хорошую электропроводность, в то время как углеродная каркасная матрица обеспечивала пористый каркас, который благоприятен для массопереноса электролита. Авторы считают, что новый композит CNT- Co_3O_4 /NC может быть использован в качестве очень хорошего катализатора в цинково-воздушном аккумуляторе.

Микробные топливные элементы (МТЭ) имеют большие перспективы в качестве альтернативы для прямого биохимического извлечения энергии как из биомассы, так и из сточных вод. Однако коммерциализация и расширение масштабов производства МТЭ не совсем осуществимы из-за высокой цены платины в качестве катодного катализатора. В статье [160] изучили использование УН из УНТ для уменьшения количества Pt (без снижения эффективности) для продвижения к коммерциализации МТЭ. Композитные электроды CNT/Pt увеличили выходную мощность МТЭ на 8.7 и 32.2% по отношению к обычной Pt в качестве катализатора для катода при химической потребности в кислороде субстрата 100 и 2000 мг/л соответственно. Более того, количество Pt в электроде УНТ/Pt может быть уменьшено до 25% от количества, необходимого для обычного Pt/углеродного электрода.

В работе [161] была изучена возможность применения метода тонкослойного вращающегося дискового электрода для исследования кинетики электроокисления водорода на высокодисперсных платиновых катализаторах, сформированных на УНТ. Показано, что поляризационные

кривые окисления водорода на исследуемых катализаторах приближаются к расчетным кривым для диффузионного перенапряжения реакции электроокисления водорода как в кислых, так и в щелочных электролитах.

Жидкофазное гидрирование м-хлорнитробензола *in situ* на основе воднофазного реформинга этанола и каталитического гидрирования проводили в [162] на модифицированных Fe-катализаторах Pt/УНТ. Было изучено влияние загрузки Pt на УНТ и модификации Fe на каталитические характеристики катализаторов Pt/УНТ.

2.3.4. Газодиффузионный слой (ГДС)

Газодиффузионные слои, расположенные в мембранно-электродном блоке и примыкающие к каталитическим слоям (см. рис. 10), играют важную роль в ТЭПОМ [93–95]. Это обусловлено следующими процессами переноса, протекающими в ГДС: транспорт по газовым порам активных газов (кислорода и водорода) к каталитическим слоям, а также перенос в обратном направлении паров воды; транспорт по жидкостным порам воды из КС в газовую камеру.

Перенос газов осуществляется по диффузионному механизму стефановской диффузии, а перенос воды — по капиллярному механизму. Следовательно, ГДС должны иметь достаточный объем гидрофобных и гидрофильных пор. Вторая функция ГДС — это электропроводящая, поскольку через него ток отводится от МЭБ к внешним тоководам. Поэтому обычно в качестве основы для ГДС используют углеродную бумагу или углеродную ткань [93–95]. Эти пористые углеродные материалы обладают как гидрофильными, так и гидрофобными порами. Однако, вследствие недостаточности их гидрофобных свойств, эти материалы дополнительно гидрофобизируются частичками ПТФЭ, а иногда и сажи. Очевидно, что гидрофобно-гидрофильные свойства и пористая структура ГДС существенно влияют на характеристики ТЭПОМ. В работе [163] определялись для ГДС средние внутренние величины углов смачивания водой. С этой целью был использован известный метод измерения скорости поднятия воды (и других жидкостей) внутри этих слоев. Однако для оценки скорости процессов переноса в ГДС важно, в порах каких размеров происходит перенос водяного пара и воды. Недостаточность исследований гидрофильно-гидрофобных свойств объясняется отсутствием ранее адекватных экспериментальных методов. Для решения данной задачи далее был применен МЭКП [164, 165]. В [164] эти исследования проводились для исходной и гидрофобизированной углеродной бумаги “Toray” при различных концентрациях фторопласта. Для гидрофобизации использовались суспензии фторопласта марок Ф-4Д и FEP 121A. На

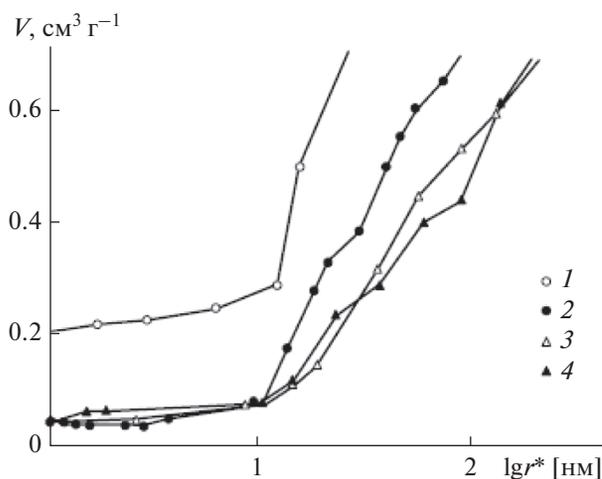


Рис. 21. Интегральные кривые распределения объема пор по величинам r^* для исходной углеродной бумаги (1, 2) и ГДС на основе ее с концентрацией фторопласта 27 вес. % (3, 4), измеренные с октанолом (1, 3) и с водой (2, 4) [142].

рис. 21 приведены интегральные кривые распределения объема пор по величинам эффективных радиусов $r^* = r/\cos\theta$ для исходной углеродной бумаги и ГДС на ее основе с концентрацией фторопласта 27 вес. %. Кривые, измеренные с октанолом, показали, что в исходном состоянии имела место монодисперсная пористая структура в основном с радиусами пор 10–30 мкм при общей очень высокой пористости около 75%. После обработки суспензией ПТФЭ произошло некоторое уменьшение общей пористости. Вследствие ухудшения смачиваемости водой ожидался сдвиг значений r^* в сторону больших величин. Однако это имело место только для бумаги, содержащей ПТФЭ. Для исходной же бумаги было обнаружено увеличение пористости в области мелких пор с $r < 3$ мкм. Это объясняется набуханием в воде волокон бумаги в области мелких пор. Набухание исходной бумаги обусловлено наличием большого количества функциональных групп, которые гидратируются в воде и набухают. В присутствии ПТФЭ сорбция воды и степень набухания, очевидно, уменьшаются.

В табл. 2 приведены полученные из порограмм величины полной, гидрофильной и гидрофобной пористости для исходной бумаги типа Toray, а также для двух образцов с разными концентрациями ПТФЭ (C_f).

Как видим, для ГДС с $C_f = 18$ и 27% величины гидрофильной и гидрофобной пористости близки друг к другу. Это, вероятно, объясняется тем, что при малых C_f частички фторопласта в основном осаждаются на углеродную основу, а при высоких его концентрациях — в значительной степени на ранее осажденные частички фторопласта. В последнем случае гидрофобная пористость прак-

Таблица 2. Величины полной (v), гидрофильной (v_{phi}) и гидрофобной (v_{pho}) пористости ($v = v_{\text{phi}} + v_{\text{pho}}$) для исходной бумаги типа Тогау, а также для двух образцов с разными концентрациями ПТФЭ (C_f) [164]

Структурные характеристики	C_f , вес. %		
	0	18	27
v	0.75	0.70	0.69
v_{phi}	0.42	0.29	0.27
v_{pho}	0.33	0.41	0.42

тически не изменяется при возрастании концентрации фторопласта. Следовательно, нет смысла увеличивать концентрацию фторопласта больше, чем 18%, поскольку он является изолятором и увеличивает электрическое сопротивление ГДС; кроме того, что фторопласт еще и дорогой.

Кроме суспензии фторопласта Ф-4Д, которая использовалась для всех описанных выше образцов ГДС, в [164] также была применена суспензия фторопласта FER 121A. Из порометрических кривых для ГДС с $C_f = 15\%$ были получены величины гидрофильной и гидрофобной пористости, равные 0.22 и 0.51 соответственно. Была установлена более высокая эффективность гидрофобизации углеродной бумаги суспензией фторопласта марки FER 121A по сравнению с маркой Ф-4Д. Это можно объяснить различным химическим строением этих фторопластов. Фторопласт Ф-4Д (ПТФЭ) имеет формулу $(-\text{CF}_2-\text{CF}_2-)_n-$, а фторопласт FER121A представляет собой фторированный этилен-пропилен $(-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CF}_2-)_n$. В нем, кроме менее гидрофобных групп $-\text{CF}_2$, присутствуют более гидрофобные группы $-\text{CF}_3$.

2.3.5. Влияние пористой структуры на электрохимические характеристики топливных элементов. Оптимизация структуры

2.3.5.1. Каталитический слой

Согласно [166–168], КС или газодиффузионный электрод представляют собой систему из двух взаимопроникающих друг в друга связанных масс сложной конфигурации. Первая из них – это пористая масса катализатора на носителе, пропитанная электролитом (микроструктура). Второй связанной массой в гидрофильных КС является система широких газовых пор, а в гидрофобизированных электродах – агрегаты гидрофобных частиц с газовыми порами между этими частицами. Самой важной характеристикой КС является УП раздела (S_x) между этими связными массами. В гидрофильных КС величина S_x определяется путем интегрирования порометриче-

ской функции, которая может быть определена из уравнения:

$$S_x = 2 \int_v^{v_0} \frac{dv(r)}{r}, \quad (37)$$

где $v(r)$ – интегральная функция распределения пор по радиусам, v – степень затопленности пор электрода. В гидрофобизированных КС величина v является постоянной, а величина S_x измеряется МЭКП с применением воды и октана [132].

Согласно [166–169], КС или ГДЭ являются системой с дважды распределенными параметрами – по координате x – по толщине электрода (макроструктура), и по координате y , нормальной к поверхности раздела между затопленными электролитом агломератами катализатора и газовыми порами (микроструктура). В КС протекает газожидкофазная электрохимическая реакция восстановления кислорода или окисления водорода. Активный газ (O_2 или H_2) быстро транспортируется по газовым порам макроструктуры и растворяется в электролите, находящемся в гидрофильных порах – на их поверхности раздела с микроструктурой. Затем растворенный газ диффундирует внутрь микроструктуры к поверхности катализатора, на которой и происходит электрохимическая реакция. Уравнение для стационарной диффузии растворенного газа имеет вид [166]:

$$\frac{d^2c}{dy^2} = -\frac{S}{nFD} i(\eta, c), \quad (38)$$

с соответствующими граничными условиями, где c – концентрация растворенного газа, S – УП катализатора, отнесенная к единице его затопленной массы, η и $\varphi = (\alpha\eta F/RT)$ – размерная и безразмерная поляризации. D – эффективный коэффициент диффузии растворенного газового реагента, l – половина толщины микроструктуры: $l = C_v/S_x$, где C_v – объемная доля затопленной массы катализатора в КС. $i(\eta, c)$ – плотность тока как функция от поляризации (η) и концентрации (c).

Микрокинетическая зависимость типа Фольмера для газо-жидкофазных реакций имеет вид [169]:

$$i = i_0 \left(\frac{c}{c_0} e^{\varphi} - e^{-\varphi} \right), \quad (39)$$

где i_0 – плотность тока обмена. Решение системы (38), (39) с соответствующими граничными условиями дает выражение для интегральной (диффу-

зионной) плотности тока I_d , отнесенной к единице поверхности раздела [96]:

$$I_d = -nFD \left. \frac{dc}{dy} \right|_{y=0} = \frac{nFDc_0}{l_d^0} e^{\varphi/2} (1 - e^{-2\varphi}) \operatorname{th} \left(\frac{l}{l_d^0} e^{\varphi/2} \right), \quad (40)$$

где $l_d^0 = \sqrt{\frac{nFDc_0}{i_0 S}}$ – характерная диффузионная длина. Учитывая, что величина I_d , являясь интегральной плотностью тока для микроструктуры, в то же время является локальной плотностью тока для макроструктуры, и подставляя ее в уравнение, описывающее вторичную макрокинетика (для макроструктуры), было получено следующее выражение для распределения потенциала по толщине КС:

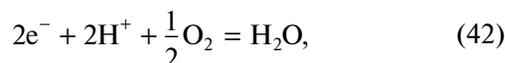
$$4 \frac{d^2 \eta}{dx^2} = \frac{d^2 \varphi}{dX^2} \frac{RT/\alpha F}{l_{\text{Ohm}}^2} = -\frac{S_x I}{\kappa^*} \quad (41)$$

с соответствующими граничными условиями, где $\kappa^* = \kappa v^2$ – эффективная электропроводность электролита в КС, $l_{\text{Ohm}} = \sqrt{\frac{\kappa^* RT/\alpha F}{i_0 S S_x l_d^0}}$ – характерная омическая длина, $X = x/l_{\text{Ohm}}$ – безразмерная координата, α – число переноса электрона, I – габаритная плотность тока.

Из приведенной системы уравнений видно, что электрохимические характеристики КС зависят от характеристик пористой структуры – распределения пор по радиусам, пористости и УП. В [167] для нескольких типов идеализированных интегральных кривых распределения пор по радиусам на основании вышеприведенной системы уравнений были численным методом рассчитаны зависимости поляризации η при различных плотностях тока I от степени затопленности КС электролитом (электрохимические кривые затопления). Полученные кривые имеют вид кривых с минимумом. При малых степенях затопления пор (v) лимитируют омические потери энергии в микроструктуре вследствие низких значений эффективной электропроводности κ^* , а при высоких степенях затопления лимитирует скорость диффузии растворенного активного газа в макроструктуре. Поэтому минимальные величины поляризации, а значит и минимальные потери энергии, имеют место в области средних величин v . В работе [132] было показано, что экспериментальные электрохимические кривые затопления хорошо согласуются с рассчитанными по вышеприведенной системе уравнений. Из рассчитанных электрохимических кривых затопления следует

устанавливать зону оптимальных электролитосодержаний в области минимума η .

Важной проблемой топливного элемента с протонообменной мембраной (ТЭПОМ) является проблема “водного менеджмента” (или “water management”). Эта проблема заключается в учете влияния транспорта воды как внутри мембраны, так и при ее отводе из топливного элемента, в котором она генерируется, на его вольт-амперные характеристики [97, 170]. В ТЭПОМ с мембраной Нафлон вода генерируется на кислородном электроде (катоде)



а протоны генерируются на водородном электроде (аноде) и потребляются на катоде. Протоны, транспортируясь с анода на катод через мембрану, увлекают с собой по электроосмотическому механизму некоторое количество гидратированных молекул воды. В результате степень затопленности пор мембраны (v) со стороны катода оказывается выше, чем со стороны анода, и граница раздела между затопленными и сухими порами на катодной стороне мембраны проходит по порам с большим радиусом (r), чем с анодной стороны. Поскольку капиллярное давление p^k , согласно закону Лапласа, обратно пропорционально радиусу пор (см. уравнение (5)), то $p_a^k > p_c^k$, где индекс “а” относится к аноду, а “с” к катоду. Капиллярное давление равно разности между давлениями в газовой и жидкостной фазе по обеим сторонам мениска жидкости:

$$p^k = p^g - p^i. \quad (43)$$

Следовательно, в первый момент после включения тока давление воды со стороны катода будет выше, чем со стороны анода: $p_c^k > p_a^k$. В результате за счет разности капиллярных давлений в первый момент времени поток воды направится с катода на анод, т.е. в сторону, противоположную электроосмотическому потоку. В стационарном состоянии оба этих водных потока сравняются друг с другом, однако в этом состоянии влагосодержание на анодной стороне мембраны останется меньше, чем на катодной, на которой оно будет равно максимальному практически полному затоплению всех пор.

Как показано выше, МЭКП дает возможность измерять изотерму капиллярного давления

$$v = f(p^k), \quad (44)$$

т.е. зависимость степени затопленности мембраны от величины p^k .

В [170] принято, что в каждой локальной макроточке по толщине мембраны (репрезентативный элементарный объем) представлена вся по-

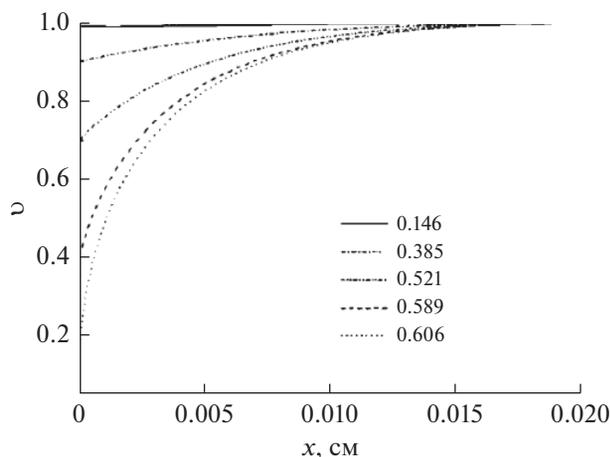


Рис. 22. Распределение влагосодержания по толщине мембраны для разных плотностей тока [170].

рометрическая функция, а также вся изотерма капиллярного давления. Для любой координаты x по толщине мембраны имеют место свои локальные величины v_x , p_x^k , p_x^l а также своя величина граничного радиуса пор r_x между газовыми и затопленными порами. Для большинства случаев можно принять одинаковое давление газа во всем топливном элементе. Уравнение для потока воды через мембрану записывается как

$$j_m = nj_p - c_w \frac{K(v_x) dp_x^l}{\mu x}. \quad (45)$$

Здесь первый член обусловлен электроосмотическим потоком. Он содержит электроосмотическое число переноса воды n , которое измеряется экспериментально для каждого типа мембраны; j_p – поток протонов в результате протекания электродных реакций. Второй член в (45) является потоком Дарси, где c_w – число молекул воды в единице ее объема, μ – коэффициент вязкости воды. $K(v_x)$ есть коэффициент проницаемости мембраны. В [170] принят перколяционный тип зависимости $K(v_x)$, основанный на уравнении Козени [169]:

$$K(v_x) = \xi \frac{(v_x - v_c) \rho(r)}{8} \Theta(v_x - v_c), \quad (46)$$

где ($\xi < 1$) – фактор извилистости. Для изотропной извилистости $\xi = 1/3$. Существование перколяционного порога рассчитывается по Heaviside степенной функции Θ .

$$\rho(r) = \frac{1}{v} \int_0^r \frac{dv(r')}{dr'} r'^2 dr', \quad (47)$$

где $\rho(r)$ – есть квадратичное распределение пор по радиусам, влияющее на поток воды с влагосодержанием v .

В качестве граничного условия для уравнения (45) зафиксировано давление воды на анодной (p_a^l) или на катодной (p_c^l) стороне мембраны.

Поскольку на катоде генерируется вода, то $p_c^k \rightarrow 0$ и $p_c^l \rightarrow p_c^g$. С учетом стехиометрии воды в химическом уравнении (45) результирующий поток воды через мембрану j_m выражается соотношением

$$j_m = j_a = j_c - \frac{1}{2} j_p. \quad (48)$$

Величины j_a и j_c задаются внешними потоками водяного пара в анодной и катодной газовой камерах топливного элемента.

Вольт-амперное уравнение получается из закона Ома:

$$j_p = - \frac{\kappa(v_x) d\eta}{e dx}, \quad (49)$$

где η – потенциал. В результате некоторых преобразований было получено

$$\frac{d\eta}{dp_x^l} = - \frac{e}{\kappa(v_x) c_w} \frac{K(v_x)}{\mu} \frac{j_p}{nj_p - j_m}. \quad (50)$$

Для расчетов можно использовать экспериментальную зависимость $\kappa(v)$ [171].

Решая численно вышеприведенную систему уравнений, можно получить вольт-амперную зависимость для ТЭПОМ с учетом параметров внешнего влагообмена [170]. Поскольку в эту систему входит функция распределения пор по радиусам и изотерма капиллярных давлений, то очевидно, что эти характеристики пористой структуры существенно влияют на вольт-амперную характеристику (ВАХ). Анализ этой системы показывает, что при определенной высокой величине плотности тока влагосодержание мембраны с анодной стороны приближается к нулю, что приводит к резкому росту омических потерь энергии (см. рис. 22). Эта плотность тока является предельной ($j_{p, \text{lim}}$) в случае отвода воды с катода, на которой она генерируется. Для повышения $j_{p, \text{lim}}$ и повышения ВАХ следует подавать воду на анод и отводить ее избыток с катода при соблюдении условия водного баланса (48). Таким образом, с использованием данной математической модели решается проблема “water management”.

В результате численного решения вышеприведенной системы уравнений в [170] были рассчитаны ВАХ для ряда параметров: электроосмотическое число переноса воды, максимальный радиус пор (r_M), соотношение внешних потоков водяного пара и др. На рис. 23 приведены ВАХ для ряда величин r_M . Из этого рисунка видно, что с увеличением r_M происходит увеличение предельного тока.

2.3.5.2. Мембранно-электродный блок

В топливных элементах матричного типа (см. рис. 10) электролит или вода находятся только в порах компонентов мембранно-электродного блока. Известно, что электрохимические характеристики МЭБ и всего топливного элемента зависят от влагосодержания (объема воды) или электролитосодержания (объем электролита) МЭБ. В [172] были измерены соответствующие электрохимические кривые затопления, т.е. зависимости напряжения (U) от влагосодержания (V). В связи с этим возникает задача расчета таких зависимостей с учетом пористой структуры компонентов МЭБ. Эта задача, как и теория оптимизации влагосодержания, может быть решена с использованием как МЭКП, так теории капиллярных явлений, на которой он основан [173–175].

Известно, что поляризация η_i каждого компонента i МЭБ (КС, мембрана и ГДС) зависит от его влагосодержания v_i , т.е. степени затопленности его пор водой (в ТЭПОМ) или электролитом. Под поляризацией мембраны и ГДС можно принимать разность потенциалов по их толщине. Зависимости

$$\eta_i = \psi_i(v_i) \tag{51}$$

(они приводятся здесь при постоянной плотности тока) могут быть рассчитаны теоретически на основании макрокинетики процессов в пористых электродах и мембранах [166, 167, 169], а также измерены экспериментально [172].

Используя МЭКП для каждого компонента – слоя (i) (мембрана, ГДС, КС), можно измерить изотерму капиллярных давлений (см. выше):

$$v_i = f_i(p_i^k). \tag{52}$$

Согласно термодинамике капиллярных процессов в МЭБ, так же, как и для комплекта исследуемых и эталонных образцов в МЭКП в состоянии капиллярного равновесия, имеет место равенство величин p_i^k для всех компонентов МЭБ:

$$p_1^k = p_2^k = \dots p_i^k \equiv p^k. \tag{53}$$

Величина V во всем МЭБ с учетом (52) и (53) равна

$$V = \sum v_i = \sum f_i(p_i^k) \equiv F(p^k). \tag{54}$$

Из (54) можно получить обратную функцию p^k от V :

$$p^k = F^{-1}(V). \tag{55}$$

Из (52)–(55) получаются зависимости v_i от V :

$$v_i = f_i[F^{-1}(V)]. \tag{56}$$

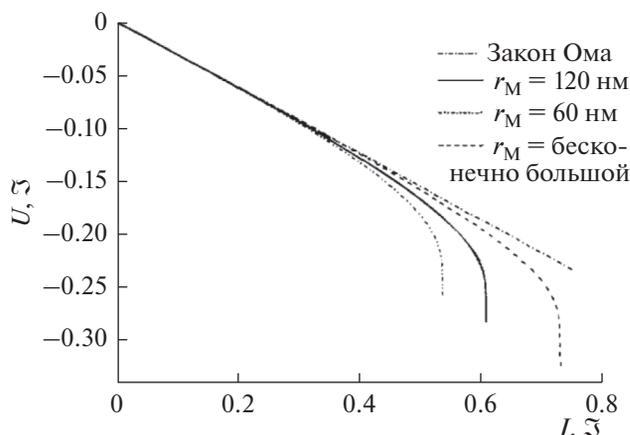


Рис. 23. Вольт-амперные характеристики ТЭПОМ для ряда величин максимального радиуса пор мембраны [170].

Из (51) и (56) получаем

$$\eta_i = \psi_i[F^{-1}(V)]. \tag{57}$$

Поскольку напряжение МЭБ равно

$$U = E_0 - \sum \eta_i, \tag{58}$$

(E_0 – бестоковая разность потенциалов), то

$$U = E_0 - \sum \psi_i[F^{-1}(V)]. \tag{59}$$

Это функция описывает электрохимическую кривую затопления, т.е., зависимость напряжения от влагосодержания (электролитосодержания) МЭБ при постоянном токе.

В [173–175] был разработан графический метод расчета и оптимизации электрохимических кривых затопления путем построения системы структурно-электрохимических кривых, включающей в себя порометрические кривые и кривые затопления для всех компонентов МЭБ, а также построенную из них согласно (51)–(59) полную кривую затопления, т.е. зависимость U от V (рис. 24). Был также проведен анализ влияния взаимного расположения порограмм всех компонентов на электрохимические кривые затопления топливного элемента и разработаны условия оптимизации взаимной структуры компонентов МЭБ. Идея этого анализа основана на анализе полученных зависимостей (58) и (59). При соблюдении этих условий должны быть достигнуты следующие результаты: (а) Максимальное напряжение U_{\max} при максимально возможном диапазоне изменений суммарных электролитосодержаний ТЭ $Q = V_{\max} - V_{\min}$. Величина Q – это максимально допустимое изменение электролитосодержания МЭБ, при котором $U \geq U_{\min}$, где U_{\min} – минимально допустимое напряжения ТЭ при данном токе. Чем больше Q , тем более надежно работает ТЭ, поскольку изменения V обусловлены измене-

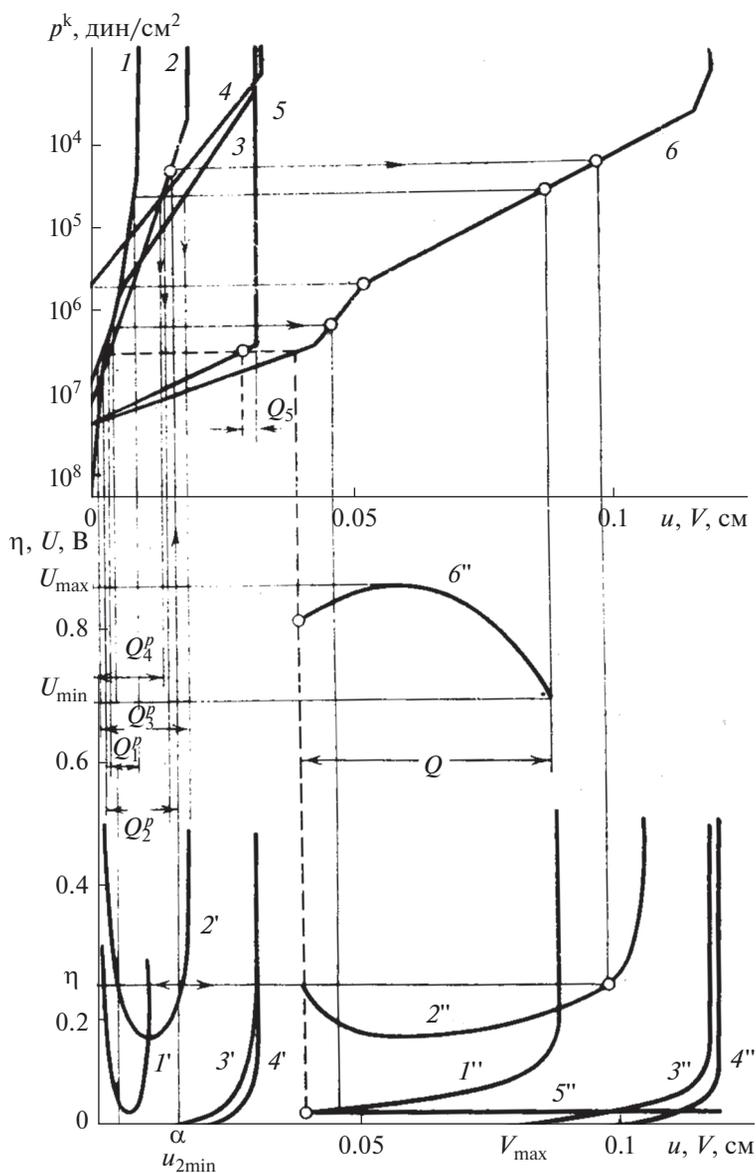


Рис. 24. Система структурно-электрохимических кривых, включающая в себя интегральные кривые распределения пор по капиллярным давлениям p^k (верхняя часть рисунка) и электрохимические кривые затопления для всех компонентов МЭБ, а также построенная из них, согласно (51)–(59), полная кривая затопления, т.е. зависимость U от V . 1, 2, 3, 4, 5 – интегральные кривые распределения индивидуальных влагосодержаний по величинам p^k для КС, ГДС и мембраны соответственно, 1', 2', 3', 4' – зависимости поляризаций от индивидуальных влагосодержаний для КС и ГДС соответственно, 1'', 2'', 3'', 4'', 5'' – зависимости поляризаций от влагосодержания всего МЭБ для КС, ГДС и мембраны соответственно, 6 – интегральная кривая распределения влагосодержания всего МЭБ по величинам p^k , 6'' – зависимость напряжения на всем МЭБ от его суммарного влагосодержания, рассчитанная по уравнению (59) [173].

ниями режима массо- и теплообмена, например, вследствие изменений тока. (б) Отсутствие возможности аварийной ситуации, связанной со смешиванием активных газов. Поскольку все требования к структурам компонентов МЭБ даются с допусками, то данная методика оптимизации была названа методикой конструирования оптимальной структуры МЭБ с разумными допусками к ней [173–175]. Первоначально данный

метод оптимизации структуры МЭБ был применен для ТЭ матричного типа со щелочным электролитом. В [176] с использованием МЭКП данный подход был применен для повышения характеристик среднетемпературного ТЭ с фосфорнокислым электролитом. Предполагается, что данный подход к рассмотрению процессов и к оптимизации структуры МЭБ может быть применен также для ТЭПОМ. Он может быть встроен в решение

проблемы “водного менеджмента” как единая оптимизационная теория, включающая экспериментальные измерения МЭКП.

2.3.6. Основные выводы

Существенное влияние на электрохимические характеристики ТЭПОМ оказывают гидрофильно-гидрофобные свойства каталитического слоя (КС), представляющего собой газодиффузионный электрод. Оптимизация укаанных свойств обеспечивает беспрепятственную доставку активных газов (H_2 и O_2) к зонам электрохимических реакций. Скорость этих реакций пропорциональна УП платиновых катализаторов. На стабильность вольт-амперных характеристик ТЭПОМ существенное влияние оказывает распределение пор по капиллярным давлениям для КС.

2.4. Электрохимические суперконденсаторы (ЭХСК)

2.4.1. Введение

Исходя из общепринятого в настоящее время определения, впервые введенного Конвеем, электрохимическими суперконденсаторами называются электрохимические устройства, в которых происходят квазиобратимые электрохимические зарядно-разрядные процессы и форма гальваностатических зарядных и разрядных кривых которых близка к линейной, т.е. близка к форме соответствующих кривых для обычных электростатических конденсаторов [177]. ЭХСК подразделяются на двойнослойные конденсаторы (ДСК) [177, 178], псевдоконденсаторы (ПсК) [177, 178] и гибридные суперконденсаторы (ГСК). В ДСК происходит зарядение двойного электрического слоя электродов на основе высокодисперсных углеродных материалов (ВДУМ) с высокой площадью удельной поверхности $\sim 500\text{--}2500\text{ м}^2/\text{г}$. ВДУМ — это активированные угли, карбидные угли, аэрогели, ксерогели, сажи, нанотрубки, нановолокна, графены и др. В электродах ПсК протекают быстрые квазиобратимые электрохимические реакции. В качестве электродной основы ПсК используются электропроводящие полимеры (полианилин, политиофен, полипиррол и др.) а также некоторые оксиды металлов переменной валентности (RuO_x , MnO_x и др.). Преимуществами ЭХСК по сравнению с аккумуляторами являются: (1) Более высокая удельная мощность. (2) Более высокая циклируемость до сотен тысяч и более 1 млн циклов для высокомоощных ЭХСК. (3) ДСК надежно работают в условиях экстремальных температур от -50 до $+60^\circ\text{C}$, поскольку они не лимитируются кинетикой электрохимических реакций, а управляются законами электрофизики. (4) У ДСК КПД по энергии (это отноше-

ние энергии разряда к энергии заряда) может приближаться к 100%, поскольку в отличие от аккумуляторов у ДСК нет потерь энергии на поляризацию электродных реакций. КПД по энергии для ДСК ограничивается только омическими потерями энергии. Очень высокая величина КПД по энергии дает возможность применения ЭХСК для сглаживания пиковых нагрузок электрических сетей [179–182]. (5) Различные ЭХСК могут заряжаться и разряжаться в течение очень широкого диапазона времен от долей секунды до часов. (6) Многие виды ЭХСК обладают экологическим преимуществом. Дело в том, что миллиарды щелочных, свинцовых и литиевых аккумуляторов после выработки своего ресурса оказываются в мусоре или в земле и туда попадают такие токсичные элементы, как свинец, никель, литий, фтор, сера и др. В противоположность этому, ЭХСК с углеродными электродами и с водными электролитами являются экологичными, т.е. практически безвредными. Недостатки ЭХСК по сравнению с аккумуляторами: меньшая плотность энергии и больший саморазряд. Для уменьшения саморазряда требуется создание высокочистых ЭХСК, поскольку растворимые примеси в электролите и в электродах приводят к саморазряду [183]. ЭХСК применяются в электромобилях, автомобилях, тепловозах, судах — для стартерного запуска двигателей внутреннего сгорания и для использования энергии торможения, а также в различных электронных устройствах. ЭХСК в электромобилях могут применяться в комбинации с топливными элементами — для форсажных режимов. ЭХСК подразделяются на два основных типа — мощностные (т.е., импульсные), обладающие высокой удельной мощностью, и энергетические, обладающие высокой удельной энергией. Для каждого типа ЭХСК существуют свои области применения.

2.4.2. Электрохимические суперконденсаторы с углеродными электродами

Основные свойства двойнослойных конденсаторов

ДСК состоит из двух пористых поляризуемых электродов. Энергосбережение в ДСК осуществляется посредством разделения заряда на двух электродах с достаточно большой разностью потенциалов между ними, а электрический заряд ДСК определяется емкостью ДЭС. Во время заряда электроны двигаются от положительного электрода к отрицательному через наружный источник тока. Ионы из электролита двигаются к электродам. Во время разряда указанные транспортные процессы происходят в обратных направлениях. Во время заряда и разряда происходят изменения плотности заряда на границе раздела и изменение концентрации электролита. Теоретические представления об удельной емкости ДЭС основаны на

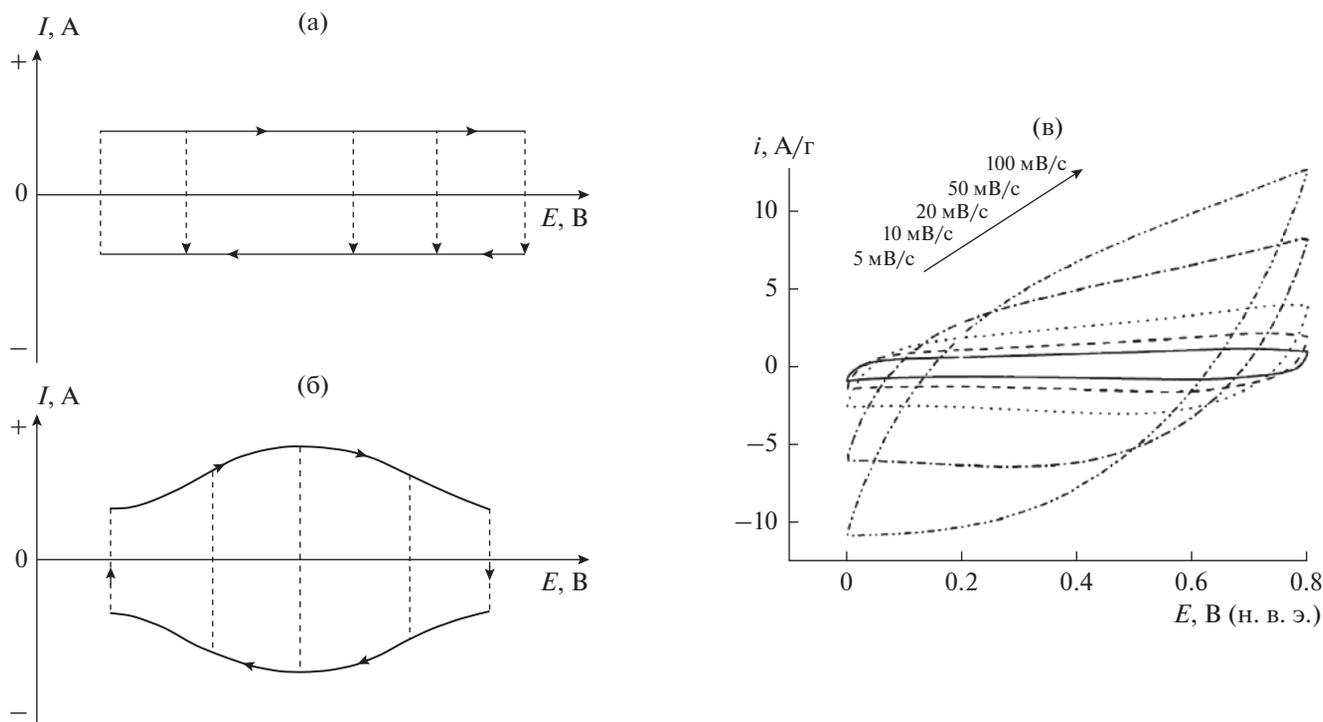


Рис. 25. Схематические ЦВА-кривые идеального ДСК, в котором происходит зарядка ДЭС (а) и для ПСК (б) [19]. (в) ЦВА-кривые для скоростей развертки потенциала 5, 10, 20, 50, и 100 мВ/с [185].

известных классических теориях ДЭС Гельмгольца, Штерна, Гуи—Чапмена, Грэма и др. [184].

Для детального электрохимического анализа процессов в электродах ЭХСК, как и в других электрохимических системах, измеряются циклические вольтамперограммы (ЦВА), т.е. зависимости тока от потенциала при заданной линейной скорости развертки потенциала (w). На рис. 25 показаны схематические ЦВА-кривые. На верхнем рисунке изображены такие зависимости для идеального ДСК, в котором происходит только зарядка—разрядка ДЭС. Эти зависимости в первом приближении представляют собой прямоугольник [177, 178]. На нижнем рисунке изображены схематические ЦВА-кривые ПСК, в которые кроме емкости ДЭС также вносит вклад псевдоемкость.

Понятие о равновесных и неравновесных ЦВА-кривых

Как известно, ЦВА-кривые являются одними из наиболее информативных характеристик электродных процессов. Измерение ЦВА-кривых осуществляется в двух вариантах: 1) при исследовании ЭХСК измерения производятся по двухэлектродной схеме в виде зависимости тока от напряжения, 2) при исследовании отдельного суперконденсаторного электрода измерения проводятся по трехэлектродной схеме: исследуемый электрод,

противоэлектрод, электрод сравнения. Для получения ЦВА-кривых токи измеряются при различных скоростях развертки потенциала или напряжения w в основном от 1 до 1000 мВ/с, а потом строится кривая зависимости тока от напряжения или от потенциала. При этом важно добиваться **равновесности**, чтобы скорость развертки потенциала или напряжения не превышала скорости электродных процессов. Тогда получаются равновесные ЦВА-кривые, которые можно корректно использовать для анализа процессов, происходящих в электрохимических ячейках. На рис. 25а равновесной является верхняя кривая, которая получается, когда не превышена предельная для данного ДСК скорость развертки потенциала ($w_{\text{пред}}$). При превышении этой скорости форма ЦВА-кривых отклоняется от прямоугольной и принимает форму вытянутых “рыбок”, наклоненных под углом к оси потенциала или напряжения. В литературе часто приводятся такие неравновесные ЦВА-кривые. Такой пример, взятый из работы [185], приведен на рис. 25в. На этом рисунке только кривую с $w = 5$ мВ/с можно считать равновесной. Остальные кривые с $w > 5$ мВ/с в виде “рыбок” являются неравновесными. Доказательством их неравновесности является то, что при обратном ходе кривой, т.е. при разрядке для части этой кривой при отрицательной величине тока потенциалы имеют положительный знак. Это означает, что неравновесная кривая

“помнит” предыдущую ЦВА-кривую, т.е. не является самодостаточной.

Важной проблемой является разработка теории расчета ЦВА-кривых для суперконденсаторов. В [186] была разработана теория ЦВА-кривых с линейной разверткой потенциала и учетом диффузии электролита, но проблема вычисления ЦВА кривых для ДСК не рассматривалась. В [187] было впервые получено аналитическое решение для расчета ЦВА-кривых симметричного ДСК (с двумя одинаковыми электродами), работающего в гальваностатическом режиме, а также достигнуто хорошее согласие с экспериментами. Математическая модель [187] была основана на развитой в работах 1963 и 1964 гг. де Леви [188, 189] и ставшей общепринятой эквивалентной электрической схеме пористого электрода в виде бесконечной трансмиссионной линии, состоящей из последовательных элементов в виде параллельно соединенных сопротивления и емкости. В [190] была предложена математическая модель для вычисления ЦВА-кривых симметричного ДСК. Эта модель основана на эквивалентной схеме в виде последовательно соединенных одного сопротивления и одной емкости. Недостатком этой модели является то, что она не учитывает наличия пористой структуры электродов, т.е. она применима только для гладких электродов. В [191] была разработана теория расчета ЦВА-кривых для симметричного ДСК на основе эквивалентной схемы де Леви с учетом диффузии электролита. Однако было получено только численное решение и не было проведено сравнения с экспериментами.

Для ДСК, как и для всех идеальных конденсаторов, емкость обратно пропорциональна толщине обкладки:

$$C = \epsilon / (4\pi d), \quad (60)$$

где ϵ – диэлектрическая проницаемость, d – толщина обкладки конденсатора. Для классических бумажных конденсаторов обкладкой является бумага, находящаяся между электродами. Ее толщина несколько десятков мкм, и, соответственно, такие конденсаторы имеют низкую величину удельной емкости. В электродах ДСК толщиной обкладки является толщина ДЭС, которая равна десятым долям нанометра. В результате удельная емкость C_s на единицу межфазной поверхности электрод/электролит на много порядков выше, чем у обычных конденсаторов: для водных электролитов 10–20 мкФ/см², для неводных электролитов несколько мкФ/см². Удельная емкость на массу электрода:

$$C_g = C_s x S, \quad (61)$$

где S – удельная поверхность (УП) (см²/г). Чтобы получить высокую емкость в ДСК применяются

электроды, обладающие большой УП $S = 500$ – 2500 м²/г, в качестве основы которых используются ВДУМ: активированные угли [177, 178], аэрогели, сажи, углеродные нанотрубки, нановолокна, графены и др.

Так как размер гидратированных ионов, а значит, и толщина ДЭС для водных электролитов меньше, чем размер сольватированных ионов для неводных электролитов, то величины удельной емкости для водных электролитов больше, чем для неводных электролитов. Измеренные величины удельной емкости углеродных электродов находятся в диапазоне 75–200 Ф/г для водных электролитов и 40–100 Ф/г для органических электролитов вследствие того, что для большинства углеродных материалов большая доля площади поверхности приходится на нанопоры, в которые не могут проникнуть крупные ионы [177, 178].

Для ДСК с идеально поляризуемыми электродами удельная энергия разряда равна [1]:

$$A = (1/2)C[(V_{\max})^2 - (V_{\min})^2], \quad (62)$$

где C – средняя емкость электродов, V_{\max} и V_{\min} – максимальное и минимальное значения разрядного напряжения. Если $V_{\min} = 0$, то

$$A = A_{\max} = (1/2)C(V_{\max})^2. \quad (63)$$

Из (63) следует, что максимальная удельная энергия ДСК пропорциональна емкости в первой степени, а максимальному напряжению в квадрате. Нужно иметь в виду, что для водных электролитов величины удельной емкости и электропроводности больше, чем для неводных электролитов, а величины максимального напряжения для водных электролитов меньше, чем для неводных электролитов. На рис. 26 для сравнения приведены измеренные зависимости удельной энергии от плотности разрядного тока для симметричного ДСК с электродами на основе активированной углеродной ткани (АУТ) с УП 600 м²/г, но с разными водным и неводным электролитом [178]. Из рисунка видно, что величины удельной энергии при малых плотностях тока выше для ДСК с неводным электролитом, а для больших плотностей тока, наоборот, величины удельной энергии больше для ДСК с водным электролитом.

ЭХСК разрабатывались в качестве альтернативы импульсным аккумуляторам. Чтобы быть альтернативой, суперконденсаторы должны были иметь гораздо большие мощность и время циклирования. Стандартный подход к расчету мощности ДСК заключается в определении мощности при так называемом соответственном состоянии импеданса, при котором половина энергии разряда переходит в электричество и половина в теп-

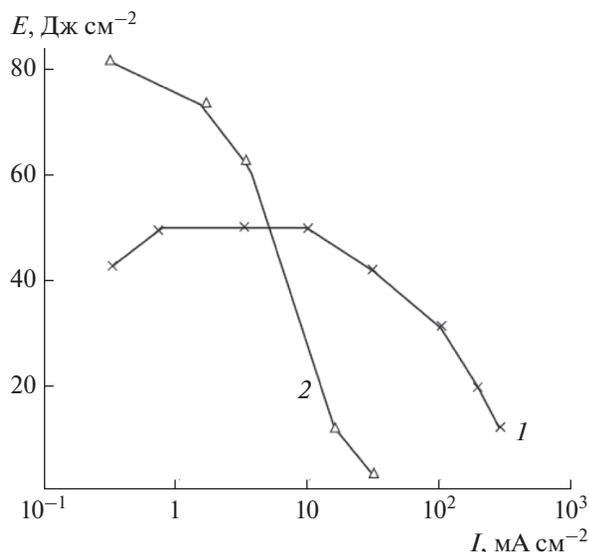


Рис. 26. Зависимости плотности энергии от плотности разрядного тока для ДСК со следующими электролитами: (1) 35% H_2SO_4 и (2) 1 М LiAlF_4 в GBL [187].

ло. Максимальная мощность определяется следующим уравнением:

$$P_{mi} = V_{oc}^2 / 4R_b, \quad (64)$$

где V_{oc} – напряжение разомкнутой цепи аккумулятора и максимальное напряжение суперконденсатора, R_b является сопротивлением соответствующего устройства.

Очевидно, что во всех случаях мощность суперконденсаторов выше, чем у аккумуляторов. ДСК можно не использовать в течение нескольких лет, и по-прежнему они будут пребывать в практически первоначальном состоянии. Суперконденсаторы могут глубоко циклироваться при высоких скоростях до сотен тысяч и миллиона циклов с относительно небольшими уменьшениями характеристик (10–20% деградации в емкости и сопротивлении). Это невозможно проделать с аккумуляторами, даже с небольшой глубиной разряда (10–20%).

Разность ($V_{max} - V_{min}$) называют окном потенциалов. Чем шире это окно, тем выше величины удельной энергии и удельной мощности ДСК. Использование неводных электролитов в ДСК с электродами на основе ВДУМ позволяет достигать высоких (до 3–4 В) значений окна потенциалов, что значительно повышает удельную энергию (см. уравнение (63)). Для неводных электролитов высокие значения окна потенциалов действуют также в направлении увеличения удельной мощности, однако в противоположную сторону действуют следующие факторы: меньшие величины удельной емкости (вследствие

большого размера молекул растворителя по сравнению с нанопорами) и удельной электропроводности по сравнению с водными электролитами. Водные растворы H_2SO_4 и KOH с концентрациями от 30 до 40 вес. % вследствие высокой электропроводности позволяют достигать достаточно высоких мощностей, но низкий интервал рабочих напряжений (около 1 В) снижает энергетические характеристики ДСК. В итоге в каждом конкретном случае следует подбирать оптимальные условия для достижения более высоких величин удельной мощности.

Суперконденсаторы, в отличие от аккумуляторов, могут функционировать в очень широком диапазоне времен заряда/разряда – от долей секунды до часов. Поэтому ЭХСК подразделяются на два основных типа – мощностные, обладающие высокой удельной мощностью, и энергетические, обладающие высокой удельной энергией. К мощностным (импульсным) суперконденсаторам относятся ДСК. Мощностные суперконденсаторы дают возможность проводить процессы заряда и разряда за очень короткие времена (от долей секунды до минут) и получать при этом высокие мощностные характеристики от 1 до десятков кВт/кг в концентрированных водных электролитах. Измерения для электродов на основе ВДУМ в режимах работы энергетических ЭХСК обычно дают величины удельной емкости в интервале от 50 до 200 Ф/г. Была достигнута предельная емкость 320 Ф/г за счет существенного вклада псевдоемкости квазиобратимых редокс-реакций функциональных углеродных групп.

Очень широкий диапазон времен заряда-разряда суперконденсаторов виден на рис. 27, на котором приведены диаграммы Рагона для различных перезаряжаемых электрохимических устройств, которые представляют собой зоны функционирования этих устройств в координатах: удельная мощность–удельная энергия [193]. На этом рисунке представлены различные виды аккумуляторов, а также электролитические конденсаторы и ЭХСК. Из рисунка видно, что диапазон функционирования ЭХСК простирается на 7 порядков характерных времен, что намного порядков больше по сравнению с любым типом аккумуляторов.

2.4.2.1. Основы макрокинетики ДСК: влияние пористой структуры на электрохимические характеристики

Следует иметь в виду, что в большинстве обзоров по ДСК не рассматриваются вопросы макрокинетики, что, на наш взгляд, является их недостатком. Принимая во внимание, что пористый электрод ДСК является идеально поляризуемым, то основными процессами, происходящими при его работе, являются: нестационарный процесс

заряжения ДЭС, диффузионно-миграционный перенос ионов в электролите, находящемся в порах, и омические потери энергии. Из теории пористых электродов уравнение для распределения потенциала E по толщине электрода, т.е. по координате x , имеет вид [166]:

$$\kappa(\partial^2 E/\partial x^2) = Si(E), \quad (65)$$

где κ – эффективная электропроводность электролита в порах, S – УП электрода [$\text{см}^2/\text{см}^3$], $i(E)$ – зависимость локальной плотности тока i на межфазной поверхности электрод/электролит от потенциала.

Плотность тока i определяется зарядением ДЭС согласно нестационарному уравнению:

$$i = C_s \partial E/\partial \tau, \quad (66)$$

где C_s – удельная емкость ДЭС на единицу площади поверхности, τ – время. Для гальваностатического режима граничные и начальные условия имеют вид:

$$I = \kappa(\partial E/\partial x)_{x=L}; (\partial E/\partial x)_{x=0} = 0; E_{(x,\tau=0)} = E_0, \quad (67)$$

где I – плотность тока на единицу видимой поверхности электрода. Для системы (65), (66) в [187] было впервые получено аналитическое решение для гальваностатического режима и оно было сопоставлено с экспериментальными разрядными и зарядными кривыми для симметричного ДСК с электродами из активированной углеродной ткани АУТ-600 с водным электролитом 10 М КОН и с неводным электролитом 1 М LiAlF_4 + γ -бутиролактон (GBL). В итоге было получено близкое совпадение расчетных кривых с экспериментальными, что свидетельствует о корректности принятой модели для расчета и оптимизации ДСК. Как было отмечено выше, для исследования пористой структуры и гидрофильно-гидрофобных свойств пористых электродов на основе ВДУМ наиболее информативным является МЭКП [17–19], потому что в отличие от других порометрических методов МЭКП позволяет не только исследовать пористую структуру любых материалов в максимально широком диапазоне радиусов пор ~ от 1 до 3×10^5 нм, но и изучать их гидрофильно-гидрофобные свойства. При этом важно отметить, что углеродные материалы имеют как гидрофильные, так и гидрофобные поры.

2.4.2.2. Влияние на характеристики ЭХСК соотношения размеров ионов и пор

Одной из существенных особенностей ЭХСК является то, что размер ионов в высокодисперсных углеродных материалах, являющихся основой электродов, соизмерим с размерами нанопор в этих электродах. В [195–200] наблюдаемая емкость C_{obs} (Ф/г) была поделена на две части: на

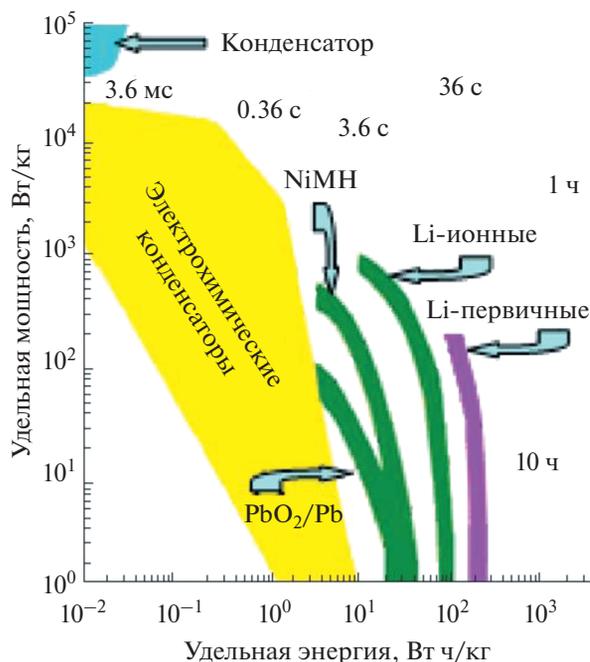


Рис. 27. Диаграммы Рагона для различных электрохимических перезаряжаемых устройств [178].

емкость за счет поверхности микропор (т.е., нанопор) S_{micro} и на емкость, определяемую поверхностью более крупных пор (в основном мезопор), которая была названа внешней поверхностью S_{ext} :

$$C_{\text{obs}} = C_{\text{ext}} \times S_{\text{ext}} + C_{\text{micro}} \times S_{\text{micro}}, \quad (68)$$

где C_{micro} и C_{ext} являются емкостями, приведенными на 1 м^2 для области микропор и более крупных пор, соответственно уравнение (68) можно переписать как:

$$\frac{C_{\text{obs}}}{S_{\text{ext}}} = C_{\text{ext}} + C_{\text{micro}} \left(\frac{S_{\text{micro}}}{S_{\text{ext}}} \right). \quad (69)$$

При этом предположена линейная зависимость между параметрами $(C_{\text{obs}}/S_{\text{ext}})$ и $(S_{\text{micro}}/S_{\text{ext}})$, оба из которых определяются экспериментально. На рис. 28 показаны соответствующие зависимости для различных АУ и широкого спектра величин $S_{\text{ВЕТ}}$, S_{micro} и S_{ext} , где $S_{\text{ВЕТ}}$ – УП, полученная методом ВЕТ. Для одних и тех же углей измерялась емкость в неводных (а) и водных (б) электролитах (1 М $\text{TEMAVB}_4/\text{PC}$ и 1 М H_2SO_4 соответственно) при двух плотностях тока 100 и 1000 mA/g . В результате было показано, что для водного электролита при токе 100 mA/g $C = 0.12S_{\text{micro}} + 0.29S_{\text{ext}}$, а при токе 1000 mA/g $C = 0.10S_{\text{micro}} + 0.28S_{\text{ext}}$, в то время как для неводного электролита при токе 100 mA/g $C = 0.05S_{\text{micro}} + 0.20S_{\text{ext}}$, а при токе 1000 mA/g $C = 0.03S_{\text{micro}} + 0.20S_{\text{ext}}$.

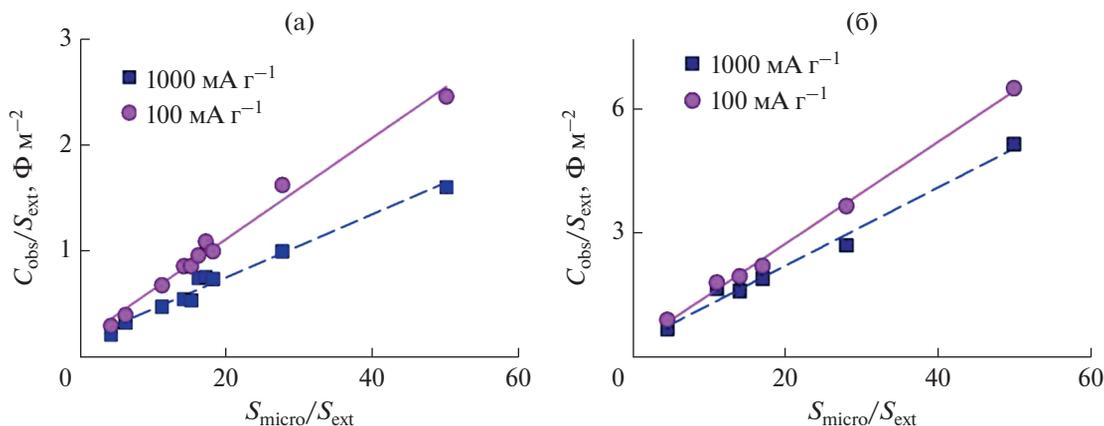


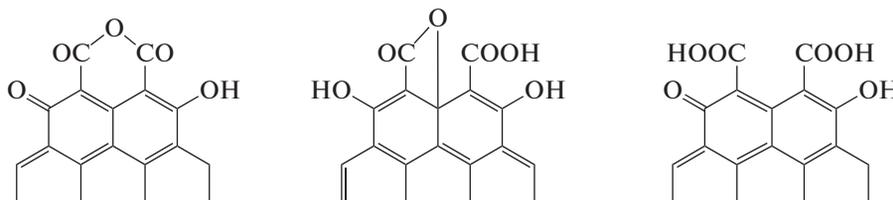
Рис. 28. Зависимости соотношения $C_{\text{obs}}/C_{\text{ext}}$ от соотношения $S_{\text{micro}}/S_{\text{ext}}$ для различных АУ для неводного (а) и водного (б) электролитов и плотностей тока 100 и 1000 мА/г [195].

Эти результаты объясняются тем, что размеры протона H^+ в водном электролите намного меньше, чем размеры катиона ТЕМА⁺ в неводном

электролите, и поэтому протонам легче адсорбироваться в микропорах (нанопорах), чем катионам ТЕМА⁺.

2.4.2.3. Влияние функциональных углеродных групп на характеристики ДСК

Известно, что в АУ содержится большое количество ФГ [201, 202], например:



Эти ФГ встроены в углеродные шестигранники АУ. Данные по исследованию химии поверхности АУ АГ-3 и СКТ-6А были получены по методу Боэма [185, 203, 204]. В результате было установлено, что на поверхности углей обеих марок преобладают основные группы. На угле СКТ-6А отсутствуют фенольные группы, а на угле АГ-3 карбоксильные и фенольные группы. Наличие ФГ в ДСК влияет на электрохимию межфазного состояния углеродной поверхности и на свойства ДЭС, такие как смачиваемость, потенциал нулевого заряда, емкость и скорость саморазряда. Многие ФГ активированных углей обладают ионообменными свойствами. Было установлено, что АУ обладают как катионообменными, так и анионообменными свойствами, но поскольку они обладают также электронной проводимостью, то они являются **электроно-ионообменниками** [22]. Угли хемосорбируют на воздухе молекулярный кислород из окружающей среды. Хемосорбция кислорода увеличивается с ростом температуры и формирует различные ФГ на угле-

родной поверхности, например $-\text{COOH}$, $=\text{CO}$, хинон-гидрохинонные и другие. Углерод-кислородные комплексы являются наиболее важными ФГ на углях [206]. Виды ФГ зависят от прекурсоров и условий подготовки углеродного материала, особенно от вида активации. Из импедансных данных была рассчитана емкость: 160 Ф/г для электродов без окисления и 220 Ф/г для электродов после окисления. Добавочный вклад в суммарную емкость обусловлен псевдоемкостью окислительно-восстановительных реакций ФГ.

Наиболее распространенными являются кислородсодержащие ФГ [207], хотя существуют азотсодержащие [208–213], серосодержащие, борсодержащие [214–216] и другие ФГ. Кислородсодержащие ФГ образуются при обычной активации, а также получаются при окислении углерода кислородом или HNO_3 и в результате электрохимического окисления. Внедрение кислорода вредно для углеродных электродов, использующихся в неводных электролитах, так как они оказывают неблагоприятное воздействие на надежность

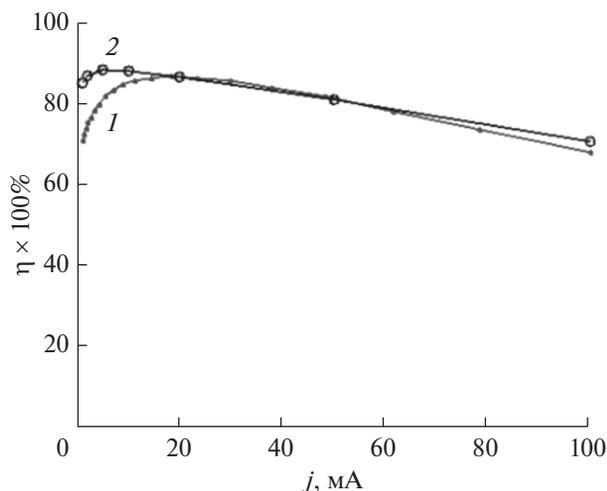


Рис. 29. Теоретическая (1) и экспериментальная (2) зависимости КПД от тока для ЭХСК на основе АУ Norit с водным электролитом 1 М LiClO₄ [217].

ЭХСК в отношении стабильности напряжения, саморазряда, токов утечки и др. И наоборот, кислородсодержащие ФГ увеличивают общую емкость в водных электролитах, например в растворах H₂SO₄, генерируя псевдоемкость.

2.4.2.4. Влияние редокс-реакций функциональных групп на КПД по энергии ЭХСК

В [217, 218] было установлено влияние редокс-реакций ФГ на КПД по энергии (это отношение энергии разряда к энергии заряда) ЭХСК. Здесь следует подчеркнуть важный факт, что КПД по энергии ЭХСК, в отличие от аккумуляторов, не лимитируется поляризацией электродных реакций, а ограничивается только омическими потерями энергии. Поэтому КПД ДСК может приближаться к 100%. На рис. 29 представлены экспериментальная и теоретическая зависимости КПД от тока для симметричного ЭХСК на основе АУ Norit с водным электролитом 1М LiClO₄ [217]. Видно, что эта зависимость имеет колоколообразный вид. Из нее следует, что величина КПД при движении в сторону больших токов сначала возрастает, затем достигает максимума КПД (около 90%), а затем снижается. Это объясняется тем, что при малых токах в суммарную емкость вносит существенный вклад псевдоемкостной (аккумуляторный) процесс, у которого КПД мал вследствие поляризации электродных реакций, а при больших токах проявляются омические потери энергии. При средних же токах существует практически только зарядение ДЭС. Поскольку зарядение ДЭС является обратимым процессом, то и КПД этого процесса максимален. Эта зависимость важна для практики применения суперконденсаторов для сглаживания пиковых нагрузок

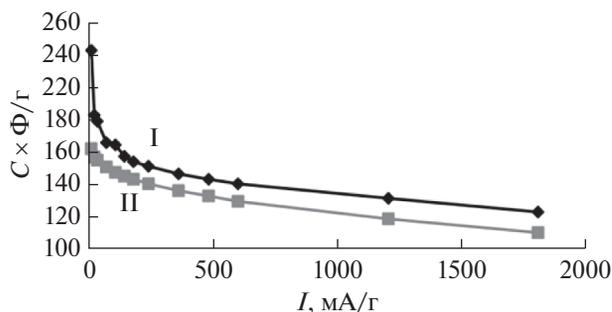


Рис. 30. Зависимости емкости АУЭ Norit заряда (I) и разряда (II) от плотности тока для ЭХСК на основе АУ Norit [217].

электрических сетей, поскольку при этом нужно работать в области максимального КПД. В [217] была разработана математическая модель, учитывающая УП, зарядение ДЭС и псевдоемкость редокс-реакций ФГ. Поскольку из рис. 29 видно, что рассчитанная таким образом зависимость КПД от тока близка к экспериментальной, то это подтверждает принятый механизм работы ЭХСК.

Рисунок 29 был построен на основании рис. 30, на котором представлены зависимости зарядной и разрядной емкости от тока. Из рис. 30 видно, что обе эти емкости возрастают с уменьшением тока. В области больших токов медленное возрастание обусловлено снижением омических потерь. При малых же токах имеет место резкое возрастание емкости до величин 170 и 240 Ф/г соответственно для разряда и заряда. Причиной этого является существенный вклад псевдоемкости редокс-реакций ФГ. Влияние редокс-реакций ФГ было также исследовано в работе [218] для ЭХСК типа КЖЕС 600/Li с катодом на основе сажи КЖЕС с УП 2500 м²/г и с неводным электролитом: 1 М раствор LiPF₆ в смеси этиленкарбонат (1/3), диэтилкарбонат (1/3), диметилкарбонат (1/3). В результате, как и в работе [217], была получена зависимость КПД по энергии от тока с максимумом, который также объясняется вкладом в емкость редокс-реакций ФГ.

2.4.2.5. Нанопористые угли, полученные разными методами

Активированные угли

АУ являются одними из наиболее распространенных электродных материалов для ЭХСК [177, 178, 190–217, 219–228]. Обычно угольные электроды в водных растворах циклируют в интервале потенциалов от 0 до 1 В о.в.э. Нижний предел потенциалов объясняется выделением водорода на металлических токоотводах, а верхний предел – окислением угля. В [224, 225] при исследовании электродов на основе АУ-тканей (АУТ)

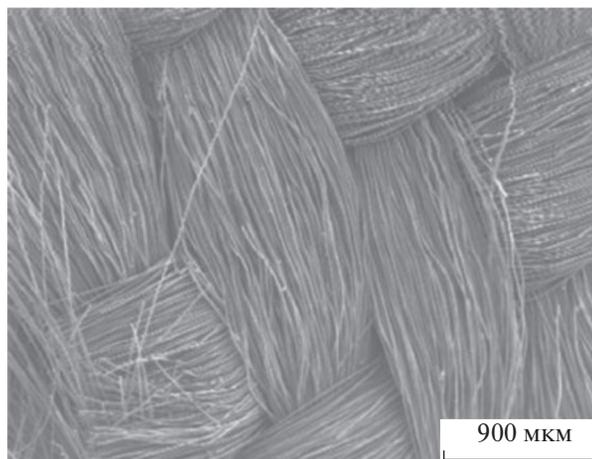


Рис. 31. СЭМ-фото для АУ-ткани СН900 [22].

СН900 и ТСА были использованы графитовые токоотводы. Это дало возможность циклировать эти электроды в максимальном диапазоне потенциалов от -1 до 1 В о.в.э. вследствие высокого перенапряжения выделения водорода на графите и угле. ЦВА-кривые, измеренные при разных скоростях развертки потенциала (w), для более наглядного представления применительно к емкостным свойствам, удобно представлять в виде циклических вольт-фарадных (ЦВФ) кривых, построенных в координатах дифференциальная емкость (C) – потенциал (E), где $C = Id\tau/dE = I/w$, I – ток, $w = dE/d\tau$, τ – время. В [224, 225] была исследована АУТ СН900, для которой на рис. 31 приведена СЭМ-микрофотография. На рис. 32 для этой ткани приведены ЦВФ-кривые, измеренных в 48.5% H_2SO_4 при разных величинах w в двух областях потенциалов: в области обратимости (от 0.25 до 0.8 В) и в области глубокого катодного заряжения (от -0.5 до 0.8 В). Из кривой 4, измеренной в области обратимости, установлено, что здесь имеет место практически только заряжение ДЭС с величиной удельной емкости 170 Ф/г. В области отрицательных потенциалов (< -0.1 В) (кривые 1–3) имеет место протекание фарадеевских процессов с очень большой псевдоемкостью.

Было установлено, что псевдоемкостной процесс обусловлен интеркаляцией водорода в углерод АУ и контролируется замедленной твердофазной диффузией водорода. Было также установлено путем использования закона Фарадея, что при глубоком катодном заряжении АУ в процессе интеркаляции водорода в углерод образуется новое соединение C_xH , а в пределе – C_6H . Методом импеданса было установлено, что сопротивление АУ-электрода возрастает со временем глубокого катодного заряжения, что объясняется изменением химического состава твердой фазы электрода в процессе заряжения: от C к C_xH , а в

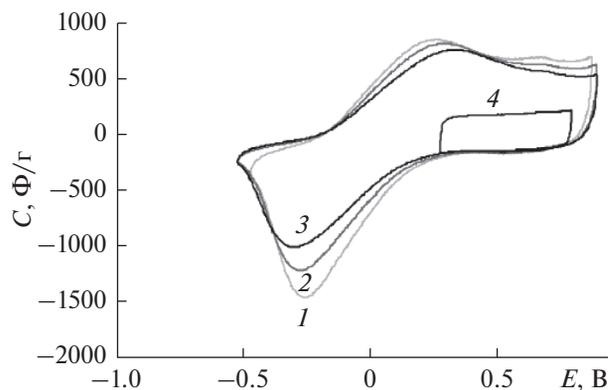


Рис. 32. ЦВФ-кривые для АУТ СН900-20. Скорости развертки потенциалов 0.5 (кривая 1), 1.0 (2) и 2.0 мВ/с (3, 4) [178].

пределе до C_6H . Максимальный заряд – 1560 Кл/г, что соответствует рекордной удельной емкости 1110 Ф/г – был получен после заряда в течение 22 ч при потенциале $E = -0.31$ В о.в.э. в 56.4% H_2SO_4 . Эта величина емкости в разы превосходит соответствующие величины, полученные в литературе для углеродных электродов. Удельный заряд, обусловленный заряжением ДЭС, для СН900 равен 240 Кл/г. Разность 1560 Кл/г – 240 Кл/г = 1320 Кл/г. Поскольку, согласно закону Фарадея, для получения соединения C_6H требуется израсходовать именно 1320 Кл/г, то это доказывает образование в пределе катодного заряжения АУ именно неизвестного ранее соединения C_6H , т.е. **гидрида углерода или карбида водорода**. В [224, 225] была создана математическая модель, описывающая процессы заряда–разряда АУ-электродов и учитывающая заряжение ДЭС, интеркаляцию водорода в углерод и его твердофазную диффузию, электродную кинетику Батлера–Фольмера, ионный перенос по толщине электрода. В этой модели были использованы такие характеристики пористой структуры АУ-электрода, как УП и пористость. Было установлено, что расчетная гальваностатическая разрядная кривая близка к экспериментальной, что говорит о корректности принятой математической модели. На основании фитинга была получена величина коэффициента твердофазной диффузии водорода в углерод АУ 10^{-14} см²/с, а также плотность тока обмена интеркаляции водорода 0.5×10^{-8} А/см². В [16] на новом типе АУ была получена очень высокая емкость 870 Ф/г (при $S_{БЭТ} = 3270$ м²/г), также обусловленная интеркаляцией водорода в углерод.

Шаблонные (templated) пористые угли

Методом шаблонов синтезируют как нанопористые, так и мезопористые угли в зависимости

от самих шаблонов и сырья [195, 229]. Этот метод заключается в пропитке мелкопористых прекурсоров органическим растворителем (например, фурфуроловым спиртом), карбонизации его в мелких порах и в растворении прекурсора. Методом карбонизации прекурсоров в наноканалах различных цеолитов были изготовлены нанопористые угли (цеолит-шаблонный углерод ЗТС), в том числе уголь с самым высоким значением $S_{\text{ВЕТ}}$ и общим объемом пор $4000 \text{ м}^2/\text{г}$ и $1.8 \text{ см}^3/\text{г}$ соответственно. Так как поры, образованные в ЗТС, создавались из цеолитных каналов, то они имели однородные по размеру и морфологии нанопоры, а также небольшую долю мезопор. Для многих ЗТС результаты показали очень хорошую скорость разряда, т.е. почти неизменную емкость даже при высокой плотности тока, в 2 А/г . Такая скорость разряда связана с трехмерно-упорядоченной системой нанопор.

Карбидные производные углерода

Из карбидов TiC , V_4C , SiC и др. изготавливаются нанопористые угли путем термообработки при температуре от 400 до 1200°C в потоке Cl_2 , который растворяет металлы и кремний [228, 230–233]. В результате $S_{\text{ВЕТ}} = 1000\text{--}2000 \text{ м}^2/\text{г}$. Пористая структура карбидных углей (КУ) зависит от карбидных исходников и температуры термообработки (ТТО). В КУ до 800°C формируются в основном нанопоры, но при нагревании выше 800°C начинают преобладать мезопоры, и поэтому $S_{\text{ВЕТ}}$ имеет максимум при 800°C . С помощью нанопористых КУ были созданы ЭХСК и изучено их поведение в различных неводных и водных электролитах, а также обсуждались эффекты влияния размеров ионов электролитов и молекул органических растворителей. Для TiC средние размеры нанопор и $S_{\text{ВЕТ}}$ изменялись от 0.7 до 1.1 нм и от 1000 до $1600 \text{ м}^2/\text{г}$. Для V_4C производные углерода дали хорошие результаты по скоростям работы в растворе КОН и 86%-ное удержание емкости при изменении w от 2 до 50 мВ/с . Анализ емкостей КУ из SiC (электролит – ионная жидкость) показал приблизительную пропорциональность среднеинтегральной удельной емкости и УП для КУ-600С и КУ-1500 С. Оценка предельной величины емкостей для глубокого катодного заряжения дала 1500 Кл/г для SiC-600С и 1250 Кл/г для TiC-600С . Они согласуются с предельной величиной емкости в 1560 Кл/г (или 1100 Ф/г), полученной ранее для АУТ СН900 (см. выше и [178]). В последние годы в качестве прекурсора для КУ стали использовать WC . В [231] испытания в $1 \text{ М H}_2\text{SO}_4$ полученных таким образом ЭХСК показали высокую удельную емкость 477 /г .

Углеродные аэрогели и ксерогели

Аэрогели – тип материалов, представляющих собой гель, в котором жидкая фаза замещена газообразной. Такие материалы обладают рекордно низкой плотностью и чрезвычайно низкой теплопроводностью. Аэрогели являются мезопористыми материалами, в которых поры занимают более 50%, как правило 90–99%, а плотность составляет от 150 до 1 мг/см^3 . Изменение условий получения углеродных аэрогелей привело к сильному влиянию на емкость ЭХСК [195, 233]. В [233] для изготовления аэрогеля бамбуковые волокна сначала растворяли в растворе NaOH/мочевина , затем гель выдерживался при -20°C в течение 12 ч с последующим погружением в регенерационную ванну с деионизированной водой. Далее гидрогель целлюлозы был заморожен в жидком азоте в течение 48 ч . В процессе карбонизации аэрогель нагревали до различных температур (700 , 800 , 900 , 1000°C). После этого аэрогель активировали водным раствором КОН. Синтезированные образцы аэрогеля имели плотность от 10 до 20 мг/см^3 , УП от 920 до $1085 \text{ м}^2/\text{г}$. Для ЭХСК с электродами из аэрогеля в 6 М КОН была получена высокая емкость 381 Ф/г . Сообщалось также о синтезе аэрогеля на основе политетрафторэтилена (70%) и оксида графена (30%). Этот аэрогель имел очень малый удельный вес 30 мг/см^3 , контактный угол смачивания наружной поверхности водой от 166° до 170° , и, следовательно, стал **супергидрофобным**, поскольку, согласно [234, 235], супергидрофобными можно считать материалы, у которых контактный угол смачивания водой равен и больше 150° . Затем были синтезированы аэрогели ПТФЭ-ВОГ состава $60 : 40$ и $50 : 50$ [236, 237].

В [238] был синтезирован композитный аэрогель на основе ВОГ и ПТФЭ с массовым соотношением $1 : 1$ с супергидрофобной наружной поверхностью, а его пористая структура была исследована МЭКП. Порометрические кривые для октана и воды пересекались в области мелких пор, что привело к тому, что УП аэрогеля в воде ($1050 \text{ м}^2/\text{г}$) намного выше, чем в октане ($750 \text{ м}^2/\text{г}$), несмотря на то, что, как известно, октан практически идеально смачивает все материалы. Это явление, названное “**супергидрофильностью**”, объясняется набуханием образца в воде в области мезопор вследствие гидратации поверхностных групп $-\text{CO}$ и $-\text{COH}$, идентифицированных ИК и рамановской спектроскопией. Таким образом, **гранулы аэрогеля супергидрофобны снаружи и супергидрофильны внутри** в области мелких пор. Следует отметить, что для аэрогеля из чистого ВОГ $S_w = 1570 \text{ м}^2/\text{г}$ и $S_o = 750 \text{ м}^2/\text{г}$ [238].

Ксерогели представляют собой гели, из которых удалена жидкая среда, так что структура оказывается сжатой, а величина пористости пони-

женной за счет сил поверхностного натяжения, действовавших в процессе удаления жидкости. Ксерогели представляют собой ансамбль соприкасающихся шаровидных частиц, размеры и плотность упаковки которых зависят от способа приготовления. Значение C_g для углеродного ксерогеля увеличивалось с 110 до 170 Ф/г при активации CO_2 . Такое изменение в C_g связано с существенным увеличением $S_{\text{нано}}$ от 530 до 1290 м²/г вместе с увеличением $S_{\text{месо}}$ от 170 до 530 м²/г.

Углеродные нанотрубки

УНТ являются перспективными в качестве электродных материалов ЭХСК [239–247]. Их отличительными чертами являются большая площадь открытой поверхности и разные пространства для хранения ионов электролита, а также их высокая электропроводность. Внешняя поверхность стенок УНТ состоит из базальной плоскости графита. Это приводит к высокой поляризации электродных реакций, большой емкости ДЭС при большом окне потенциалов. Единичные УНТ соединены друг с другом силами ван-дер-Ваальса, где только внешние трубки в пучке подвергаются воздействию электролита и расслоению пространства между трубками, которое с трудом используется для формирования ДЭС. Внутреннее пространство нанотрубок в принципе также подходит для проникновения ионов электролита, однако здесь имеются определенные ограничения: во-первых, вследствие очень малого внутреннего диаметра (1.3–1.6 нм) большинство ионов, особенно органических, не может проникнуть внутрь нанотрубок, во-вторых, из-за гидрофобности внутренней поверхности водные электролиты не смачивают это внутреннее пространство. Межслоевое пространство многостенных нанотрубок (МСУНТ) может быть доступным для интеркаляции ионов электролита, таких как Li^+ .

В ряде работ для ДСК с ОСУНТ с сернокислотным электролитом были получены высокие мощностные характеристики — более 20 кВт/кг при очень больших плотностях тока до нескольких сотен А/г. Это объясняется регулярной структурой пор, расположенных между отдельными нанотрубками и их тяжами [239]. Регулярность пористой структуры — это отсутствие извилистых и гофрированных пор, а значит, максимальная электропроводность электролита в порах. Для того, чтобы использовать внутреннюю поверхность ОСУНТ, проводилось раскрытие отверстий на концах трубок путем окисления. При оптимизации условий окисления супер-ОСУНТ были получены $S_{\text{ВЕТ}} > 2000$ м²/г, а ЭХСК, использующий ТЕАВF₄/РС, дал очень высокие величины удельной энергии (24.7 Вт ч/кг) и удельной мощности

(98.9 кВт/кг). Существенным недостатком ОСУНТ является их большая дороговизна, которая в ближайшее время не дает возможности их широкого практического применения. Двухстенные УНТ (ДСУНТ) и многостенные УНТ (МСУНТ) обладают меньшей площадью поверхности для формирования ДЭС по сравнению с ОСУНТ [195, 244, 245]. С другой стороны, было проведено много исследований по емкости МСУНТ, так как они относительно легко синтезируются и намного дешевле по сравнению с ОСУНТ [178, 195, 247].

Графены и их производные

В последнее время в качестве перспективных электродных материалов для ЭХСК стали использовать графены и их производные [178, 248–267]. Графены были открыты всего около 15 лет назад, за что их создатели получили Нобелевскую премию. И практически сразу были обнаружены замечательные свойства графенов, которые открывают широкие возможности их применения в различных отраслях техники, в том числе в химических источниках тока и в ЭХСК в частности. Единичный слой графенового листа обеспечивает удельную внешнюю поверхность 2630 м² г⁻¹, доступную для жидкого электролита, по сравнению с внешней удельной поверхностью приблизительно 1300 м² г⁻¹ для единственной ОСУНТ. Графеновые слои образуют пластинки из нескольких единичных графеновых слоев, в результате чего доступная для электролита поверхность уменьшается. Тем не менее, в последнее время были получены обнадеживающие результаты для ЭХСК с графеновыми электродами.

Восстановленный оксид графена (ВОГ) был получен по модифицированному методу Хаммерса [264]. В момент восстановления происходит расслоение материала с многократным увеличением его объема (эксфолиация). Конечный продукт представляет собой электропроводный порошок из тонких монослоев, содержащих от 1 до 10 графеновых монослоев в пластинках, которые имеют разброс по размерам от 1 до 10 мкм в латеральном направлении. Эти монослои в свою очередь группируются в агломераты, между которыми образуются поры с широким (в 4–5 порядков) спектром размеров: нанопоры, мезопоры и макропоры [265]. Графеновые электроды отличаются высокой обратимостью зарядно-разрядных процессов. Это наглядно видно из рис. 33, на котором приведены зависимости удельной емкости от удельного тока и от числа гальваностатических циклов заряда/разряда для двух разных электродов с УП 450 и 520 м² г⁻¹, изготовленных на основе ВОГ. Электрохимические измерения проводились в 30 вес. % КОН. Как видим, при изменении на порядок удельного тока емкость почти не из-

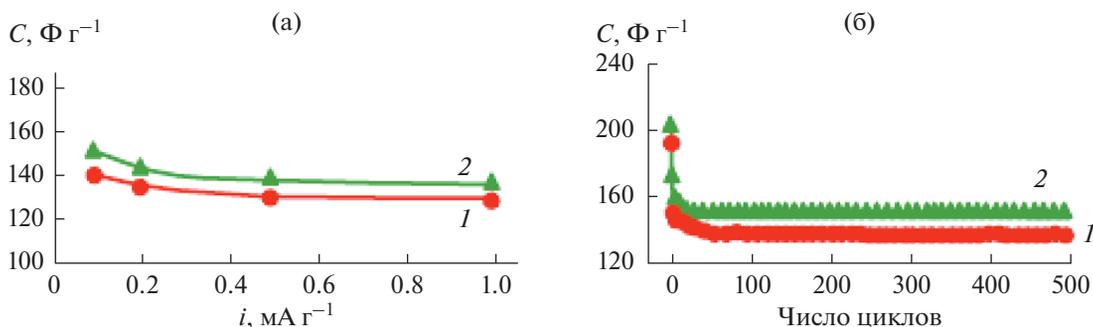


Рис. 33. Зависимости удельной емкости от удельного тока (а) и зависимости удельной емкости в 30 вес. % КОН от числа гальваностатических циклов заряда/разряда (б) при удельном токе 0.1 A g^{-1} для двух электродов на основе ВОГ с величинами УП 450 (1) и 520 (2) $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ [195].

менилась. Также видно, что в течение 500 циклов емкость практически оставалась постоянной.

В [261] было показано, что оксид графена обладает протонной проводимостью, а в [265] на этом основании был изготовлен ЭХСК, состоящий из сепаратора из оксида графена и двух электродов на основе ВОГ.

2.4.2.6. Измерение разными методами удельной поверхности углеродных наноматериалов

Поскольку емкость ДЭС пропорциональна величине площади удельной поверхности, то встает вопрос о корректности измерения этой величины для разных углеродных наноматериалов (УНМ), используемых в электродах ЭХСК. В работе [241] были проведены измерения УП тремя разными порометрическими методами для следующих УНМ: одностенных УНТ, многостенных УНТ и восстановленного оксида графена. Были использованы следующие порометрические методы: БЭТ, МЭКП и метод измерения емкости ДЭС (МИЕДЭС).

Емкостные измерения проводились в растворе 32% КОН + 6% LiОН.

В табл. 3 приведены результаты этих измерений.

Из этой таблицы видно, что для всех трех исследованных УНМ было показано что, во-первых, МЭКП и емкостной метод дают близкие величины УП, и во-вторых, что эти величины в 2.8–5.2 раза больше соответствующих величин, полученных методом БЭТ. По мнению авторов работы [241], сильно заниженные величины УП, полученные методом БЭТ, объясняются тем, что углеродные нанотрубки и графеновые листы, как известно, прилипают друг к другу, образуя агрегаты, тяжи или стопки, а молекулы азота при низкой температуре около -200°C (условия измерений БЭТ) не проникают между отдельными трубками и графеновыми слоями. С другой стороны, хорошо смачивающие углеродные материалы (особенно при комнатной температуре) мо-

лекулы октана, применявшегося в МЭКП, благодаря расклинивающему давлению в процессе измерений внедряются между отдельными УНТ и графеновыми слоями и тем самым существенно увеличивают межфазную поверхность. Электролит при комнатной температуре также, как октан, обладает расклинивающим давлением (вследствие наличия в УНМ существенной доли гидрофильной поверхности) и обеспечивает величины УП, близкие к полученным МЭКП. Таким образом, МЭКП и МИЕДЭС позволяют оценивать величины УП, реализуемые для рабочих условий электрохимических экспериментов.

2.4.2.7. Пористая структура углеродных электродов и ее влияние на характеристики ЭХСК

Пористая структура углеродных электродов очень разнообразна и вследствие этого разнообразно ее влияние на характеристики ЭХСК. В ряде работ [268–279] авторы считают перспективным **иерархический тип пористой структуры** электродов ЭХСК. Под этим понимается структура, состоящая из мелких агломератов, которые в свою очередь входят в состав более крупных агломератов, и так в несколько структурных “этажей”. В результате структуры такого типа имеют очень широкий спектр размеров пор от нанометров до \sim макрометров в диапазоне примерно 5 порядков [19, 178]. Наноразмерные поры находятся внутри самого мелкого (первого) “этажа” этой иерархической структуры и на него чаще всего

Таблица 3. Результаты измерений УП [241]

Углеродный материал	$S_{\text{БЭТ}}$, $\text{m}^2/\text{г}$	$S_{\text{МЭКП}}$, $\text{m}^2/\text{г}$	$S_{\text{ДЭС}}$, $\text{m}^2/\text{г}$
ОСУНТ	200	550	552
МСУНТ	67	325	350
ВОГ	600	2000–2400	2130

приходится максимальная доля УП. Более крупные поры, расположенные между агломератами, играют роль транспортных, поскольку они обеспечивают быстрый транспорт ионов к нанопорам и мезопорам при достаточно больших токах. Оптимизационный смысл иерархической структуры понятен, если учесть, что емкость ДЭС пропорциональна удельной поверхности (УП), что было прямо установлено, например, в [22].

В работе [268] было сделано заключение, что емкость электродов ЭХСК на основе углерода десятилетиями оставалась на среднем уровне между 100 и 200 Ф/г. Однако, после создания нового семейства углеродных материалов, имеющих иерархическую пористую структуру, емкость была увеличена до новых значений, превышающих 300 Ф/г, что активизировало дальнейшие исследования углеродных материалов для ЭХСК.

В работе [269] было сообщено, что полые углеродные сферы (ПУС) привлекли большое внимание благодаря своей уникальной структуре, но они обладают неудовлетворительной транспортной способностью из-за отсутствия мезопор. В [269] была предложена новая стратегия изготовления ПУС с макро-мезо-нанопористой **иерархической структурой** пор без травления и щелочной активации. Было показано, что ПУС могут обеспечить достаточно высокую плотность энергии 6.2 Вт ч/кг при плотности мощности 25 Вт/кг, а также плотность энергии 3.6 Вт ч/кг при высокой плотности мощности 2.2 кВт/кг.

В работе [270] описан способ создания иерархической структуры АУ путем активации CO_2 мезопористых углеродных материалов. По сравнению с первичными мезопористыми углеродными материалами образцы, подвергнутые обработке CO_2 , продемонстрировали значительное улучшение текстурных свойств. Электрохимические измерения в электролите 6 М КОН показали, что активация CO_2 обеспечила величину удельной емкости 223 Ф/г и объемной емкости 54 Ф/см³ при скорости сканирования 2 мВ/с и 73% сохраняемый коэффициент при 50 мВ/с. Хорошие емкостные характеристики электродов объяснялись иерархической структурой пор, высокой УП (2749 м²/г), большим объемом пор (2.09 см³/г), а также хорошо сбалансированной нанопористостью и мезопористостью.

В работе [271] описан способ синтеза пористого углеродного материала для ЭХСК с иерархической структурой путем пиролиза $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{-Na}_2\text{O}_8/\text{KOH}$ и кожуры грецкого ореха вместе с травлением раствором HCl . Такая уникальная стратегия двойного порообразования открыла закрытые поры и расширила диапазон распределения пор для углеродного материала с 0.55–1.76 нм до 0.59–2.53 нм. Таким способом была достигнута удельная емкость 557.9 Ф/г (при 1 А/г) и

291.0 Ф/г (при 30 А/г), плотность мощности 5679.62 Вт/кг и плотность энергии 12.44 Вт ч/кг.

В работе [272] был описан многообещающий углеродный материал для ЭХСК в виде графена с иерархической структурой пор. В качестве электрода в ЭХСК удельная емкость на площадь истинной поверхности достигала 20.7 мкФ/см² благодаря высокой эффективности использования поверхности, которая намного выше, чем у традиционного АУ (6.0 мкФ/см²) и пористого графена (6.5 мкФ/см²). Пектин как функциональный биополимер был успешно использован в [271] для получения легированной 3D углеродной архитектуры с иерархическими порами. Простой и новый шаблон *in situ* в сочетании с методом активации КОН использовался для получения пористого углеродного материала с применением ацетата кальция в качестве источника шаблона и мочевины в качестве легирующей добавки. Высокая УП по БЭТ 2928 м²/г и подходящее соотношение нанопор/мезопор способствовало повышению удельной емкости и производительности. Были получены следующие характеристики: удельная емкость 338 Ф/г при 1 А/г, плотность энергии 22.4 Вт ч/кг при 880 Вт/кг в 1 М Na_2SO_4 .

В ряде работ [280–292] из характеристик пористой структуры, влияющих на электрохимические характеристики углеродных электродов, основное внимание уделялось величине УП. В работе [280] сообщается о создании серии АУ с различной морфологией пористой структуры и содержания кислорода из глюкозы с помощью гидротермального синтеза с последующей одностадийной (H_2O –пар или КОН) или двухстадийной (H_2O –пар–КОН и КОН– H_2O –пар) активацией. Наибольшая УП по БЭТ была более 3400 м²/г, а соответствующий объем мезопор составил 1.21 см³/г. Измерены следующие оптимальные величины удельной емкости симметричных ЭХСК, полученные из этих АУ в различных водных электролитах: 421 Ф/г при 0.5 А/г и 304 Ф/г при 10 А/г.

В [279] была предложена эффективная стратегия получения легированных азотом пористых графитизированных углеродных нанослоев, заключающаяся в использовании в качестве прекурсора вспененного крахмала, его каталитической графитизации и последующей активации КОН. Оптимальный образец продемонстрировал однородную листовидную морфологию с толщиной ≈ 80 нм, высокой УП по БЭТ 2129.8 м²/г и большим объемом пор 0.97 см³/г. Действуя в качестве электрода ЭХСК в электролите 6 М КОН, он обладал высокой удельной емкостью 337.6 Ф/г при 0.5 А/г. Кроме того, была собрана двухэлектродная симметричная ячейка в 1 М $\text{TEABF}_4/\text{ацетонитрил}$, которая продемонстрировала высокую

плотность энергии 27.5 Вт/ч кг, а также очень высокую циклическую стабильность с сохранением 87.6% после 5000 циклов.

В работе [287] был синтезирован АУ, совместного легированный азотом и бором (ВКАС). Изготовленные образцы были охарактеризованы методами XRD, SEM, Raman, XPS и БЭТ для получения характеристик их структуры, морфологии, УП и элементного состава. Полученный ВКАС имел УП 1129.6 м²/г и был применен в качестве электродного материала для ДСК. Он показал высокую удельную емкость 316 Ф/г при 0.2 А/г в электролите 6 М КОН и высокую циклическую стабильность с сохранением 94.08% емкости после 10000 циклов при 10 А/г.

В ряде работ были созданы электроды с высокой УП и с иерархической структурой. Например, в [289] были изготовлены высокопористые углеродные материалы на основе графена с иерархическими поровыми структурами, в которых мезопоры интегрированы в макропористые каркасы. Макропоры были введены путем сборки полых сфер на основе графена, а мезопоры были получены в результате химической активации гидроксидом калия. Уникальные трехмерные структуры пор в полученных материалах имели высокие величины УП по БЭТ до 3290 м²/г и обеспечивали краткий путь диффузии ионов к внутренним поверхностям частиц электрода. В результате была получена высокая для неводного электролита удельная емкость 174 Ф/г в ацетонитриле. Плотность энергии ЭХСК также высокая 74 Вт ч/кг.

В ряде публикаций были описаны способы изготовления электродов из смешанных углеродных нанотрубок с различными проводящими пористыми структурами [289, 290]. Например, в [289] путем смешивания малодисперсных агрегатных структур одного типа УНТ были получены пленки УНТ, состоящие из взаимно переплетающихся сетчатых структур, которые обеспечивали требуемую как мезо-, так и макропористость (общий объем пор 1.10–3.81 см³/г) и электропроводность (6–358 См/см). Во многих работах было оптимизировано соотношение между объемными долями нанопор, мезопор и макропор [293–302]. Интересно, что при этом в [294] для АУ была получена очень высокая величина УП по БЭТ 4279 м²/г.

2.4.3. Псевдоконденсаторы на основе электропроводящих полимеров

2.4.3.1. Введение

Как было отмечено во Введении обзора, к псевдоконденсаторам относятся ЭХСК с электродами на основе следующих соединений: на основе неорганических соединений (оксиды, суль-

Таблица 4. Величины удельной электропроводности для ряда ЭПП, применяющихся в ПсК

Полимер	Электропроводность, См/см
Полианилин	0.1–5
Полипиррол	10–50
Полиэтилендиокситиофен	300–500
Политиофен	300–400

фиды) переходных металлов, на основе электропроводящих полимеров (ЭПП) и редокс-электроды на основе органических мономеров. Поскольку с практической и теоретической точек зрения наибольший интерес представляют ЭПП, то в настоящем обзоре мы кратко рассмотрим именно их.

2.4.3.2. Электроды на основе электропроводящих полимеров

Одним из важных достижений электрохимии последних 25–30 лет была разработка ЭПП. Электронная проводимость ЭПП осуществляется при его допировании противоионами вследствие образования делокализованных π -электронов или дырок и переноса их под воздействием электрического поля по системе полисопряженных двойных связей, которыми обладают ЭПП. К ЭПП относятся: полиацетилен (РАс), полианилин (РАни), поли(п-фенилен) (РPh), политиофен (РТ), полипиррол (РPy), полипорфин (РР) и их производные. Поскольку во многих ЭПП могут протекать квазиобратимые электрохимические зарядно-разрядные процессы, то они часто используются в ЭХСК [177, 178, 301–314]. На рис. 34 приведены структурные формулы для некоторых ЭПП, применяемых в ПсК [302].

ЭПП типа полипорфинов недавно были разработаны М.А. Воротынцевым с сотр. [311]. В табл. 4 приведены величины удельной электропроводности для ряда ЭПП.

Величины электронной проводимости всех ЭПП, приведенные в табл. 3, значительно выше, чем ионная проводимость для большинства обычных электролитов, особенно неводных. В табл. 5 приведены характеристики для ЭПП, применяющихся в ЭХСК [301].

Согласно диаграмме Рагона, область для ЭХСК с ЭПП занимает промежуточное положение между ДСК и литий-ионными аккумуляторами. Она расположена выше по величине удельной энергии по сравнению с ДСК и ниже по сравнению с ЛИА; однако ЭХСК с ЭПП имеют более высокие величины удельной мощности по сравнению с ЛИА. ЭПП являются привлекательными для применения в ЭХСК, так как они обладают

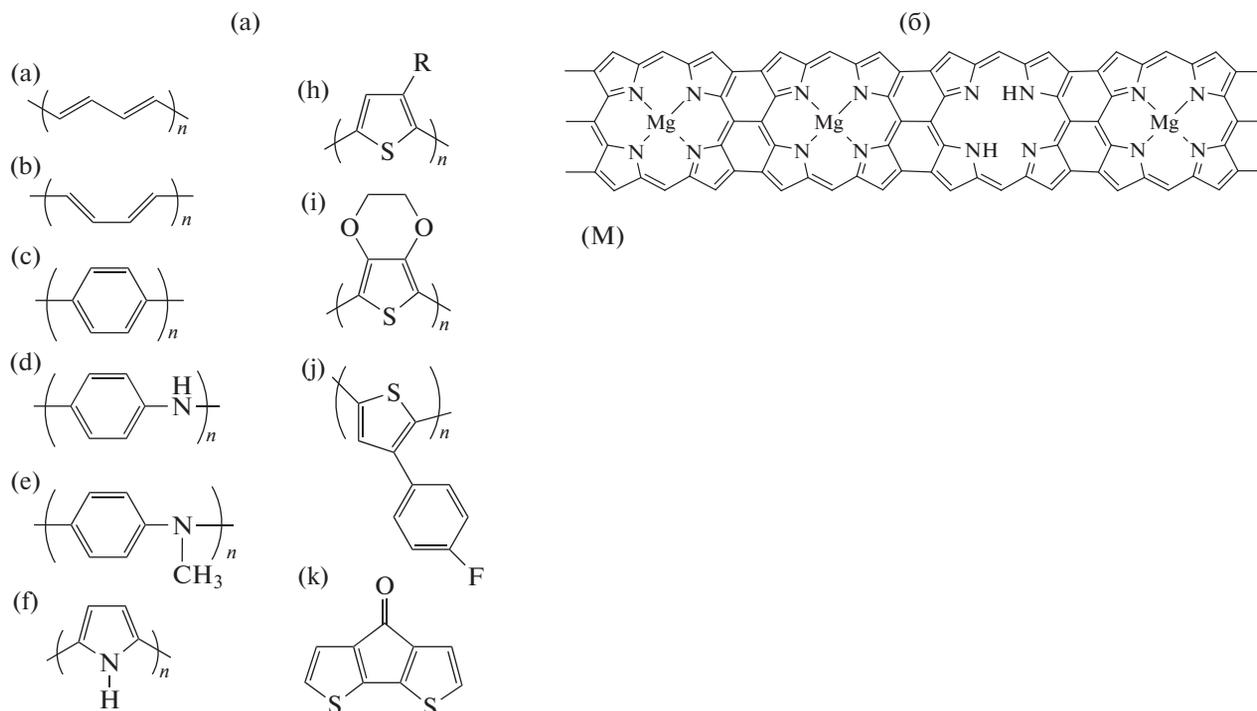
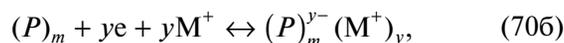
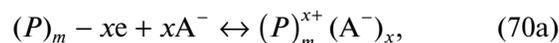


Рис. 34. а – Структурные формулы для ЭПП: (а) транс-полиацетилен, (б) цис-полиацетилен, (с) поли(п-фенилен), (d) полианилин (PANI), (e) поли(н-метилен) (PNMA), (f) полипиррол (PPy), (h) политиофен (PTh), (i) поли(3,4-этилендиокситиофен) (PEDOT), (j) поли(3-(4-фторфенил)тиофен) (PFPT), (k) поли(циклопента [2,1-б;3,4-дителиофен-4-один]) (PcDT). б – (M) Mg-полипорфин.

высокой плотностью заряда и низкой стоимостью по сравнению с относительно дорогими оксидами металлов. Полианилин (ПАНИ) может показать плотность заряда 140 мА ч/г, которая совсем не намного ниже, чем для дорогих оксидов металлов, таких как LiCoO_2 , но намного выше, чем для углеродных ДСК, для которых часто получают менее 15 мАч/г. Использование ряда ЭПП в качестве электродов ПсК основано на высокой степени обратимости редокс-реакций их электрохимического допирования–дедопирования.

Этот процесс может быть представлен следующими реакциями:



где $(P)_m$ – ЭПП с системой сопряженных двойных связей, m – степень полимеризации, A^- – анионы, M^+ – катионы. Здесь слева направо идут реакции допирования, а в обратном направлении – реакции дедопирования. Реакция (70a) яв-

Таблица 5. Характеристики для ЭПП, применяющихся в ПсК: молекулярная масса (M_w), допантный уровень, диапазон потенциалов, теоретическая удельная емкость, измеренная удельная емкость

ЭПП	M_w , г/ моль	Допантный уровень*	Диапазон потенциалов, В	Теоретическая удельная емкость, Ф/г	Измеренная удельная емкость, Ф/г
Полианилин	93	0.5	0.7	750	240
Полипиррол	67	0.33	0.8	620	530
Политиофен	84	0.33	0.8	485	–
Полиэтилендиокситиофен	142	0.33	1.2	210	92

* Допантный уровень – это количество однозарядных допантов (противоионов), приходящееся на один мономер.

ляется реакцией окислительного *p*-допирования, а реакция (70б) – реакцией восстановительного *n*-допирования. Большинство ЭПП могут быть только *p*-допированы. Однако некоторые ЭПП могут быть обратимо как *p*-допированы, так и *n*-допированы. К ним относятся полиацетилен, политиофен и их производные. Высокой обратимостью обладают процессы *n*- и *p*-допирования политиофена и некоторых его производных. Поэтому эти ЭПП являются очень перспективными для применения в ПсК.

2.4.3.3. Влияние пористой структуры на электрохимические характеристики ЭПП

Пористая структура ЭПП (конкретно для полианилина) схематически представлена на рис. 35 [27]. Механизм зарядно-разрядного процесса заключается в следующем. Противоионы по диффузионно-миграционному механизму из жидкого раствора электролита в порах диффундируют к межфазной поверхности ЭПП/электролит, затем противоионы вступают в электрохимическую реакцию по уравнению (46а) или (46б), затем эти ионы интеркалируют снаружи этой частицы внутрь или в обратном направлении в зависимости от того, участвуют ли они в процессе заряда или разряда по механизму твердофазной диффузии. Таким образом, рассматриваемый процесс является процессом с дважды распределенными параметрами – по толщине электрода (координата *X*) и по радиусу волокна ЭПП (текущая координата *ρ*).

Макрокинетика электрохимических реакций с интеркаляцией рассматривалась для реакций в пористых электродах – абсорбентах водорода [26], литий-ионных аккумуляторах [30] (раздел 2.1.1. настоящего обзора) и при глубоком заряде АУ-электродов ЭХСК [224, 225] (раздел 2.4.2.2). Во всех математических моделях для различных электродных реакций с интеркаляцией использовались следующие основные уравнения:

Второй закон Фика для нестационарной диффузии противоионов в фазе ЭПП:

$$(\partial C/\partial \tau)/D = \partial^2 C/\partial \rho^2 + (\partial C/\partial \rho)/\rho, \quad (71)$$

где *C* – концентрация противоионов в фазе полимера, *τ* – время.

Уравнение для распределения потенциала по толщине пористого электрода:

$$Si(E, x) = 2\tau \partial [k(E \partial E/\partial x)]/\partial x, \quad (72)$$

где *E* – потенциал, *S* – площадь удельной поверхности (УП), *i* – локальная плотность тока, $i = i_r + i_p$, *i_r* – плотность тока электрохимической реакции, *i_l* – плотность тока заряжения ДЭС.

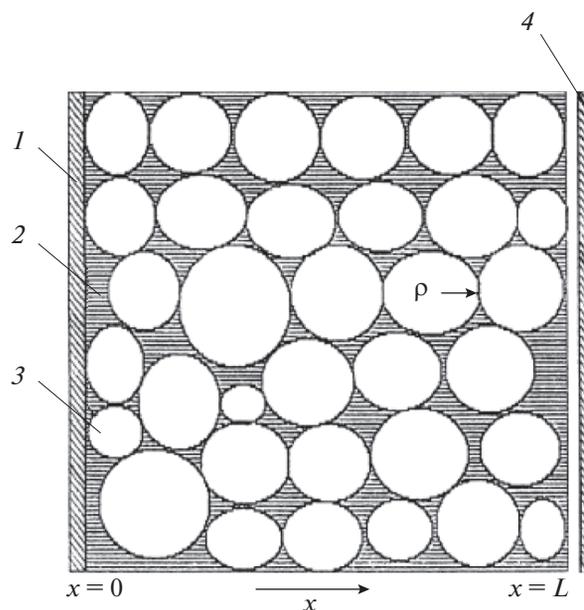


Рис. 35. Схематическое изображение электрода на основе ЭПП: 1 – токоотвод, 2 – электролит в порах, 3 – волокна ЭПП, 4 – противоз электрод [27].

Уравнение для заряжения–разряжения ДЭС:

$$i_l = C_S (\partial E/\partial \tau), \quad (73)$$

где *C_S* – удельная емкость на единицу межфазной поверхности,

$$C = C_S S, \quad (74)$$

C – результирующая емкость.

Уравнение (20) Батлера–Фольмера по теории замедленного разряда для плотности тока *i_r* приведено в разделе 2.4.2.2 настоящего обзора.

Соотношение между радиусом волокна ЭПП (*R₀*), объемной пористостью электрода (*v*) и УП (*S*):

$$S = 2(1 - v)/R_0. \quad (75)$$

Как видим, величина УП, входящая в уравнения (72), (74) и (75), существенным образом влияет на зарядные и разрядные кривые электрода на основе ЭПП,

На рис. 36 для полианилинового электрода PANBF₄ в электролите 1 М LiBF₄ в гама-бутиралактоне (GBL) при *I* = 2 мА/см² приведено сравнение экспериментальной разрядной гальваностатической кривой с соответствующей теоретической кривой; причем последняя была рассчитана путем численного решения системы уравнений (20), (71)–(75) с соответствующими начальным и граничным условиями [27].

Величины *S* = 400 м²/г, *v* = 0.65 и *R₀* = 1.8 нм были получены МЭКП.

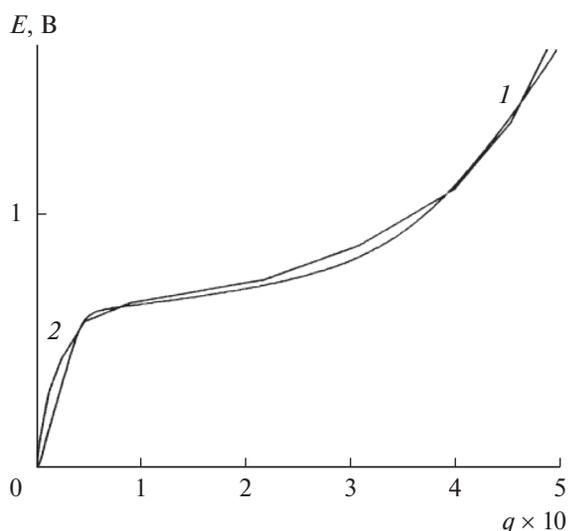


Рис. 36. Сопоставление расчетной (1) и экспериментальной (2) разрядных кривых для PANBF₄ в электролите: 1 М Li BF₄ в гамма-бутиралактоне при $I = 2$ мА/см² [27].

Из рис. 36 видно, что расчетная кривая близка к соответствующей экспериментальной кривой, что говорит о корректности развитой в [27] математической модели и о правильности принятого механизма данного процесса.

Эта модель также успешно была применена для других ЭПП [312–314].

2.4.4. Основные выводы

Для всех типов ЭХСК – ДСК, ПсК и ГК – увеличение УП электродов приводит к повышению электрохимических характеристик. Этому результату также способствует иерархический характер пористой структуры.

2.5. Электродиализаторы

2.5.1. Введение

Электродиализ (ЭД) – это процесс, который удаляет из водных растворов ионные компоненты через ионообменные мембраны (ИОМ) под действием движущей силы электрического поля. Раствор для разделения помещают в сосуд, разделенный перегородками из полупроницаемых ИОМ. Используются два вида мембран: одни задерживают катионы (анионообменные мембраны: АОМ), другие – анионы (катионообменные мембраны: КОМ). Эти мембраны расположены поочередно и разделяют общий объем на множество полостей. Через ванну с раствором пропускают постоянный электрический ток, который приводит ионы растворенных солей в движение. Противоположно заряженные ионы движутся в противоположные стороны, но из-за того, что

ванна заполнена препятствующими движению ионов мембранами, ионы задерживаются на ближайшей мембране, соответственно их заряду, и остаются в полости между двумя мембранами. Результатом такого “просеивания” ионов является изменение концентрации раствора между соседними парами мембран – между одной парой происходит ее повышение, между соседними к этой паре – снижение.

Процесс электродиализа реализуется в электродиализаторе. **Электродиализатор (ЭД)** представляет собой аппарат секционной, рамной конструкции, с набором последовательно установленных АОМ и КОМ. Мембраны установлены последовательным чередованием; по противоположным сторонам пакета мембран находятся электроды разной полярности – анод, катод. ИОМ изолированы полимерными прокладками и по периметру установлены полимерные рамки, образуя ячейки (камеры). Кассета ионообменных мембран разделена последовательно чередующимися плоскими камерами обессоливания, концентрирования и заполнена электролитом. Пакет элементов аппарата по краям ограничен металлическими плитами и сжат резьбовыми шпильками. Постоянный электрический ток подается на электроды анода и катода.

ИОМ содержат заряженные фиксированные группы, прикрепленные к полимерному каркасу. В КОМ такие группы заряжены отрицательно, например сульфогруппы (SO_3^-), а в АОМ фиксированные группы заряжены положительно, например $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$. Одной из основных характеристик ИОМ является их селективность, которая численно выражается в числе переноса противоположно заряженных с противоположным знаком по отношению к заряду ФГ. Для КОМ – это число переноса катионов, а для АОМ – число переноса анионов. Абсолютная селективность имеет место когда число переноса противоположно ионов = 1.

В разделе настоящего обзора 2.3.2. была рассмотрена пористая структура ИОМ, применяющихся в топливных элементах и в электродиализаторах, а именно гомогенных, гетерогенных и композитных ИОМ.

2.5.2. Влияние пористой структуры ионообменных мембран на их селективность

Согласно литературным данным [315–320], набухший ионит можно рассматривать как пористое тело, на стенках которого расположены положительно или отрицательно заряженные фиксированные ионогенные группы (ФГ). Поскольку заряженные полимерные цепи на стенках пор контактируют с электролитом, то отсюда вытекает существование двойного электрического слоя (ДЭС) у внутренней поверхности

этих пор. В работе [320] были сделаны оценки ряда электрохимических и сорбционных характеристик ионитов, исходя из теории ДЭС. В данной работе за основу расчетов строения ДЭС в ИОМ была взята величина поверхностной плотности заряда q , которая легко может быть получена из двух экспериментальных величин – полной обменной емкости Q , выраженной, например, в единицах г-экв./см³ ионита, и удельной поверхности (пор) (УП) S (см²/см³):

$$q = FQ/S, \quad (76)$$

где F – число Фарадея.

Из схематического рис. 37а–37в следует, что доля тока, переносимого коионами (это ионы знака, противоположного противоионам), должна уменьшаться при уменьшении радиуса поры r . В случае $r = \text{const}$ и $q = \text{const}$ при уменьшении концентрации c доля тока, переносимого коионами, должна также уменьшаться (рис. 37г, 37д).

Для количественного учета влияния диффузного ДЭС и пористой структуры ионита на его электрохимические и сорбционные характеристики в [320] была использована теория Гуи–Чапмена [321]. Кроме известных условий применимости этой теории, здесь следует иметь в виду также условие (см. рис. 37а): $\delta \ll r$, где δ – характерная толщина ДЭС, r – радиус (или половина ширины) поры. В случае несоблюдения этого условия (рис. 37б, 37в) можно воспользоваться модифицированной теорией Гуи–Чапмена, применяемой для тонких капилляров при расчете электрокинетических характеристик, учитывающего перекрытие двойных электрических слоев у противоположных стенок пор [322].

Согласно теории Гуи–Чапмена, потенциал ϕ_0 межфазной поверхности раздела для 1-1 зарядного электролита равен

$$\phi_0 = \text{barcsh} \frac{q}{2A\sqrt{c}} = b \ln \left(\frac{q}{2A\sqrt{c}} + \sqrt{1 + \frac{q^2}{4cA^2}} \right), \quad (77)$$

где $A = \sqrt{DRT/2\pi}$, $b = RT/F$, D – диэлектрическая проницаемость, T – температура, R – универсальная газовая постоянная. Учитывая зависимость δ от ϕ_0 [320]:

$$\delta = (a_1/\sqrt{c}) \text{sech}(\phi_0/b), \quad (78)$$

где $a_1 = \sqrt{DRT/8\pi F^2}$, а также (78) получим

$$\delta = 2a_1 A / \sqrt{q^2 + 4cA^2}. \quad (79)$$

Величина δ имеет важное значение для процессов переноса ионов в ионите. Например, в случае $\delta > r$ число переноса противоионов должно быть близко к 1 (рис. 37в).

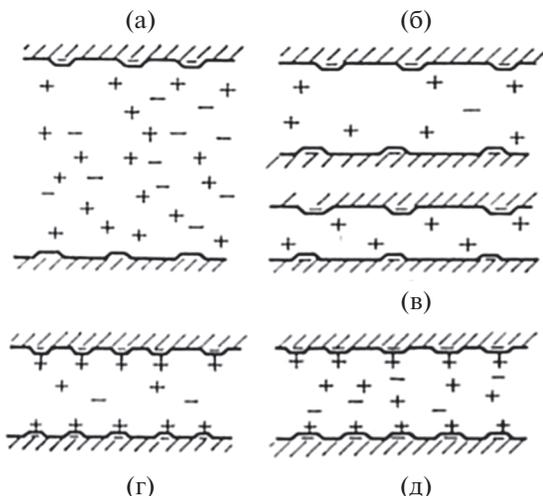


Рис. 37. Схематическое изображение распределения ионов в порах набухшего ионита при наличии диффузного ДЭС (а, б, г, д) и при его отсутствии (в) [320].

Из выражений (77) и (79) следует, что с увеличением q значение ϕ_0 увеличивается, а δ уменьшается, с ростом же c обе эти величины уменьшаются. В области малых концентраций значение δ выходит на плато, соответствующее максимальной величине $\delta = \delta_{\text{max}}$. Из выражения (79) видно, что

$$\delta_{\text{max}} = 2a_1 A/q = DRT/2\pi Fq \quad (80)$$

при $q/2A\sqrt{c} \gg 1$. Для водных растворов при 25°C $2a_1 A = 3.6 \times 10^{-13}$ Кл/см.

В [320] на основании теории Гуи–Чапмена получены следующие выражения для величин избыточного заряда катионов и анионов в ДЭС (по отношению к заряду соответствующих ионов во внешнем равновесном растворе):

$$q^+ = A\sqrt{c} \left[\frac{q}{2A\sqrt{c}} + \sqrt{1 + \left(\frac{q}{2A\sqrt{c}} \right)^2} - 1 \right], \quad (81a)$$

$$q^- = A\sqrt{c} \left[-\frac{q}{2A\sqrt{c}} + \sqrt{1 + \left(\frac{q}{2A\sqrt{c}} \right)^2} - 1 \right]. \quad (81б)$$

Связь между величинами q^+ и q^- и соответствующими величинами избыточной концентрации ионов в ДЭС ($c_{\text{ДЭС}}^+$, $c_{\text{ДЭС}}^-$) может быть выражена следующим образом:

$$c_{\text{ДЭС}}^+ = \frac{q^+ S_v}{v_0}, \quad c_{\text{ДЭС}}^- = \frac{q^- S_v}{F v_0} = \frac{|q^-| k}{Fr^*}, \quad (82)$$

где $r^* \equiv \bar{r}$ – средний радиус пор, k – фактор формы пор [323], v_0 – объемная пористость ионита.

Величины средних концентраций ионов в порах ионита равны

$$c^{+*} = c + c_{\text{ДЭС}}^+, \quad c^{-*} = c - c_{\text{ДЭС}}^-. \quad (83)$$

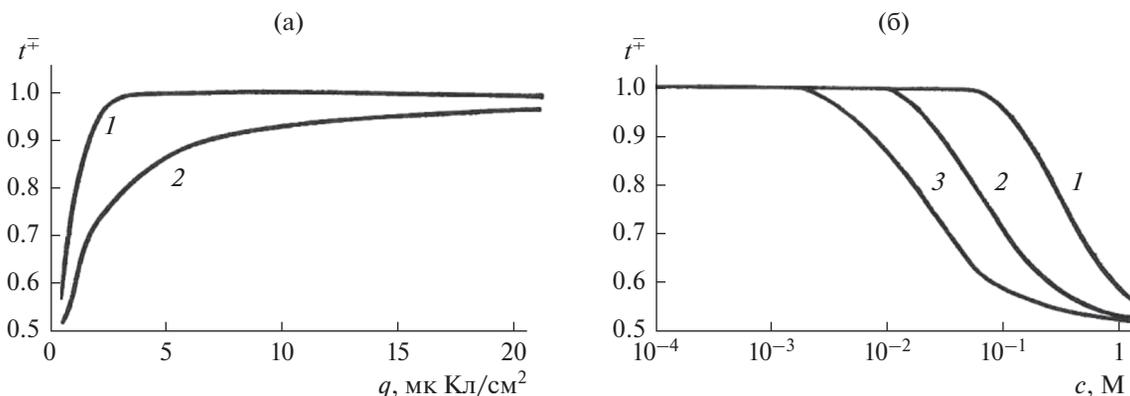


Рис. 38. (а) Зависимости t^{\mp} от q при $c = 10^{-2}$ М, $t^+ = 0.5$ для $\bar{r} = 10$ (1), 30 нм (2). (б) Зависимости t^{\mp} от c при $q = 4$ мкКл/см², $t^+ = 0.5$ для $\bar{r} = 3$ (1), 10 (2) и 30 нм (3) [320].

Как видим, средние концентрации ионов в ИОМ зависят от пористой структуры ионита, т.е. от среднего радиуса пор и от объемной пористости. Чем ближе r^* к δ , тем при прочих постоянных условиях меньше концентрация коионов в порах ионита (см. рис. 37а–37в). Этот фактор, а точнее само существование внутренней поверхности раздела фаз в ионите, у которой локализуется ДЭС, не учитывается известной теорией Доннана [324]. В связи с этим следует отметить, что в ряде работ [316, 318, 324] были отмечены существенные расхождения между экспериментальными и рассчитанными по уравнению Доннана зависимостями c^+ и c^- от c . Зная для ИОМ величины q^+ , q^- или c^+ , c^- , в [320] были получены выражения для коэффициентов электропроводности k^* и чисел переноса ионов t^{+*} , t^{-*} , основанные на учете существования ДЭС внутри ИОМ. Для t^{+*} , t^{-*} были получены следующие выражения:

$$t_0^+ = \frac{(1 + \gamma)u_+}{(1 + \gamma)u_+ + \gamma_-} \quad t^{-*} \equiv \bar{t}^- - t^{+*}, \quad (84)$$

где

$$\gamma = \frac{Fc r^{+*}}{kq} + \frac{q^-}{q}, \quad (85)$$

t^+ , t^- — числа переноса в свободном растворе. Отсюда видно, что при $\gamma \ll 1$ $t^{+*} = 1$, а при $\gamma \gg 1$ $t^{+*} = t^+$.

На рис. 38а и 38б представлены полученные указанным образом зависимости числа переноса противоионов в ИОМ от q и c для 1-1 зарядного электролита с $t^+ = 0.5$ (например, для КСЛ) и для различных величин r^* . Расчет проведен для поркового сечения ($k = 2$ [323]).

Как видим, с увеличением q и c происходит соответственно возрастание и уменьшение \bar{t}^+ , что согласуется с экспериментальными данными

[317]. Из рисунков также видно, что \bar{t} возрастает с уменьшением среднего радиуса пор мембраны.

Для детального экспериментального изучения влияния пористой структуры и гидрофильно-гидрофобных свойств ИОМ на их селективность в работе [100] в качестве объекта исследований были взяты композитные ИОМ типа “Поликон”, разработанные в Энгельском технологическом университете. Эти мембраны получают методом поликонденсационного наполнения волокнистых полимерных материалов [325–327]. Исследованные мембраны Поликон 0, Поликон 1 и Поликон 2 отличаются величинами давления пресования P и временем его выдержки при их изготовлении, которые составляли соответственно: атмосферное давление и продолжительность отверждения 24 ч, 10 МПа и 15 мин, и 12 МПа и 15 мин. Доля волокнистого наполнителя в материалах составляет 10%.

На рис. 39а–39в приведены измеренные МЭКП с использованием октана (1) и воды (2) интегральные кривые распределения объема пор по радиусам (порометрические кривые) соответственно для мембран Поликон 0, Поликон 1 и Поликон 2. Из этих рисунков следует довольно сложная картина структуры данных композитных мембран. Как видим, между структурой мембраны Поликон 0, с одной стороны, и мембранами Поликон 1 и Поликон 2, с другой стороны, имеет место существенное различие. Оно заключается прежде всего в значительно большем объеме нано- ($r < 1$ нм) и мезо- ($1 \text{ нм} < r < 100 \text{ нм}$) пор на порометрических кривых, измеренных водой.

Вода, с одной стороны, генерирует поры внутри стичек ионообменной смолы (в литературе по ИОМ это называют “гель”), т.е. вызывает их набухание, а с другой стороны, смачивает только гидрофильные поры в структуре синтетических волокон, причем в общем случае величина угла смачивания водой стенок этих пор зависит от их

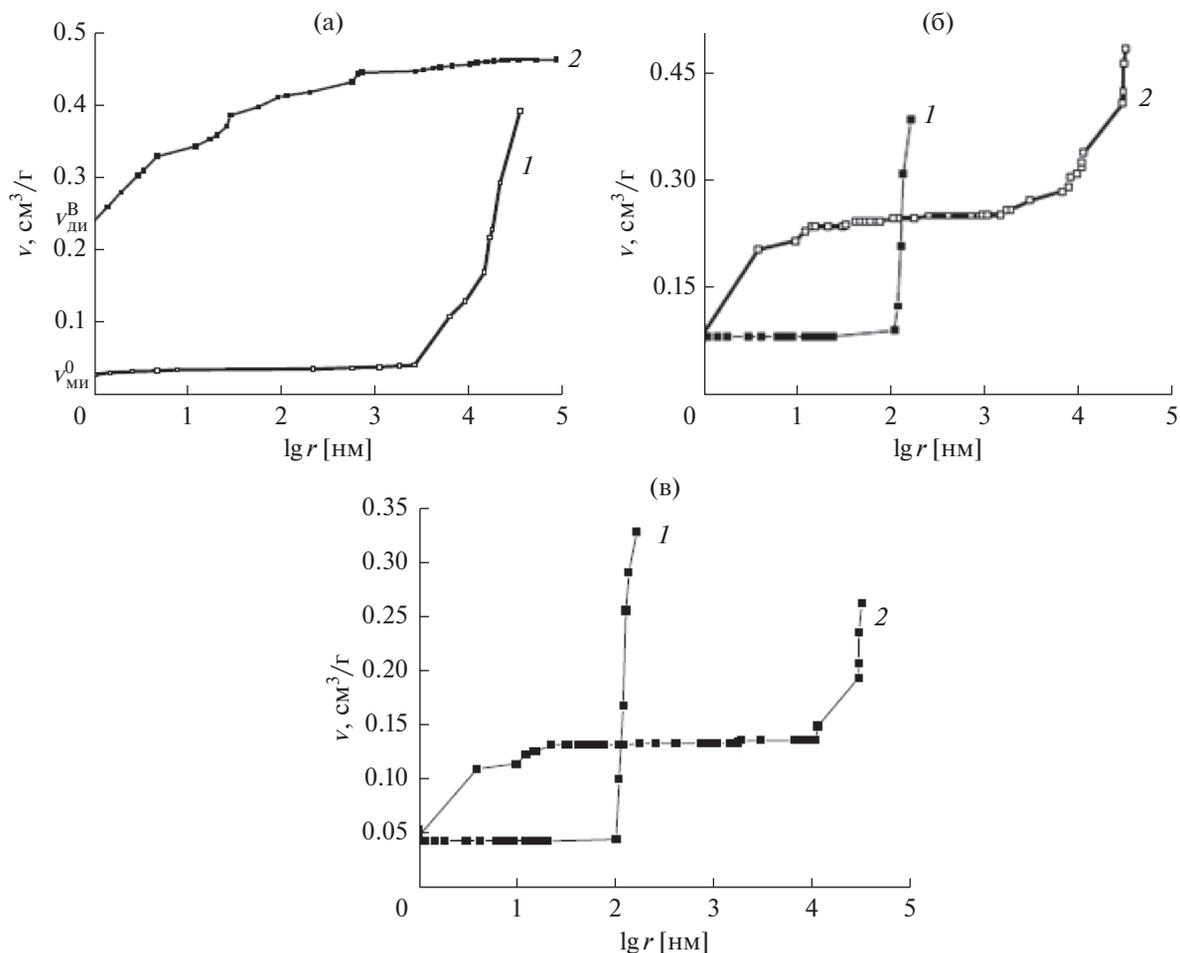


Рис. 39. (а) Интегральные порометрические кривые для мембраны Поликон 0, измеренные октаном (1) и водой (2) [100]. (б) Интегральные порометрические кривые для мембраны Поликон 1, измеренные октаном (1) и водой (2) [100]. (в) Интегральные порометрические кривые для мембраны Поликон 2, измеренные октаном (1) и водой (2) [100].

радиуса [18, 19]. Из рис. 39а–39в следует, что объем порового пространства данных мембран подразделяется на следующие составляющие: объем нанопор, измеренный октаном ($v_{\text{на}}^{\text{о}}$); полный объем пор, измеренный октаном ($v^{\text{о}}$), объемы нано-, мезо- и макро-пор, измеренные водой, и соответственно равные $v_{\text{на}}^{\text{в}}$, $v_{\text{ме}}^{\text{в}}$ и $v_{\text{ма}}^{\text{в}}$; полный объем пор, измеренный водой: $v^{\text{в}}$. Как видим, для мембран Поликон 1 и Поликон 2 величины объемов нанопор, измеренные по октану и воде ($v_{\text{на}}^{\text{о}}$ и $v_{\text{на}}^{\text{в}}$), практически равны между собой. Это означает, что эти гидрофильные нанопоры расположены в волокнистой структуре полиакрилонитрила (ПАН). Мезопоры с радиусами в интервале от 1 до 30 нм, объемы которых в значительном количестве присутствуют на водных порометрических кривых, измеряются только водой и не измеряются октаном. Эти гидрофильные (“гелевые”) поры с удельным объемом $v_{\text{гель}} = v_{\text{ме}}^{\text{в}}$ образуются внутри

частиц ионообменного геля в результате процесса гидратации противо- и ко-ионов. Из рис. 39а видно, что для мембраны Поликон 0 величина $v_{\text{на}}^{\text{в}}$ существенно больше величины $v_{\text{на}}^{\text{о}}$. Последняя величина равна удельному объему нанопор в фазе волокон ПАН, а $v_{\text{на}}^{\text{в}}$ – сумма объемов нанопор в фазе геля и в фазе волокон ПАН. Разность этих величин равна объему нанопор в фазе геля ($v_{\text{гель}}^{\text{в}}$). Гелевые поры в мембране Поликон 0 состоят из нанопор и мезопор. Последние имеют величины радиусов \sim от 1 до 100 нм. Суммарный объем гелевых пор равен: $v_{\text{гель}} = v^{\text{в}} - v_{\text{на}}^{\text{о}}$. Из водных порометрических кривых для Поликон 1 и Поликон 2 видно, что на них имеет место плато в очень широком диапазоне эффективных радиусов пор $r^* \sim$ от 10 до 3000 нм. Из октановых порометрических кривых следует, что на них имеется плато в диапазоне радиусов пор $r \sim$ от 1 до 100 нм, после чего

Таблица 6. Характеристики пористой структуры и гидрофильно-гидрофобных свойств мембран типа Поликон

Мембрана	P , мПа	v^B , см ³ /г	v^O , см ³ /г	$v_{на}^O$, см ³ /г	$v_{на}^B$, см ³ /г	$v_{гель}$, см ³ /г	$v_{фи}$, см ³ /г	$v_{фифо}$, см ³ /г	$\Delta v \equiv v^B - v^O$, см ³ /г	$v_{фо}$, см ³ /г	$v_{наб}$, см ³ /г
Поликон 0	0	0.467	0.395	0.043	0.246	0.37	0.467	0	0.07	0	0.07
Поликон 1	10	0.490	0.39	0.085	0.085	0.165	0.25	0.24	0.10	0	0.10
Поликон 2	12	0.260	0.33	0.045	0.045	0.085	0.13	0.13	-0.07	0.07	0

Таблица 7. Основные структурные и электрохимические характеристики мембран Поликон

Мембрана	$v_{на}^B/v^B$	$v_{гель}/v^B$	$v_{фи}/v^B$	$v_{фифо}/v^B$	$S_{на}$, м ² /г	$S_{ме}$, м ² /г	S , м ² /г	$S_{гель}$, м ² /г	Q , мг-экв./г	$t_{пр}$	L , нм
Поликон 0	0.53	0.79	1	0	420	60	480	480	2.8	0.98	0.51
Поликон 1	0.17	0.34	0.51	0.49	122	135	257	135	2.6	~0.5	0.28
Поликон 2	0.17	0.33	0.50	0.50	66	69	135	69	2.6	~0.5	0.21

следует ступенька с резким подъемом до величины объема пор v .

Объем гидрофильно-гидрофобных пор равен: $v_{фифо} = v^B - v_{фи}$, где v^B – максимальный объем пор, заполняемых водой, равный суммарному объему гидрофильных пор. Интересно, что для всех исследованных мембран величины удельного объема “водных” и “октановых” пор не равны друг другу. В случае, когда $v^B > v^O$, имеет место процесс набухания мембран (Поликон 0 и 1 в воде). Удельный объем набухания равен: $\Delta v_{наб} \equiv v^B - v^O$. В случае, когда $v^O > v^B$ (Поликон 2), это означает наличие гидрофобных пор с $\theta = 90^\circ$. Удельный объем гидрофобных пор равен: $\Delta v_{фо} = v^O - v^B$. Это относительно крупные мезо- макропоры. Таким образом, в мембране Поликон 2 структура волокон содержит гидрофильные нанопоры, гидрофобно-гидрофильные мезопоры и гидрофобные мезо- и макропоры. В мембране Поликон 1 структура волокон содержит гидрофильные нанопоры и гидрофобно-гидрофильные мезопоры. В мембране же Поликон 0 отсутствуют как гидрофильно-гидрофобные, так и чисто гидрофобные поры. Это, вероятно, объясняется заполнением всех этих пор, присутствующих в сухой мембране, массой геля при пропитке водой. Следует отметить, что ранее в других ионообменных мембранах гидрофобные поры не были обнаружены [18, 19, 97–99, 326–328].

В табл. 6 и 7 приведены основные характеристики структурных и гидрофильно-гидрофобных свойств исследованных мембран: P , v^B , v^O , $v_{на}^O$, $v_{на}^B$, $v_{гель}$, $v_{фи}$, $v_{фифо}$, $\Delta v \equiv v^B - v^O$, $v_{фо}$, $\Delta v_{наб}$, $(v_{на}^B/v^B)$, $(v_{гель}/v^B)$, $(v_{фи}/v^B)$, $(v_{фифо}/v^B)$, $S_{на}$, $S_{ме}$, S , $S_{гель}$, где $S_{на}$, $S_{ме}$, $S_{гель}$, S – величины удельной поверхности соответственно: нанопор, мезопор, гелевых пор и полной удельной поверхности. С увеличением

давления прессования (P) при изготовлении мембран “Поликон” имеет место уменьшение следующих величин: $v_{гель}$, $v_{фи}$, $v_{на}^B$, $S_{гель}$, S . В табл. 7, кроме структурных параметров, приведены также величины обменной емкости Q . Как видим, эти величины для исследованных мембран практически одинаковы, что не удивительно, поскольку весовые доли ионита во всех этих мембранах одинаковы (90%). Следовательно, практически ко всем ионогенным группам имеется доступ воды. Таким образом, изменяя технологические параметры изготовления мембран “Поликон”, можно в сильной степени изменять пористую структуру, а значит, и различные функциональные характеристики мембран. В табл. 7 также приведены рассчитанные по выражению (86) величины среднего расстояния между фиксированными группами L (вдоль межфазной внутриволокнистой поверхности мембран).

Согласно [320], величина L рассчитывалась по формуле:

$$L = \sqrt{\frac{S}{QN_A}}, \quad (86)$$

где Q – обменная емкость мембраны, N_A – число Авогадро. Применительно к композитным мембранам в формулу (86) следует подставлять величину $S_{гель}^*$, относящуюся только к фазе ионообменной смолы, т.е. фазе геля, а не всей мембраны.

Поэтому $S_{гель}^* = \beta S_{гель}$, где $S_{гель}$ – удельная поверхность в фазе геля, отнесенная к массе всей композитной мембраны, β – доля массы ионообменной смолы по отношению к массе всей мембраны. Согласно вышеизложенному, для мембран Поликон – $\beta = 0.9$.

Как видим, величины L существенно отличаются друга от друга и соответственно равны 0.51;

0.28 и 0.20 нм для мембран Поликон 0, Поликон 1 и Поликон 2. Эти различия при практически одинаковых величинах обменной емкости объясняются тем, что расстояния между соседними фиксированными группами в общем случае определяются не только расстояниями между соседними группами в одной и той же полимерной цепи, но и между соседними группами соседних полимерных цепей. Учитывая, что среднее расстояние между атомами углерода в полимерной цепи – это длина связи С–С, равное ~0.15 нм, то можно считать, что в мембране Поликон 0 полимерные цепи находятся относительно далеко друг от друга по сравнению с длиной этой связи, в то время как в мембранах Поликон 1 и Поликон 2 эти расстояния сравнимы между собой вследствие тесного соседства различных ионизированных полимерных цепей. Таким образом, величина L существенно зависит от технологических параметров изготовления мембран.

Рассмотрим теперь вопрос о влиянии пористой структуры на ионную селективность ионообменных мембран, а конкретно на числа переноса противоионов ($t_{пр}$), специфически не сорбируемых мембранами. В табл. 7, кроме структурных параметров, приведены также числа переноса противоионов Na^+ для данных мембран в 0.1 М растворе NaCl. Как видим, из исследованных мембран высокой селективностью обладает лишь мембрана Поликон 0. Это можно объяснить следующим образом. В работе [320], используя модель заряженной поры и теории ДЭС, было показано, что селективность возрастает с уменьшением размера пор. Практически идеальной селективностью обладают нанопоры ($r \leq 1$ нм), в которых происходит перекрытие двойных электрических слоев, расположенных у противоположных стенок пор. Коионы не могут проникнуть в эти поры вследствие сильного действия электростатического поля. Мелкие мезопоры также обладают очень высокой селективностью, но в более разбавленных растворах. Поскольку УП обратно пропорциональна среднему размеру пор, то чем выше УП мембраны, тем выше ее селективность. Согласно данным МЭКП, для всех исследованных мембран существенный вклад в УП вносят поры с $r < \sim 4$ нм, т.е. поры в фазе геля, обладающие ионной селективностью. Если же имеется существенный объем гидрофильных негелевых, т.е. неселективных пор, то они служат для коионов параллельным чисто диффузионным каналом, что приводит к снижению интегральных чисел переноса противоионов в мембране. Следовательно, чем выше соотношение $v_{гель}/v^B$, тем выше селективность, т.е. величина $t_{пр}$. Это подтверждается данными табл. 7. В исследованных мембранах Поликон негелевыми, т.е. неселективными, порами являются гидрофильные нанопоры и гидро-

Таблица 8. Влияние доли объема гелевых пор в мембранах МК-40 и МФ4-СК на числа переноса противоионов Na^+ в растворах NaCl различных концентраций

Мембрана	$v_{гель}/v^B$	$t_{пр}$ ($C = 0.1$ М)	$t_{пр}$ ($C = 0.5$ М)	$t_{пр}$ ($C = 1$ М)
МК-40	0.8	0.98	0.94	0.88
МФ4-СК	~1	1	0.98	0.94

фильно-гидрофобные макропоры в фазе волокон ПАН. Оба этого типа пор служат параллельными каналами для диффузии раствора, приводящими к снижению $t_{пр}$. Поскольку для Поликон 0 величина соотношения $v_{гель}/v^B$ достаточно велика (~0.8), то очень велика и величина $t_{пр} = 0.98$. Для мембран же Поликон 1 и Поликон 2, у которых величины данных соотношений равны лишь 0.34 и 0.33, то и величины $t_{пр} \sim 0.5$, т.е. селективность отсутствует.

Следовательно, если ИОМ содержит только фазу геля, то ее ионная селективность максимальна. Это относится к идеально гомогенным мембранам. Гетерогенные же ИОМ, имеющие также фазу межгелевых пор, обладают меньшей селективностью в не очень разбавленных растворах. Это подтверждается данными, приведенными в табл. 8 для гетерогенной ИОМ МК-40 и для гомогенной ИОМ МФ-СК [98, 100]. В этой таблице отражено влияние доли объема гелевых пор в мембранах МК-40 и МФ4-СК на числа переноса противоионов Na^+ в растворах NaCl различной концентрации. Для МК-40 и МФ4-СК величины $v_{гель}/v^B$ соответственно равны 0.8 и 1. Как видим, при всех концентрациях NaCl величины $t_{пр}$ для МФ4-СК больше, чем для МК-40, причем с увеличением концентрации разность между ними возрастает.

2.5.2. Основные выводы

Повышению селективности электродиализа способствует применение ионообменных мембран (ИОМ) с как можно более мелкими порами.

2.6. Устройства

для емкостной деионизации (опреснения) воды

2.6.1. Введение

Во многих странах мира люди ощущают острую нехватку чистой воды для питья, бытовых нужд, для применения в сельском хозяйстве (для полива) и в промышленности. До последнего времени применялись следующие методы опреснения морской и солоноватой воды: дистилляция, электродеионизация, ионный обмен, химическое опреснение, замораживание, обратный осмос,

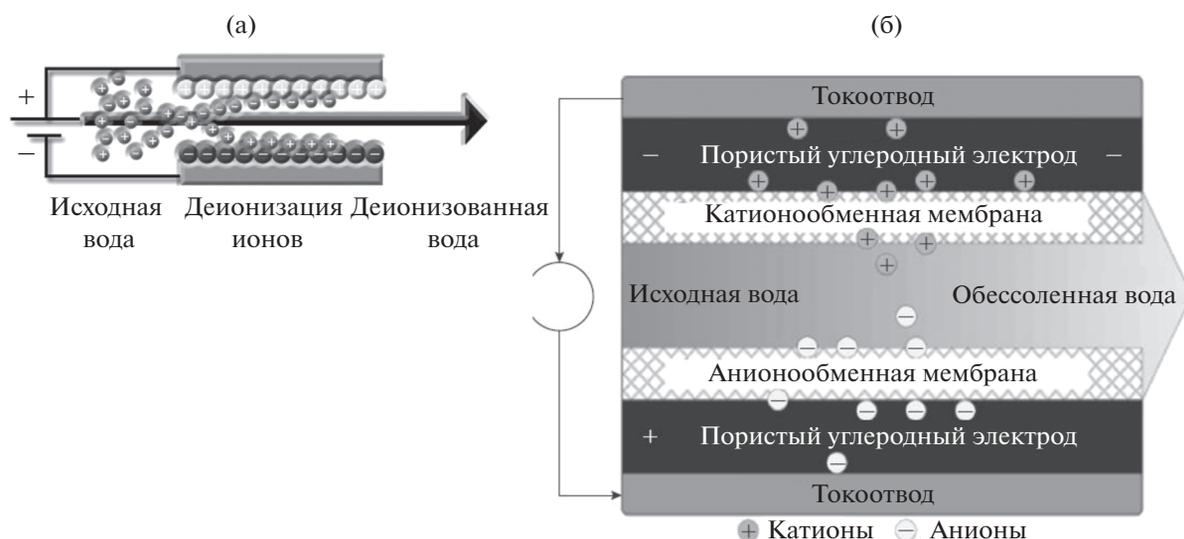


Рис. 40. (а) Схематическое изображение ЕДВ [330]. (б) Схематическое изображение установки МЕДВ [8].

электродиализ [329]. В последнее время в развитых странах стал интенсивно разрабатываться и совершенствоваться метод емкостной деионизации воды (ЕДВ). Это эффективный метод обессоливания солоноватой и морской воды [330–352]. В установке ЕДВ поток опресняемой воды прокачивается между двумя углеродными пористыми электродами с высокой площадью удельной поверхности 300–2500 м²/г, между которыми задается разность потенциалов >1.2 В (рис. 40а).

Ионы электростатически адсорбируются на внутренней поверхности электрода противоположного знака. Положительный электрод адсорбирует анионы, а отрицательный электрод адсорбирует катионы, и происходит зарядение двойного электрического слоя, аналогично тому, как это имеет место в двойнослойных конденсаторах (ДСК) (см. раздел 2.4), причем в ЕДВ и ДСК используются одни и те же пористые углеродные электроды на основе активированного угля (АУ), углеродных нанотрубок, графенов, саж, карбидных углей (КУ), аэрогелей, ксерогелей и др. Деионизация продолжается до тех пор, пока поверхность электродов становится насыщенной ионами, и должна быть регенерирована. Регенерация осуществляется размыканием электрической цепи или переполюсовкой, в результате чего происходит десорбция ионов из электродов и из установки ЕДВ и образуется поток раствора с более высокой концентрацией. Опреснительная установка (ОУ), состоящая, как минимум, из двух электрохимических ячеек, в целом работает непрерывно, при том, что каждая из ячеек часть времени работает как деионизирующая, а другая в этот же период времени – как концентрационная. В результате получают два продукта: деионизованная вода и концентрат, который в

принципе может быть использован. Установки для ЕДВ только начинают применяться в высокоразвитых странах для деионизации солоноватой воды, воды для бытовых нужд и для опреснения морской воды. В практических целях в деионизирующую ячейку подается около 80% опресняемого раствора, а остальная часть подается в ячейку для концентрирования раствора. Основным преимуществом ЕДВ является самый низкий расход энергии, составляющий примерно треть часть от метода обратного осмоса, который в настоящее время в основном применяется в промышленности [343–352].

В [349] показано, что затрачиваемая для ЕДВ энергия удаления соли приближается к термодинамическому минимуму для опреснения таких концентрированных растворов, как морская вода. У ЕДВ есть следующие существенные преимущества перед другими опреснительными методами: 1) низкие эксплуатационные расходы, которые приблизительно в три раза ниже по сравнению с обратным осмосом; 2) большая длительность циклируемости электродов; 3) ЕДВ может работать при разных уровнях концентраций исходных растворов; 4) практическое отсутствие забивки пор осадком; 5) высокая наукоемкость ЕДВ, на основе которой можно прогнозировать существенный рост эффективности этого метода в ближайшее время. Основным недостатком ЕДВ является необходимость создания новых конструкций для установок ЕДВ высокой производительности. Однако этот недостаток является временным.

Одной из основных причин низких энергозатрат в ЕДВ является то, что в стадии концентрирования, т.е. регенерации, энергия возвращается в установку для ЕДВ и поэтому происходит ча-

стичная компенсация затрат на деионизацию. Поэтому результирующая энергия деионизации $W_{\text{ЕДВ}}$ равна разности

$$W_{\text{ЕДВ}} = W_{\text{деион}} - W_{\text{конц}}, \quad (87)$$

где $W_{\text{деион}}$ — энергия, затраченная на стадии деионизации, а $W_{\text{конц}}$ — энергия возврата в установку на стадии при концентрировании. Именно энергия $W_{\text{ЕДВ}}$ должна учитываться при работе установки, так как имеет место выигрыш за счет энергии на стадии концентрирования. В стадии деионизации имеет место зарядение двойно-слойного конденсатора (ДСК), а в стадии концентрирования происходит разрядение ДСК.

Зарядно-разрядные процессы в электрохимической ячейке для ЕДВ могут осуществляться в одном из двух режимов: в потенциостатическом режиме при постоянном напряжении или в гальваностатическом режиме при постоянном токе. Очень большое значение метода ЕДВ для опреснения было показано в принципиальной статье большого количества признанных авторитетов в этой области [353].

2.6.2. Различные модификации ЕДВ

Метод мембранной емкостной деионизации (МЕДВ) (рис. 40б) является одной из наиболее эффективных модификаций ЕДВ [353–374]. В МЕДВ анионообменная мембрана контактирует с положительно заряженным электродом, а катионообменная мембрана контактирует с отрицательно заряженным электродом. Между этими мембранами расположен пористый сепаратор (или спейсер), в порах которого содержится прокачиваемый водный раствор. АОМ предотвращает транспорт катионов к аноду, в то время как КОМ предотвращает транспорт анионов к катоду. При этом получается более полное разделение катионов и анионов в ячейке МЕДВ. В ряде работ по МЕДВ используется только одна ионообменная мембрана — КОМ или АОМ [362, 369].

Однако нужно иметь в виду, что в случае использования в классических безмембранных установках ЕДВ угольных электродов с высокой УП, имеет место достаточно хорошее разделение противоположно заряженных ионов. С другой стороны, ионообменные мембраны в установках МЕДВ повышают гидродинамическое сопротивление, что приводит к увеличению расхода энергии. Поэтому в каждом конкретном случае нужно учитывать положительное и отрицательное влияние обоих выше перечисленных факторов.

В установках ЕДВ имеется серьезная проблема на этапе регенерации. Это имеет место, когда электрод насыщается противоположно заряженными ионами, в это время этап очистки останав-



Рис. 41. Схематическое изображение изменения во времени напряжения на стадии заряда и на стадии разряда [373].

ливается и начинается регенерация путем переполюсовки. При этом электрод изменяет свою полярность и будет десорбировать адсорбированные ионы, и в то же время притягивать и адсорбировать противоположно заряженные ионы. Это означает, что десорбция и адсорбция ионов будут происходить одновременно на этом этапе. При этом имеет место неполная регенерация электродов, приводящая к истощению его адсорбционной способности, накоплению остаточных ионов, которая блокирует путь других ионов во время следующего этапа очистки. Для преодоления данной проблемы и был разработан метод МЕДВ [375].

Как написано выше, наименьшие энергозатраты ЕДВ по сравнению с другими опреснительными методами в основном обусловлены тем, что на стадии разряда энергия возвращается в установку и тем самым частично компенсирует энергозатраты на стадии заряда. Этот же механизм энергозатрат относится и к МЕДВ (см. рис. 41) [373]. На этом рисунке дано изображение изменения во времени напряжения на стадиях заряда и разряда для гальваностатического режима работы МЕДВ. Результирующая энергия пропорциональна разности площадей под кривыми заряда и разряда.

В работе [361] электроды для МЕДВ изготавливали путем нанесения ионообменников на поверхность углеродного электрода. Распыляли бромметилированный поли(2,6-диметил-1,4-фениленоксид)(ВРРО) на АУ-ткань с последующим

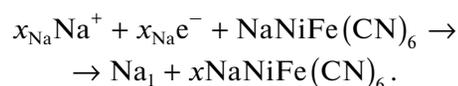
сульфированием и аминированием с образованием катионообменного и анионообменного слоев соответственно. Преимущества разработанных углеродных электродов были продемонстрированы для удаления соли с использованием раствора 100 мг/л NaCl.

В работе [376] сравнивались энергозатраты для лабораторной установки МЕДВ и для установок обратного осмоса и было показано, что для концентрации NaCl менее 2.5 г/л энергозатраты для МЕДВ существенно меньше, чем для обратного осмоса. Однако при высоких концентрациях, наоборот, энергозатраты для МЕДВ больше, чем для обратного осмоса. В [364] был разработан новый способ извлечения аммония из сточных вод ионообменной смолой, заключающийся в сочетании этого извлечения с предварительной обработкой МЕДВ. Эти сточные воды содержали ионы (K^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+}). В результате применения комбинации двух указанных методов было удалено из сточных вод более 65% аммония. В [356] были созданы нитрат-селективные композитные углеродные электроды (NSCCE) для избирательного удаления нитратных ионов из раствора, содержащего смесь анионов. NSCCE был создан путем наружного покрытия углеродного электрода анионообменной смолой ВНР55. Дело в том, что ВНР55 является селективным ионообменником для нитрат-ионов. Адсорбция нитратных ионов была 19 ммоль/м², что в 2.3 раза больше, чем адсорбция в МЕДВ. Математическое моделирование имеет важное значение для разработки и оптимизации процессов в МЕДВ [355, 361, 367, 368]. В этих работах учитывались электрохимические характеристики и пористая структура углеродных электродов и ионообменных мембран.

Как указано выше, эффективность ЕДВ зависит от емкости ДЭС пористых электродов. В работах [377–383] было показано, что адсорбция ионов может быть усилена химическим присоединением фиксированных заряженных групп к пористым электродам за счет псевдоемкости их фарадеевских реакций (ФаЕДВ). Дальнейшее повышение степени деионизации и уменьшение энергозатрат может быть достигнуто путем функционализации поверхности электродов редокс-полимерами, в которых заряд на электродах может генерироваться посредством фарадеевских реакций. В работе [377] была разработана математическая модель, позволяющая установить вклад редокс-реакций в ФаЕДВ в процесс емкости деионизации воды. Эта модель учитывает влияние потенциала нулевого заряда и функции распределения пор по размерам. Было установлено, что эффективность деионизации в ячейках ФаЕДВ на 50–100% выше, чем для обычной ЕДВ.

Еще одним вариантом ЕДВ является метод катионной обратимой интеркаляционной деиони-

зации воды (КИЕДВ) [384–386], который является частным случаем ЕДВ с редокс-реакциями в пористых электродах. В КИЕДВ применяются пористые электроды, в которых происходит обратимая окислительно-восстановительная интеркаляция катионов. Суммарная емкость этих электродов складывается из псевдоемкости редокс-реакции и емкости ДЭС. Поэтому полная емкость интеркаляционных электродов намного больше, чем емкость ДЭС. В результате КИЕДВ обеспечивает опреснение богатых солями водных ресурсов с низкими энергозатратами. В [385, 386] для деионизации водных растворов NaCl использовали интеркаляционное соединение $NaNiFe(CN)_6$, которое участвует в следующей обратимой редокс-реакции:



Еще одним вариантом метода ЕДВ является ЕДВ с проточными электродами (ПЕДВ) [372, 386–393]. В качестве проточного электрода используется суспензия из частиц высокодисперсного углеродного материала в водном электролите. Очень важно, что ПЕДВ обеспечивает непрерывную деионизацию и высокую эффективность обессоливания, а также способность деионизировать воду с высокой соленостью, в том числе морской воды. Для разработки высокоэффективного проточного электрода необходимо проводить исследования с учетом характеристик пористой структуры материалов, электропроводящих добавок и электролитов, входящих в состав проточного электрода. В некоторых конструкциях ПЕДВ используются химически модифицированные проточные электроды и могут быть применены ионоселективные покрытия [394]. В [395] был создан новый тип суспензионных проточных электродов для обессоливания солоноватой и морской воды с использованием смеси частиц АУ и электропроводной добавки в виде ацетиленовой сажи. В [388] была разработана математическая модель, описывающая опреснение воды в ПЕДВ на основе модифицированной теории ДЭС Доннана для нанопористых материалов. Модель учитывала объем нанопор в проточных электродах из АУ. В результате было получено удовлетворительное согласие с экспериментальными данными.

Следующим шагом в усовершенствовании ЕДВ явилось создание установки, содержащей проточные электроды, а также АОМ и КОМ. Такая установка сочетает в себе преимущества ПЕДВ и МЭДВ, т.е. высокую удельную производительность и высокую степень деионизации [372, 394, 396, 397].

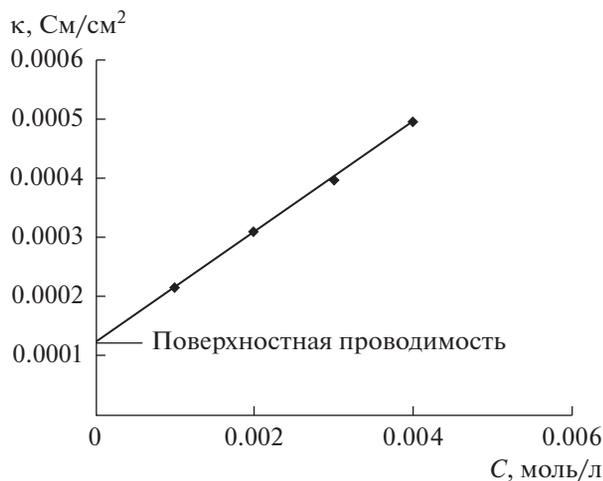


Рис. 42. Зависимость электропроводности от концентрации KCl для АУ электрода СН900 [399].

2.6.2.1. Проблемы получения чистой воды методом ЕДВ. Поверхностная проводимость. Мозаичные мембраны

Было установлено, что применение ЕДВ для получения чистой питьевой воды ограничивается очень высоким электрическим сопротивлением чистой воды в порах углеродных электродов и спейсера (сепаратора). Однако, давно известно, что активированные угли имеют большое количество ионогенных функциональных групп [201, 202, 398]. В [399] впервые был разработан метод измерения **поверхностной проводимости** для пористых электродов. На рис. 42 представлена зависимость электропроводности АУ-тканевого электрода СН900 от концентрации раствора KCl в области очень малых концентраций. Из этого рисунка видно, что даже в чистой воде, т.е. при нулевой концентрации соли, электроды на основе АУ обладают достаточной ионной электропроводностью для получения чистой воды в ЕДВ. Было также установлено, что поверхностная проводимость пропорциональна обменной емкости соответствующего АУ-электрода, т.е. концентрации ФГ.

После того, как было установлено наличие поверхностной проводимости у нескольких типов АУ, стало ясно, что реальным препятствием для получения чистой воды в ЕДВ является чрезвычайно высокое сопротивление такой воды в порах обычных пористых спейсеров. Однако, далее в работе [400] была решена и эта проблема путем замены пористого спейсера на катионо-анионо-обменную мембрану мозаичной структуры, схематическое изображение которой приведено на рис. 43. Такая мозаичная мембрана (ММ) содержит перемешанные между собой катионообменные и анионообменные частицы в приблизительно

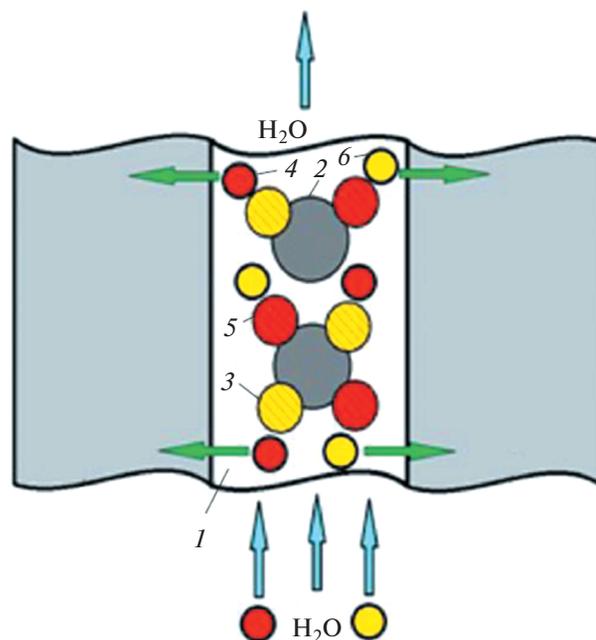


Рис. 43. Схематическое изображение структуры мозаичной мембраны. 1 – Полимерная матрица; 2 – микропоры; 3 – положительно заряженные фиксированные ионогенные группы, входящие в состав частиц анионита; 4 – анионы; 5 – отрицательно заряженные фиксированные ионогенные группы, входящие в состав частиц катионита; 6 – катионы [400].

но одинаковых количествах. Были исследованы ММ пленочного и волокнистого типов. Для них были измерены зависимости электропроводности от концентрации NaCl (рис. 44). Как видно из рис. 44, для обеих ММ при экстраполяции этих кривых на нулевую концентрацию удельная элек-

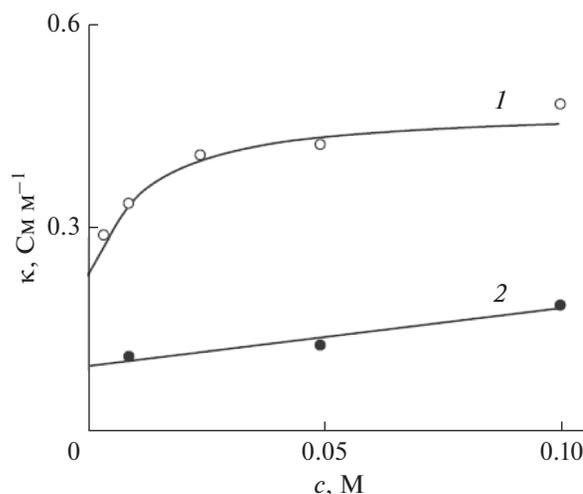


Рис. 44. Зависимость электропроводности от концентрации NaCl для мозаичных мембран (ММ) пленочного типа и (2) волокнистого типа [400].

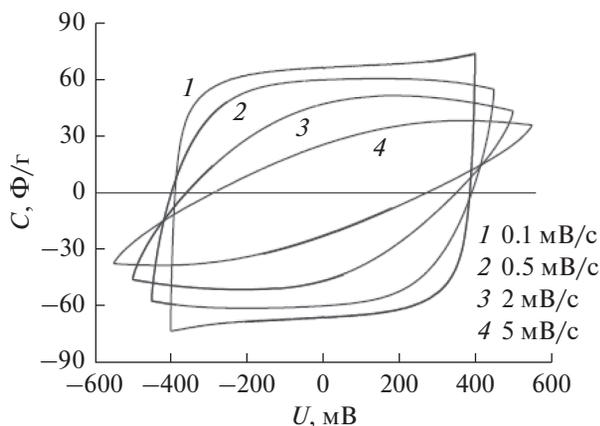


Рис. 45. Вольт-фарадные кривые для статической ячейки с ММ волокнистого типа с чистой водой при разных скоростях развертки напряжения [22].

тропроводность (т.е., поверхностная проводимость) достаточно велика для получения чистой воды, и она вызвана проводимостью противокатионов и противоанионов.

В статической электрохимической ячейке для ЕДВ (без потока жидкости) были проведены измерения циклических вольт-фарадных (ЦВФ) кривых (см. рис. 45) [22]. Ячейка состояла из двух АУ-электродов Norit, между которыми находилась ММ. Поры электродов и ММ были пропитаны дважды перегнанной водой.

Как видим, форма ЦВФ-кривых на рис. 45 соответствует форме соответствующих кривых для двойнослойного конденсатора, и при минимальной скорости развертки напряжения 0.1 мВ/с она имеет вид, близкий к прямоугольнику, т.е. характеризует зарядание ДЭС [177, 178]. При этом величина удельной емкости АУ-электродов равна 66 Ф/г. Учитывая, что, согласно данным МЭКП, величина гидрофильной удельной поверхности АУ Norit равна 825 м²/г, то удельная емкость этих электродов на единицу гидрофильной УП равна 8 мкФ/см², что является довольно большой величиной, считывая стерические затруднения проникновения гидратированных ионов в нанопоры. Поскольку измерения проводились в чистой воде, то, учитывая нанопористый характер структуры АУ, влияние диффузного ДЭС здесь практически исключено, и вероятно, можно говорить только о плотном ДЭС Гельмгольца.

В [400] было показано, что энергозатраты для ЕДВ с ММ существенно меньше, чем для ЕДВ с пористым стеклянным спейсером. Это объясняется тем, что при минимальных концентрациях раствора в ячейке с ММ перенос ионов осуществляется не столько свободными ионами, сколько подвижными противокатионами и противоанионами в мозаичной мембране. В противополо-

жность этому, в порах стеклянного сепаратора в чистой воде практически отсутствуют подвижные ионы. В результате проведенных исследований в [400] был сделан вывод, что для получения чистой воды необходимо заменить пористые спейсеры на мозаичные мембраны.

В работе [401] было проведено сравнение работы установок ЕДВ с двумя типами волокнистых ММ. Способ получения прессованной ММ включал впрыскивание катионообменной и анионообменной мембран друг в друга. Другим способом было последовательное чередование полосок катионообменника и анионообменника в волокнистой матрице. Удельные энергозатраты составили 31.9 и 111.7 Вт ч/моль для ячеек ЕДВ, содержащих полосатые и прессованные мембраны соответственно. Таким образом, полосатая ММ предпочтительнее для получения чистой питьевой воды. В [402] было установлено, что максимальная производительность установки ЕДВ с полосатой мозаичной мембраной имеет место при напряжении 2 В и потоке раствора 15 см³/мин.

2.6.3. Влияние пористой структуры и гидрофильно-гидрофобных свойств электродов

Согласно [398], максимальная адсорбционная емкость электродов в идеальном случае (т.е., без хемосорбции) пропорциональна емкости ДЭС ($C_{ДЭС}$) и максимальное уменьшение концентрации раствора Δc_{\max} в установке ЕДВ в стадии деионизации определяется выражением

$$\Delta c_{\max} = c_{ДЭС} U / 2 F v, \quad (88)$$

где F – число Фарадея, U – напряжение на клеммах ячейки, v – объем раствора. С другой стороны, как известно, емкость ДЭС в первом приближении пропорциональна площади удельной поверхности электрода (S) [177, 178]. Согласно [19], величину S можно рассчитать из функции распределения пор по радиусам по формуле:

$$S = \int_{R_{\min}}^{R_{\max}} \frac{1}{r} \left(\frac{dV}{dr} \right) r, \quad (89)$$

где V – объем пор, r – текущий радиус пор. R_{\max} и R_{\min} – максимальный и минимальный радиусы пор. При этом нужно учитывать, что R_{\min} – это минимальный радиус пор, доступный для нанопор гидратированных ионов определенного радиуса. Поэтому нужно ввести понятие действующей удельной поверхности для конкретных ионов.

Экспериментальные данные подтверждают тот факт, что при большой УП электродов имеет место большая электросорбция. Например, в работе [403] показано, что АУ-электрод с большой

УП (до 2680 м²/г по БЭТ) показал высокие характеристики обессоливания с электросорбцией 16.1 мг/г в 500 мг/л в растворе NaCl. Этот результат объясняется высокой УП и большой пористостью. В [191, 404–410] было также показано, что углеродные электроды с высокой УП и соответственно высокой удельной емкостью показали высокую электросорбцию. В [404] было показано, что иерархические гибриды с нанопористыми углеродными сферами, декорированными трехмерными графеновыми каркасами с удельной емкостью 288.8 Ф/г, показали высокую электросорбционную способность 19.8 мг/г для NaCl.

Для исследования пористой структуры электродов ЕДВ применялись следующие методы: метод ртутной порометрии, метод капиллярной конденсации, метод БЭТ, методы микроскопии (электронная, туннельная, атомно-силовая), метод эталонной контактной порометрии. МЭКП применим для наиболее широкого диапазона радиусов пор ~ от <1 нм до 10⁵ нм а также для исследования гидрофильно-гидрофобных свойств, что важно для ЕДВ, поскольку углеродные материалы обладают гидрофильной и гидрофобной пористостью.

В ряде работ было исследовано влияние на электросорбцию заряда и размера гидратированных ионов во взаимосвязи с размером пор [411, 412]. В результате было показано, что электросорбция повышается с переходом от 3-зарядных анионов к 2-зарядным и к однозарядным. При одинаковой зарядности электросорбция повышается с уменьшением размера гидратированных ионов, поскольку большие гидратированные ионы не могут адсорбироваться в нанопорах малого размера. Путем анализа спектров импеданса было установлено, что при низкой концентрации NaCl ионы сильно гидратируются и проводимость раствора низкая. Показано также, что диффузионная доступность гидратированных ионов в нанопорах АУ затруднена. Поэтому, особенно при больших токах, целесообразно выбрать АУ с высоким содержанием мезопор. При более высокой концентрации NaCl степень гидратации ионов уменьшается и размер ионов относительно мал. В этом случае АУ-электроды с высокой УП становятся более предпочтительными для ЕДВ.

В [413] было установлено, что для толстых угольных электродов целесообразно подбирать электроды с достаточной макропористостью, потому что макропоры обеспечивают повышенную гидродинамическую проницаемость для потока жидкости. Во многих работах применяли мезопористые угли. В [413–417] для электроосорбционного удаления хлорида натрия были синтезированы мезопористые угли с заданной регулярной структурой путем применения модифицированной золь-гель-технологии с использованием гид-

ратированного сульфата никеля и краун эфира с последующим растворением сульфата никеля. Эти электроды показали высокую электросорбционную способность. В [418–420] были получены углеродные электроды с иерархической пористой структурой, имеющей несколько четких максимумов на дифференциальных порометрических кривых. Поры в каждом максимуме несут свою функцию. Нанопоры обеспечивают максимальную УП, а значит, и высокую электросорбцию за большие ее времена, мезопоры обеспечивают электросорбцию за меньшее время, а макропоры обеспечивают хорошую гидродинамическую проницаемость.

Как было отмечено выше (см. раздел 2.4), одной из существенных особенностей углеродных материалов является наличие в них как гидрофильных, так и гидрофобных пор, что отличает их от других материалов [17, 18]. Поскольку электрохимические процессы происходят только в гидрофильных порах, пропитанных деионизуемой водой, то очень важным является возможность измерять эти характеристики, в том числе краевой угол смачивания водой углеродных электродов, причем внутри пор. Как показано в разделе 1, такой возможностью обладает МЭКП [17, 18]. В работах [19, 261, 341, 421] МЭКП были исследованы гидрофильно-гидрофобные свойства АУ-электродов, применяемых в ЕДВ и ЭХСК. Во многих работах описываются различные способы гидрофилизации углеродных электродов, применяемых для ЕДВ [341, 421–424]. В [424] композитный АУ-электрод с добавками сажи и ПТФЭ изготавливали с применением поэтапного испарения предварительно введенного в суспензию ПТФЭ этанола и ПАВА. Полученный электрод становился высоко гидрофильным и обладал большой электросорбцией. В [422] была исследована в качестве недорогого прекурсора АУ-электрода летучая зола сахарного тростника, которая являлась основой электрода ЕДВ для деионизации солоноватой воды. Этот прекурсор подвергался пиролизу при 200°C, что приводило к увеличению концентрации кислородосодержащих ФГ и резко улучшило смачиваемость электродов и поэтому приводило к увеличению удельной емкости, а также максимальной адсорбционной способности соли NaCl с 2.9 до 5.3 мг/г. В [423] синтезированы АУ с использованием полианилина, т.е. N-содержащего прекурсора. Такие АУ были успешно использованы в качестве электродов для ЕДВ. Было также установлено, что чем выше содержание кислорода, тем выше гидрофильность электрода. Была получена максимальная адсорбционная способность (14.9 мг/г) наряду с наименьшими удельными энергозатратами. Поскольку кислородосодержащие ФГ обладают гидрофильными свойствами, то нанесение их тем

или иным методом на углеродные материалы приводит к их гидрофилизации [186, 201].

В [425] наноструктурированная АУ-ткань подвергалась травлению КОН и HNO_3 в течение разных времен и методом XPS проводился анализ ФГ. Было установлено, что зависимости концентраций гидроксильных и карбонильных ФГ от времени обработки имеют вид кривых с максимумами, и также через максимумы проходят зависимости электроадсорбции от времен обработки КОН и HNO_3 . Причиной таких зависимостей в обоих случаях является гидрофилизация углеродного материала. Для гидрофилизации углеродных электродов применяется также электрохимическое окисление путем выдержки при положительном потенциале или путем анодно-катодного циклирования.

2.6.4. Основные выводы

Адсорбционная способность ЕДВ пропорциональна УП электродов. Для получения чистой питьевой воды с минимальными энергозатратами вместо обычного пористого сепаратора необходимо использовать катионо-анионообменную мембрану мозаичной структуры, а также электроды на основе активированного угля с большой концентрацией функциональных групп.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В обзоре проанализировано влияние пористой структуры на электрохимические характеристики следующих устройств: литий-ионных и литий-кислородных аккумуляторов, топливных элементов с протонообменной мембраной, суперконденсаторов, электродиализаторов и устройств для емкостной деионизации (опреснения) воды. Показано, что основное влияние на повышение электрохимических характеристик оказывает удельная площадь поверхности электродов. Для конкретных электрохимических устройств важную роль играет также иерархический тип пористой структуры электродов, УП платиновых катализаторов и концентрация функциональных групп.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания № гос. АААА-А19-119041890032-6.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rouquero I, J., Baron, G., Denoyel, R., et al., Liquid intrusion and alternative methods for the characterization of macroporous materials (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.*, 2012, vol. 84, p. 107.
2. Drake, C., Pore-size distribution in porous materials, *Ind. Eng. Chem.*, 1949, vol. 41, p. 780.
3. Dubinin, M.M. and Plavnik, G.M., Microporous structures of carbonaceous adsorbents, *Carbon*, 1968, vol. 6, p. 183.
4. Miklos, S. and Pohl, A., Application of centrifugal porosimetry, *Bergakademie*, 1970, vol. 22, p. 97.
5. Swata, M.J. and Jansta, I., Porosimetry, *Czech. Chem. Commun.*, 1965, vol. 30, p. 2455.
6. Miller, B. and Tyomkin, I., Liquid porosimetry: new methodology and applications, *J. Colloid Interface Sci.*, 1994, vol. 162, p. 163.
7. Gregg, S.J. and Sing, K.S., *Adsorption, surface area, and porosity*, Academic Press, 1991.
8. Watkins, D.S., *Fuel Cell Systems*, N.Y.: Plenum Press, 1993, 292 p.
9. Schlögl, R. and Schuring, H., Structural and wetting properties of fuel cell components, *Z. Elektrochem.*, 1961, vol. 10, p. 863.
10. Tersoff, J. and Hamann, D.R., Theory of the scanning tunneling microscope, *Phys. Rev.*, 1985, vol. 31, p. 805.
11. Bardeen, J., Tunnelling from a many-particle point of view, *Phys. Rev. Lett.*, 1961, vol. 6, p. 57.
12. Dietz, P., Hansma, P.K., and Inacker, Surface pore structures of micro- and ultrafiltration membranes imaged with the atomic force microscope, *J. Membr. Sci.*, 1992, vol. 65, p. 101.
13. Lavrenntyeva, E.K., Vassiliev, S.Y., Tsirlin, A.A., Plyakov, S.N., Leoni, M., Napolskii, K.S., Petrii, O.A., and Tsirlina, G.A., Smectite clays as the quasi-templates for platinum electrodeposition, *Electrochim. Acta*, 2012, vol. 61, p. 94.
14. Zhu, Y., Murali, S., Stoller, M.D., and Ganesh, K.J., Carbon-Based Supercapacitors Produced by Activation of Graphene, *Science*, 2011, vol. 332, p. 1537.
15. Zhang, L., Zhang, F., and Yang, X., Porous 3D graphene-based bulk materials with exceptional high surface area and excellent conductivity for supercapacitors, *Sci. Rep.*, 2013, vol. 3, p. 1408.
16. Volfkovich, Yu.M., Sosenkin, V.E., Rychagov, A.Yu., Melezhik, A.V., Tkachev, A.G., Kabachkov, E.N., Korepanov, V.I., Khodos, I.I., Michtchenko, A., and Shulga, Yu.M., Carbon material with high specific surface area and high pseudocapacitance: Possible application in supercapacitors, *Microporous and Mesoporous Mater.*, 2021, vol. 319, 111063.
17. Вольфович, Ю.М., Багоцкий, В.С., Сосенкин, В.Е., Школьников, Е.И. Методы эталонной порометрии и возможные области их применения в электрохимии. *Электрохимия*. 1980. Т. 16. С. 1620. [Volfkovich, Yu.M., Bagotzky, V.S., Sosenkin, V.E., and Shkolnikov, E.I., Methods of Standard Porosimetry and their Applications in Electrochemistry and other fields, *Russ. J. Electrochem.*, 1980, vol.16, p. 1220.]

18. Volfkovich, Yu.M., Bagotsky, V.S., Sosenkin, V.E., and Blinov, I.A., The standard contact porosimetry. *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2001, vols. 187–188, p. 349.
19. Volfkovich, Yu.M., Filippov, A.N., and Bagotsky, V.S., Structural Properties of Porous Materials and Powders Used in Different Fields of Science and Technology, London: *Springer*, 2014, 328 с.
20. Volfkovich, Yu.M., Blinov, I.A., and Sakar, A., Porosimetric device, *US Patent* 7, 059, 175, 2006.
21. Bograchev, D.A., Volfkovich, Yu.M., Sosenkin, V.E., Podgornova, O.A., and Kosova, N.V., The influence of porous structure on the electrochemical properties of $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ cathode material prepared by mechanochemically assisted solid-state synthesis, *Energies*, 2020, vol. 13, p. 542.
22. Вольфкович, Ю.М., Михалин, А.А., Рычагов, А.Ю., Сосенкин, В.Е., Бограчев, Д.А. Активированные угли как нанопористые электроно-ионообменники. *Электрохимия*. 2020. Т. 56. С. 963. [Volfkovich, Yu. M., Mikhailin, A.A., Rychagov, A.Yu., Sosenkin, V.E., and Bograchev, D.A., Activated Carbons as Nanoporous Electron-Ion-Exchangers, *Russ. J. Electrochem.*, 2020, vol. 56, p. 869.]
23. Whittingham, M.S., Electrical Energy Storage and Intercalation Chemistry, *Science*, 1976, vol. 192, p. 1267.
24. Sony's Lithium Manganese Rechargeable Battery (AA size), *JEC Press, Inc.*, 1991.
25. Doyle, M., Fuller, T., and Newman, J., Modeling of galvanostatic charge and discharge of the lithium/polymer/insertion cell, *J. Electrochem. Soc.*, 1993, vol. 140, p. 1526.
26. Volfkovich, Yu. M., Petrii, O.A., Zaytzev, A.A., and Kovrigina, V., Regularities of macrokinetics of processes in porous hydrogen absorbent electrodes, *Vestnik of MGU. Ser. Chem. (russ.)* 2, 1988, vol. 29, p. 28.
27. Volfkovich, Yu.M., Sergeev, A.G., Zolotova, T.K., Afanasiev, S.D., Efimov, O.N., and Krinichnaya, E.P., Macrokinetics of Polyaniline based Electrode: Effects of Porous Structure, Microkinetics, Diffusion, and Electrical Double Layer, *Electrochim. Acta*, 1999, vol. 44, p. 1543.
28. Bird, R.B., Stewart, W.E., and Lightfoot, E.N., *Transport Phenomena*, John Wiley & Sons, 1960. 432 p.
29. Verbrugge, M.W. and Koch, B.J., Lithium intercalation of carbon-fiber microelectrodes, *J. Electrochem. Soc.*, 1996, vol. 143, p. 24.
30. Бограчев, Д.А., Вольфкович, Ю.М., Дубасова, В.С., Николенко, А.Ф., Пономарева, Т.А., Сосенкин, В.Е. Разработка и экспериментальная верификация математической модели литий-ионного аккумулятора. *Электрохимия*. 2013. Т. 49. С. 129. [Bograchev, D.A., Volfkovich, Yu. M., Dubasova, V.S., Nikolenko, A.F., Ponomareva, T.A., and Sosenkin, V.E., *Russ. J. Electrochem.*, 2013, vol. 49, p. 115.]
31. Manthiram, A., A reflection on lithium-ion battery cathode chemistry, *Nature Communications*, 2020, vol. 11, p. 1550.
32. Thorat, I.V., Stephenson, D.E., and Zacharias, N.A., Quantifying tortuosity in porous Li-ion battery materials, *J. Power Sources*, 2009, vol. 188, p. 592.
33. Latz, A. and Zausch, J., Thermodynamic consistent transport theory of Li-ion batteries, *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, p. 3296.
34. Yang, J., Zhou, X., Li, J., Zou, Y., and Tang, J., Study of nano-porous hard carbons as anode materials for lithium ion batteries, *Mater. Chem. and Phys.*, 2012, vol. 135, p. 445.
35. Vu, A., Qian, Y., and Stein, A., Porous Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries—How to Prepare Them and What Makes Them Special, *Adv. Energy Mater.*, 2012, vol. 2, p. 1056.
36. Shin, H.C. and Liu, M., Three-dimensional porous copper–tin alloy electrodes for rechargeable lithium batteries, *Adv. Functional Mater.*, 2005, vol. 15, p. 582.
37. Liu, H., Liu, X., Li, W., Guo, X., and Wang, Y., Porous carbon composites for next generation rechargeable lithium batteries, *Adv. Energy Mater.*, 2017, vol. 7, 1700283.
38. Wang, S., Lu, Z., Wang, D., Li, C., and Chen, C., Porous monodisperse V_2O_5 microspheres as cathode materials for lithium-ion batteries, *J. Mater. Chem.*, 2011, vol. 21, p. 6365.
39. Wang, Z., Li, X., Xu, H., Yang, Y., Cui, Y., and Pan, H., Porous anatase TiO_2 constructed from a metal–organic framework for advanced lithium-ion battery, *J. Mater. Chem. A*, 2014, vol. 2, p. 12571.
40. Li, W., Guo, X., Lu, Y., Wang, L., Fan, A., Sui, M., and Yu, H., Amorphous nanosized silicon with hierarchically porous structure for high-performance lithium ion batteries, *Energy Storage Mater.*, 2017, vol. 7, p. 203.
41. Zhang, H., Yang, J., Hou, H., Chen, S., and Yao, H., Nitrogen-doped carbon paper with 3D porous structure as a flexible free-standing anode for lithium-ion batteries, *Scientific reports*, 2017. vol. 7, p. 7769.
42. Deng, B., Chen, Y., Wu, P., Han, J., Li, Y., and Zheng, H., Lithium-rich layered oxide nanowires bearing porous structures and spinel domains as cathode materials for lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 2019, vol. 418, p. 122.
43. Zhao, Q., Zhu, Q., Miao, J., Zhang, P., Wan, P., He, L., and Xu, B., Flexible 3D porous MXene foam for high-performance lithium-ion batteries, *Nano-Micro Small*, 2019, vol. 15, 1904293.
44. Li, X., Chen, Z., Li, A., Yu, Y., and Chen, X., Three-dimensional hierarchical porous 95.3structures constructed by two-stage MXene-wrapped Si nanoparticles for Li-Ion batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, vol. 43, p. 48718.
45. Hu, S., Song, Y., Yuan, S., Liu, H., Xu, Q., Wang, Y., Wang, C.X., and Xia, Y.Y., A hierarchical structure of carbon-coated Li_3VO_4 nanoparticles embedded in expanded graphite for high performance lithium ion battery, *J. Power Sources.*, 2016, vol. 303, p. 333.
46. Zhao, D. and Cao, M., Highly Graphitized Carbon-Wrapped Li_3VO_4 Nanoparticles with Hierarchically Porous Structure as a Long Life and High Capacity Anode for Lithium-Ion Batteries, *ACS Appl. Mater.*, 2015, vol. 7, p. 25084.
47. Tang, J., Yin, Q., Wang, Q., Li, Q., Wang, H., Xu, Z., Yao, H., Yang, J., Zhou, X., Kim, J.K., and Zhou, L., Two-dimensional porous silicon nanosheets as anode

- materials for high performance lithium-ion batteries., *Nanoscale*, 2019, vol.11, p. 10984.
48. Xiao, C., Du, N., Shi, X., Zhang, H., and Yang, D., Large-scale synthesis of Si@C three-dimensional porous structures as high-performance anode materials for lithium-ion batteries, *J. Mater. Chem. A.*, 2014, vol. 2, p. 20494.
 49. Ge, M., Lu, Y., Ercius, P., Rong, J., and Fang, X., Large-scale fabrication, 3D tomography, and lithium-ion battery application of porous silicon, *Nano Lett.*, 2014, vol. 14, p. 261.
 50. Chen, H., He, S., Hou, X., Wang, S., Chen, F., Qin, H., and Xia, Y., Nano-Si/C microsphere with hollow double spherical interlayer and submicron porous structure to enhance performance for lithium-ion battery anode, *Electrochim. Acta*, 2019, vol. 312, p. 242.
 51. Hao, Q., Zhao, D., Duan, H., Zhou, Q., and Xu, C., Si/Ag composite with bimodal micro-nano porous structure as a high-performance anode for Li-ion batteries, *Nanoscale*, 2015, vol.7, p.5320.
 52. Han, Z.J., Yabuuchi, N., and Shimomura, K., High-capacity Si-graphite composite electrodes with a self-formed porous structure by a partially neutralized polyacrylate for Li-ion batteries, *Energy Environ. Sci.*, 2012, vol. 5, p. 9014.
 53. Zhao, T., Ji, R., and Meng, Y., Foamed porous structure Fe-Mn oxides/C composites as novel anode materials of lithium-ion batteries, *J. Alloys and Compounds*, 2021, vol. 882, 160643.
 54. Deng, X., Li, W., Zhu, M., Xiong, D., and He, M., Synthesis of Cu-doped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode materials with a porous structure for advanced electrochemical energy storage: Lithium-ion batteries, *Solid State Ionics*, 2021, vol. 364, 115614.
 55. Lu, J., Zhou, C., Liu, Z., Lee, K.S., and Lu, L., LiMn_2O_4 cathode materials with large porous structure and radial interior channels for lithium ion batteries, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 212, p. 553.
 56. Zhou, K., Hu, M., He, Y., Yang, L., Han, C., Lv, R., Kang, F., and Li, B., Transition metal assisted synthesis of tunable pore structure carbon with high performance as sodium/lithium ion battery anode, *Carbon*, 2018, vol. 129, p. 667.
 57. Zhao, D., Qin, J., Zheng, L., and Cao, M., Amorphous vanadium oxide/molybdenum oxide hybrid with three-dimensional ordered hierarchically porous structure as a high-performance Li-ion battery anode, *Chem. Mater.*, 2016, vol. 28, p. 4180.
 58. Yuan, Y.F., Xia, X.H., Wu, J.B., Yang, J.L., and Chen, Y.B., Hierarchically ordered porous nickel oxide array film with enhanced electrochemical properties for lithium ion batteries, *Electrochem. Commun.*, 2010, vol. 12, p. 890.
 59. Wang, N., Ma, X., Xu, H., Chen, L., Yue, J., Niu, F., and Yang, J., Porous ZnMn_2O_4 microspheres as a promising anode material for advanced lithium-ion batteries, *Nano Energy*, 2014, vol. 6, p. 193.
 60. Zuo, X., Song, Y., and Zhen, M., Carbon-coated NiCo_2S_4 multi-shelled hollow microspheres with porous structures for high rate lithium ion battery applications, *Appl. Surface Sci.*, 2020, vol. 500, 144000.
 61. Wu, F., Bai, J., Feng, J., and Xiong, S., Porous mixed metal oxides: design, formation mechanism, and application in lithium-ion batteries, *Nanoscale*, 2015, vol. 7, p. 17211.
 62. Joho, F., Rykart, B., Blome, A., Novák, P., and Wilhelm, H., Relation between surface properties, pore structure and first-cycle charge loss of graphite as negative electrode in lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 2001, vol. 97–98, p. 78.
 63. Кулова, Т.Л., Никольская, Н.Ф., Скундин, А.М. Необратимые процессы при интеркаляции лития в графит: образование пассивной пленки. *Электрохимия*. 2008. Т. 44. С. 602. [Kulova, T.L., Nikol'skaya, N.F., and Skundin, A.M., Irreversible Processes during the Lithium Intercalation into Graphite: The Passive Film Formation, *Russ. J. Electrochem.*, 2008, vol. 44, p. 558.]
 64. Saikia, D., Wang, T.H., Chou, C.J., Fang, J., and Tsai, L.D., A comparative study of ordered mesoporous carbons with different pore structures as anode materials for lithium-ion batteries, *RSC Adv.*, 2015, vol. 5, p. 42922.
 65. La, F., Mantia, J., Vetter, P., and Novák, P., Impedance spectroscopy on porous materials: A general model and application to graphite electrodes of lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta*, 2008, vol. 53, p. 4109.
 66. Nakashima, K., Shimizu, T., and Kamakura, Y., A new design strategy for redox-active molecular assemblies with crystalline porous structures for lithium-ion batteries, *Chem. Sci.*, 2020, vol. 11, p. 37.
 67. Qian, G., Liao, X., Zhu, Y., Pan, F., and Chen, X., Designing flexible lithium-ion batteries by structural engineering, *ACS Energy Lett.*, 2019, vol. 4, p. 690.
 68. Sousa, R.E., Nunes-Pereira, J., Costa, C.M., Silva, M.M., Lanceros-Méndez, S., and Hassoun, J., Influence of the porosity degree of poly (vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) separators in the performance of Li-ion batteries, *J. Power Sources*, 2014, vol. 263, p. 29.
 69. Tsao, C.H. and Kuo, P.L., Poly (dimethylsiloxane) hybrid gel polymer electrolytes of a porous structure for lithium ion battery, *J. Membrane Sci.*, 2015, vol. 489, p. 36.
 70. Read, J., Mutolo, K., Ervin, M., Behl, W., Wolfenshtine, J., Driedger, A., and Foster, D., Oxygen Transport Properties of Organic Electrolytes and Performance of Lithium-Oxygen Battery, *J. Electrochem. Soc.*, 2003, vol. 150, p. A1351.
 71. Read, J., Ether-Based Electrolytes for the Lithium/Oxygen Organic Electrolyte Battery, *J. Electrochem. Soc.*, 2006, vol. 153, p. A96.
 72. Sandhu, S.S., Fellner, J.P., and Brutchten, G.W., Diffusion-limited model for a lithium/air battery with an organic electrolyte, *J. Power Sources*, 2007, vol. 164, p. 365.
 73. Sandhu, S.S., Brutchten, G.W., and Fellner, J.P., Lithium/air cell: Preliminary mathematical formulation and analysis, *J. Power Sources*, 2007, vol. 170, p. 196.
 74. Williford, R.E. and Zhang, J.G., Air electrode design for sustained high power operation of Li/air batteries, *J. Power Sources*, 2009, vol.194, p. 1164.

75. Andrei, P., Zheng, J.P., Hendrickson, M., and Plichta, E.J., Some Possible Approaches for Improving the Energy Density of Li-Air Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 2010, vol. 157, p. A1287.
76. Mirzaeian, M. and Hall, P.J., Characterizing capacity loss of lithium oxygen batteries by impedance spectroscopy, *J. Power Sources*, 2010, vol. 195, p. 6817.
77. James, H.J. and Broman, R.F., Modified winklei determination of oxygen in dimethylfojiramide: oxygen solubility as a function of partial bressure, *Anal. Chem. Acta*, 1969, vol. 48, p. 411.
78. Albertus, P., Girishkumar, G., McCloskey, B., Sánchez-Carrera, R.S., Kozinsky, B., Christensen, J., and Luntz, A.C., Identifying capacity limitations in the Li/oxygen battery, *J. Electrochem. Soc.*, 2011, vol. 158, p. A343.
79. Visco, S.J., Nimon, E., and De Jonghe, L.C., Lithium–Air. 2009. Secondary Batteries – Metal–Air Systems Lithium–Air, *PolyPlus Battery Company Publ.*, 2010, p. 375.
80. Tran, C., Yang, X., and Qu, D., Investigation of the gas-diffusion-electrode used as lithium/air cathode in non-aqueous electrolyte and the importance of carbon material porosity, *J. Power Sources*, 2010, vol. 195, p. 2057.
81. Yang, X., He, P., and Xia, Y., Preparation of mesocellular carbon foam and its application for lithium/oxygen battery, *Electrochem. Commun.*, 2009, vol. 11, p. 1127.
82. Xu, D., Wang, Z., Xu, J., and Zhang, X., Novel DM–SO–based electrolyte for high performance rechargeable Li–O₂ batteries, *Chem. Commun.*, 2012, vol. 48, p. 6948.
83. Yang, K., Ying, T.Y., Yiacoumi, S., Tsouris, C., and Vittoratos, E.S., Electro sorption of Ions from Aqueous Solutions by Carbon Aerogel: An Electrical Double-Layer Model, *Langmuir*, 2001, vol. 17, p. 1961.
84. Kraysberg, A. and Ein-Eli, Y., Review on Li–air batteries—Opportunities, limitations and perspective, *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, p. 886.
85. Christensen, J., Albertus, P., Sanchez-Carrera, R.S., Lohmann, T., Kozinsky, B., Liedtke, R., Ahmed, J., and Kojic, A., A critical review of Li/air batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 2012, vol. 159, p. R1.
86. Girishkumar, G., McCloskey, B., Luntz, A.C., Swanson, S., and Wilcke, W., Lithium–air battery: promise and challenges, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2019, vol. 1, p. 2193.
87. Capsoni, D., Bini, M., Ferrari, S., Quartarone, E., and Mustarelli, P., Recent advances in the development of Li–air batteries, *J. Power Sources*, 2012, vol. 220, p. 253.
88. Xiao, J., Mei, D., Li, X., Xu, W., Wang, D., Graff, G.L., Bennett, W.D., Nie, Z., Saraf, L.V., Aksay, I.A., and Liu, J., Hierarchically Porous Graphene as a Lithium–Air Battery Electrode, *Nano Lett.*, 2011, vol. 11, p. 5071.
89. Andrei, P., Zheng, J.P., Hendrickson, M., and Plichta, E.J., The impact of nano-scaled materials on advanced metal–air battery systems, *J. Electrochem. Soc.*, 2012, vol. 159, p. A770.
90. Nimon, V.Y., Visco, S.J., De Jonghe, L.C., Volfkovich, Yu. M., and Bograchev, D.A., Modeling and Experimental Study of Porous Carbon Cathodes in Li–O₂ Cells with Non-Aqueous Electrolyte, *ECS Electrochem. Lett.*, 2013, vol. 2, p. A33.
91. Chizmadzhev, Y. and all, Макрокинетика процессов в пористых средах: (Топливные элементы), “Наука”, Институт электрохимии (Академия наук СССР), Moscow, 1971. (in Rus)
92. Bagotzky, V.S., Kazarinov, V.E., Volfkovich, Yu.M., Kanevsky, L.S., and Beketaeva, L.A., Macrokinetic study of thionyl chloride reduction on porous carbon electrodes, *J. Power Sources*, 1989, vol. 26, p. 427.
93. Vielstich, W., Lamm, A., and Gasteiger, H.A. (Eds.) *Handbook of Fuel Cells. Fundamentals Technology and Applications*, Jhon Wiley and Sons, L Ltd. Chichester, England, 2003.
94. Bagotsky, V.S., *Fuel Cells: Problems and Solutions*, Wiley, Hoboken, N.J., 2009. 320 p.
95. Gottesfeld, S. and Zawodzinski, T.A. In: *Advances in Electrochemical Science and Engineering*, R.C. Alkire, H. Gerischer, D.M. Kolb, C.W. Tobias (Eds), 1997, vol. 5, Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 1997, p. 195.
96. Вольфкович, Ю.М., Сосенкин, В.Е. Пористая структура и смачиваемость компонентов топливных элементов как факторы, определяющие электрохимические характеристики. *Успехи химии*. 2012. Т. 81. С. 936. [Volfkovich, Yu.M. and Sosenkin, V.E., Porous structure and wetting of fuel cell components as the factors determining their electrochemical characteristics, *Russ. Chem. Rev.*, 2012, vol. 81, p. 936.]
97. Divisek, J., Eikerling, M., Mazin, V.M., Schmitz, H., Stimming, U., and Volfkovich, Yu.M., A study of capillary porous structure and sorption properties of Nafion proton-exchange membranes swollen in water, *J. Electrochem. Soc.*, 1998, vol. 145, p. 2677.
98. Volfkovich, Yu.M., Dreiman, N.A., Belyaeva, O.N., and Blinov, I.A., Standard-porosimetry study of perfluorinated cation-exchange membranes, *Sov. Electrochem.*, 1988, vol. 24, p. 324.
99. Березина, Н.П., Вольфкович, Ю.М., Кононенко, Н.А., Блинов, И.А. Изучение распределения воды в гетерогенных ионообменных мембранах методом эталонной порометрии. *Электрохимия*. 1987. Т. 23. С. 912. [Berezina, N.P., Volfkovich, Yu.M., Kononenko, N.A., and Blinov, I.A., Study of water distribution in heterogenous ion-exchange membranes by the method of standard porometry, *Sov. Electrochem.*, 1987, vol. 23, p. 858.]
100. Вольфкович, Ю.М., Кононенко, Н.А., Черняева, М.А., Кардаш, М.М., Шкабара, А.И., Павлов, А.В. Исследование пористой структуры, гидрофильно-гидрофобных и сорбционных свойств волокнистых ионообменных мембран “Поликон” и их влияния на ионную селективность. *Критические технологии. Мембраны*. 2008. Т. 39. С. 8. [Volfkovich, Yu.M., Kononenko, N.A., Cherniaeva, M.A., Kardash, M.M., Shkabara, A.I., and Pavlov, A.V., Investigation of the porous structure, hydrophilic-hydrophobic and sorption properties of Polycon fibrous ion-exchange membranes and their

- effect on ion selectivity Membranes [in Russian], *Critical technologies. Membranes*, 2008, vol. 39, p. 7.]
101. Dobrevsky, I. and Zvezdov, A., Investigation of pore structure of ion exchange membranes, *Desalination*, 1979, vol. 28, p. 283.
 102. Tatárová, I., Fáber, R., Denoyel, R., and Polakovič, M., Characterization of pore structure of a strong anion-exchange membrane adsorbent under different buffer and salt concentration conditions, *J. Chromatography A*, 2009, vol. 1216, p. 941.
 103. Gnusin, N.P., Berezina, N.P., Kononenko, N.A., and Dyomina, O.A., Transport structural parameters to characterize ion exchange membranes, *J. Membrane Sci.*, 2004, vol. 243, p. 301.
 104. Berezina, N.P., Kononenko, N.A., Dyomina, O.A., and Gnusin, N.P., Characterization of ion-exchange membrane materials: Properties vs structure. *Adv. in Colloid and Interface, Sci.*, 2008, vol. 139, p. 3.
 105. Klaysom, C., Marschall, R., and Moon, S.H., Preparation of porous composite ion-exchange membranes for desalination application, *J. Membrane Sci.*, 2011, vol. 371, p. 37.
 106. Ariono, D. and Wenten, I.G., Heterogeneous structure and its effect on properties and electrochemical behavior of ion-exchange membrane, *Mater. Research Express*, 2017, vol. 4, 024006.
 107. Kononenko, N., Nikonenko, V., Grande, D., Larchet, C., Dammak, L., Fomenko, M., and Volfkovich, Yu., Porous structure of ion exchange membranes investigated by various techniques. *Adv. in Colloid and Interface Sci.*, 2017, vol. 246, p. 196.
 108. Stenina, I., Golubenko, D., Nikonenko, V., and Yaroslavtsev, A., Selectivity of transport processes in ion-exchange membranes: Relationship with the structure and methods for its improvement, *Int. J. Mol. Sci.*, 2020, vol. 21, p. 5517.
 109. Jiang, S. and Ladewig, B.P., High ion-exchange capacity semihomogeneous cation exchange membranes prepared via a novel polymerization and sulfonation approach in porous polypropylene, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, vol. 9, p. 38612.
 110. Zhao, Y., Xiang, P., Wang, Y., Sun, X., and Cao, D., A high ion-conductive and stable porous membrane for neutral aqueous Zn-based flow batteries, *J. Membrane Sci.*, 2021, vol. 640, 119804.
 111. Li, Z., Ma, Z., Xu, Y., Wang, X., Sun, Y., and Wang, R., Homogeneous ion exchange membranes derived from sulfonated polyethersulfone/N-phthaloyl-chitosan for improved hydrophilic and controllable porosity, *Korean J. Chem. Engineering*, 2018, vol. 35, p. 1716.
 112. Novikova, K.S., Abdrashitov, E.F., Kritskaya, D.A., Ponomarev, A.N., Sanginov, E.A., and Dobrovolskii, Yu.A., Synthesis and Properties of Ion-Exchange Membranes Based on Porous Polytetrafluoroethylene and Sulphonated Polystyrene, *Russ. J. Electrochem.*, 2021, vol. 57, p. 1047.
 113. Kim, J., Lee, Y., Jeon, J.D., and Kwak, S.Y., Ion-exchange composite membranes pore-filled with sulfonated poly (ether ether ketone) and Engelhard titanasilicate-10 for improved performance of vanadium, *J. Power Sources*, 2018, vol. 383, p. 1.
 114. Huang, X. and Dasgupta, P.K., Controlled porosity monolithic material as permselective ion exchange membranes, *Analyt. Chim. Acta*, 2011, vol. 689, p. 155.
 115. Chisca, S., Torsello, M., Avanzato, M., Xie, Y., and Boi, C., Highly porous polytriazole ion exchange membranes cast from solutions in non-toxic cosolvents, *Polymer*, 2017, vol. 126, p. 446.
 116. Kaçar, Y. and Arica, M.Y., Procion Green H-E4BD-immobilized porous poly (hydroxyethylmethacrylate) ion-exchange membrane: preparation and application to lysozyme adsorption, *Colloids and Surfaces B: Bio-interfaces*, 2001, vol. 1, p. 227.
 117. Khan, M.I., Shanableh, A., Khraisheh, M., and Al-Momani, F., Synthesis of Porous BPPO-Based Anion Exchange Membranes for Acid Recovery via Diffusion Dialysis, *Membranes*, 2022, vol. 12, p. 95.
 118. Lee, M.S., Kim, H.K., Kim, C.S., Suh, H.Y., and Nahm, K.S., Thin Pore-Filled Ion Exchange Membranes for High Power Density in Reverse Electrodialysis: Effects of Structure on Resistance, Stability, and Ion Selectivity, *Chem. Select*, 2017, vol. 2, p. 1974.
 119. Bakangura, E., Cheng, C., Wu, J., Ge, X., and Ran, J., Hierarchically structured porous anion exchange membranes containing zwitterionic pores for ion separation, *J. Membrane Sci.*, 2017, vol. 537, p. 32.
 120. Lin, J., Huang, J., Wang, J., Yu, J., You, X., and Lin, X., High-performance porous anion exchange membranes for efficient acid recovery from acidic wastewater by diffusion dialysis, *J. Membrane Sci.*, 2021, vol. 624, 119116.
 121. Lin, X., Shamsaei, E., Kong, B., Liu, J.Z., Zhao, D., and Xu, T., Asymmetrically porous anion exchange membranes with an ultrathin selective layer for rapid acid recovery, *J. Membrane Sci.*, 2016, vol. 510, p. 437.
 122. Kim, H., Choi, J., Jeong, N., Jung, Y.G., Kim, H., and Kim, D., Correlations between properties of pore-filling ion exchange membranes and performance of a reverse electro dialysis stack for high power density, *Membranes*, 2021, vol. 11, p. 609.
 123. Chen, N., Long, C., Li, Y., Wang, D., and Zhu, H., layered double hydroxide/poly (2,6-dimethyl-1,4-phenylene membrane oxide) with porous sandwich structure for anion exchange membrane fuel cell applications, *J. Membrane Sci.*, 2018, vol. 552, p. 51.
 124. Baturina, O., Volfkovich, Yu.M., Sakars, A.V., Wynne, K.J., and Wnek, G.E., *207th Meeting of the Electrochemical Society, Quebec, Canada*. May 15–20, 2005. Meeting Abstracts.
 125. Вольфкович, Ю.М., Сосенкин, В.Е., Никольская, Н.Ф. Постадийное исследование пористой структуры каталитического слоя топливного элемента с протонопроводящей мембраной. *Электрохимия*. 2010. Т. 46, С. 352. [Volfkovich, Yu.M., Sosenkin, V.E., and Nikolskaya, N.F., Step-by-step study of the porous structure of the catalytic layer of a fuel cell with a proton-conducting membrane, *Russ. J. Electrochem.*, 2010, vol. 46, p. 410.]
 126. Napolskii, K.S., Barczuk, P.J., Vassiliev, S.Yu., Veresov, A.G., Tsirlina, G.A., and Kulesza, P.J., Templating of electrodeposited platinum group metals as a tool to control catalytic activity, *Electrochim. Acta*, 2007, vol. 52, p. 7910.

127. Kyotani, T., Xu, W.H., and Yokoyama, Y., Chemical modification of carbon-coated anodic alumina films and their application to membrane filter, *J. Membrane Sci.*, 2002, vol. 196, p. 231.
128. Гладышева, Т.Д., Школьников, Е.И., Вольфович, Ю.М., Подловченко, Б.И. Пористая структура дисперсной платины. *Электрохимия*. 1982. Т. 18. С. 435. [Gladysheva, T.D., Shkolnikov, E.I., Volfkovich, Yu.M., and Podlovchenko, B.I., The porous structure of dispersed platinum, *Sov. Electrochem.*, 1982, vol. 18, p. 337.]
129. Podlovchenko, B.I., Gladysheva, T.D., Vyaznikovtseva, O.V., and Volfkovich, Yu.M., Effects of the porous structure of platinum on the adsorption of sulfate and chloride anions, *Sov. Electrochem.*, 1983, vol. 19, p. 381.
130. Volfkovich, Yu.M. and Shkolnikov, E.I., Analysis of the macrokinetic operating-conditions of porous gas-diffusion electrodes, *Sov. Electrochem.*, 1983, vol. 19, p. 586.
131. Volfkovich, Yu.M. and Shkolnikov, E.I., Influence of the porous structure on the characteristics of hydrophobic gas-diffusion electrodes, *Sov. Electrochem.*, 1983, vol. 19, p. 1177.
132. Volfkovich, Yu.M., Shkolnikov, E.I., Dubasova, V.S., and Ponomarev, V.A., Development of methods for the investigation of porous structures and establishment of the nature of their influence on the macrokinetics of processes in gas-diffusion electrodes, *Sov. Electrochem.*, 1983, vol. 19, p. 681.
133. Wu, G., Chen, Y.-Sh., and Xu, B.-Q., Remarkable support effect of SWNTs in Pt catalyst for methanol electrooxidation, *Electrochem. Comm.*, 2005, vol. 7, p. 1237.
134. Frackowiak, B.-Q., Lot, B.-Q., Cacciaguerra, T., and Beguin, F., Carbon nanotubes with Pt–Ru catalyst for methanol fuel cell, *Electrochem. Comm.*, 2006, vol. 8, p. 129.
135. Guo, D.-J. and Li, H.-L., Electrocatalytic oxidation of methanol on Pt modified single-walled carbon nanotubes, *J. Power Sources*, 2006, vol. 160, p. 44.
136. Wang, C.-H., Shih, H.-C., Tsai, Y.-T., Du, H.-Y., Chen, L.-C., and Chen, K.-H., High methanol oxidation activity of electrocatalysts supported by directly grown nitrogen-containing carbon nanotubes on carbon, *Electrochim. Acta*, 2006, vol. 52, p. 1612.
137. Prabhuram, J., Zhao, T.S. Liang, Z.X., and Chen, R., A simple method for the synthesis of PtRu nanoparticles on the multi-walled carbon nanotube for the anode of a DMFC, *Electrochim. Acta*, 2007, vol. 52, p. 2649.
138. Chen, C.-C., Chen, C.-F., Chen, C.-M., and Chuang, F.-T., Modification of multi-walled carbon nanotubes by microwave digestion method as electrocatalyst supports for direct methanol fuel cell applications, *Electrochem. Comm.*, 2007, vol. 9, p. 159.
139. Tsai, M.-C., Yeh, T.-K., and Tsai, C.-H., An improved electrodeposition technique for preparing platinum and platinum–ruthenium nanoparticles on carbon nanotubes directly grown on carbon cloth for methanol oxidation, *Electrochem. Comm.*, 2006, vol. 8, p. 1445.
140. Wang, H.J., Yu, H., Peng, F., and Lv, P., Methanol electrocatalytic oxidation on highly dispersed Pt/sulfonated-carbon nanotubes catalysts, *Electrochem. Comm.*, 2006, vol. 8, p. 499.
141. Tusseeva, E.K., Mayorova, N.A., Sosenkin, V.E., Nikol'skaya, N.F., Volfkovich, Yu. M., Krestinin, A.V., Zvereva, G.I., Grinberg, V.A., and Khazova, O.A., Carbon nanotubes as a support for Pt-and Pt-Ru-catalysts of reactions proceeding in fuel cells, *Russ. J. Electrochem.*, 2008, vol. 44, p. 884.
142. Mayorova, N.A., Tusseeva, E.K., Sosenkin, V.E., Ry-chagov, A.Yu., Volfkovich, Yu.M., Krestinin, A.V., Zvereva, G.I., Zhigalina, O.M., and Khazova, O.A., Effect of the functionalizing of carbon nanotubes on the electrodeposited catalysts' structure and catalytic properties, *Russ. J. Electrochem.*, 2009, vol. 45, p. 1089.
143. He, D., Mu, S., and Pan, M., Perfluorosulfonic acid-functionalized Pt/carbon nanotube catalysts with enhanced stability and performance for use in proton exchange membrane fuel cells, *Carbon*, 2011, vol. 49, p. 82.
144. Matsumori, H., Takenaka, S., and Matsune, H., Preparation of carbon nanotube-supported Pt catalysts covered with silica layers; application to cathode catalysts for PEFC, *Appl. Catal. A*, 2010, vol. 373, p. 176.
145. Mirzaei, F., Parnian, M.J., and Rowshanzamir, S., Durability investigation and performance study of hydrothermal synthesized platinum-multi walled carbon nanotube nanocomposite catalyst for proton exchange membrane fuel cell, *Energy*, 2017, vol. 138, p. 696.
146. Cha, B.C., Jun, S., Jeong, B., Ezazi, M., Kwon, G., and Kim, D., Carbon nanotubes as durable catalyst supports for oxygen reduction electrode of proton exchange membrane fuel cells, *J. Power Sources*, 2018, vol. 401, p. 296.
147. Xu, J.B. and Zhao, T.S., Synthesis of well-dispersed Pt/carbon nanotubes catalyst using dimethylformamide as a cross-link, *J. Power Sources*, 2010, vol. 195, p. 1071.
148. Tong, X., Zhang, J., Zhang, G., Wei, Q., and Chenitz, R., Ultrathin carbon-coated Pt/carbon nanotubes: a highly durable electrocatalyst for oxygen reduction, *Chem. Mater.*, 2017, vol. 29, p. 9579.
149. Zhang, W., Minett, A.I., Gao, M., and Zhao, J., Integrated High-Efficiency Pt/Carbon Nanotube Arrays for PEM Fuel Cells, *Adv. Energy Mater.*, 2011, vol. 1, p. 671.
150. Kim, H. and Moon, S.H., Chemical vapor deposition of highly dispersed Pt nanoparticles on multi-walled carbon nanotubes for use as fuel-cell electrodes, *Carbon*, 2011, vol. 49, p. 1491.
151. Kanninen, P., Eriksson, B., Davodi, F., and Buan, M.E., Carbon corrosion properties and performance of multi-walled carbon nanotube support with and without nitrogen-functionalization in fuel cell electrodes, *Electrochim. Acta*, 2020, vol. 332, 135384.
152. Zhang, X., Zhang, J., Huang, H., Jiang, Q., and Wu, Y., Platinum nanoparticles anchored on graphene oxide-dispersed pristine carbon nanotube supports: High-performance electrocatalysts toward methanol

- electrooxidation, *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 258, p. 919.
153. Lee, J.W., Chung, S., and Kim, S., Preparation and electroactivity of Pt catalysts on unzipped multi-walled carbon nanotube and graphene oxide, *J. Nanosci. and Nanotechnol.*, 2020, vol. 20, p. 4998.
 154. Cha, B.C., Jun, S., Jeong, B., Ezazi, M., Kwon, G., and Kim, D., Carbon nanotubes as durable catalyst supports for oxygen reduction electrode of proton exchange membrane fuel cells, *J. Power Sources*, 2018, vol. 401, p. 296.
 155. Wang, Q., Dai, N., and Zheng, J.P., Preparation and catalytic performance of Pt supported on Nafion® functionalized carbon nanotubes, *J. Electroanal. Chem.*, 2020, vol. 854, 113508.
 156. Bharti, A. and Cheruvally, G., Influence of various carbon nano-forms as supports for Pt catalyst on proton exchange membrane fuel cell performance, *J. Power Sources*, 2017, vol. 360, p. 196.
 157. Cai, Z., Liu, C., Wu, G., Chen, X., and Chen, X., Palladium nanoparticles deposit on multi-walled carbon nanotubes and their catalytic applications for electro-oxidation of ethanol and glucose, *Electrochim. Acta*, 2013, vol. 112, p. 756.
 158. Yan, M., Jiang, Q., Zhang, T., Wang, J., and Yang, L., Three-dimensional low-defect carbon nanotube/nitrogen-doped graphene hybrid aerogel-supported Pt nanoparticles as efficient electrocatalysts toward the methanol electrooxidation, *J. Mater. Chem. A*, 2018, vol.6, p. 18165.
 159. Wang, C.C., Hung, K.Y., Ko, T.E., Hosseini, S., and Li, Y.Y., Carbon-nanotube-grafted and nano-Co₃O₄-doped porous carbon derived from metal-organic framework as an excellent bifunctional catalyst for zinc-air battery, *J. Power Sources*, 2020, vol. 452, 227841.
 160. Ghasemi, M., Ismail, M., Kamarudin, S.K., and Saeedfar, K., Carbon nanotube as an alternative cathode support and catalyst for microbial fuel cells, *Appl. Energy*, 2013, vol. 102, p. 1050.
 161. Korchagin, O.V., Zagudaeva, N.M., Radina, M.V., Bogdanovskaya, V.A., and Tarasevich, M.R., Electro-oxidation of hydrogen at Pt/carbon nanotube catalysts for hydrogen-air fuel cell, *Russ. J. Electrochem.*, 2017, vol. 53, p. 615.
 162. Li, F., Liang, J., Zhu, W., Song, H., Wang, K., and Li, C., In-Situ Liquid Hydrogenation of *m*-Chloronitrobenzene over Fe-Modified Pt/Carbon Nanotubes Catalysts, *Catalysts*, 2018, vol. 8, p. 62.
 163. Gurau, V., Bluemle, M.J., De Castro, E.S., Tsou, J., and Zawodzinski, T.A., Characterization of transport properties in gas diffusion layers for proton exchange membrane fuel cells: 1. Wettability (internal contact angle to water and surface energy of GDL fibers), *J. Power Sources*, 2006, vol. 160, p. 1156.
 164. Вольфкович, Ю.М., Сосенкин, В.Е., Никольская, Н.Ф., Кулова, Т.Л. Исследование пористой структуры и гидрофильно-гидрофобных свойств газодиффузионных слоев электродов топливных элементов с протонопроводящей мембраной. *Электрохимия*. 2008. Т. 44. С. 300. [Volfkovich, Yu.M., Sosenkin, V.E., Nikolskaya, N.F., and Kulova, T.L., Investigation of the porous structure and hydrophilic-hydrophobic properties of gas diffusion layers of fuel cell electrodes with a proton-conducting membrane, *Russ. J. Electrochem.*, 2008, vol. 44, p. 278.]
 165. Gostik, J.T., Fowler, M.W., Ioannidis, M.A., Pritzker, M.D., Volfkovich, Yu. M., and Sakars, A.V., Capillary pressure and hydrophilic porosity in gas diffusion layers for polymer electrolyte fuel cells, *J. Power Sources*, 2006, vol. 156, p. 375.
 166. Гуревич, И.Г., Вольфкович, Ю.М., Багоцкий, В.С. *Жидкостные пористые электроды*. Минск: Наука и техника. 1974. 248 с. [Gurevich, I.G., Volfkovich, Yu.M., and Bagotskii, V.S., *Liquid Porous Electrodes*, Minsk: Nauka i Tekhnika, Publ., 1974, 248 p. (in Rus).]
 167. Volfkovich, Yu.M. and Shkolnikov, E.I., Structural and wetting properties of fuel cell components I, II, II, *Sov. Electrochem.*, 1983, vol. 19, p. 586, 673, 1177.
 168. Fuller, T.F. and Newman, J., Water and thermal management in solid-polymer-electrolyte fuel cells, *J. Electrochem. Soc.* 1993, vol.140, p. 1218.
 169. Чизмаджев, Ю.А., Маркин, В.С., Тарасевич, М.Р., Чирков, Ю.Г. *Макрокинетика процессов в пористых средах*. Москва: Наука, 1971. 328 с. [Chizmadzhev, Yu.A., Markin, V.S., Tarasevich, M.R., and Chirkov, Yu.G., *Macrokinetics of processes in porous media*, Moscow: Nauka publ., 1971. 328 p. (in Rus).]
 170. Eikerling, M., Kharkats, Yu.I., Kornyshev, A.A., and Volfkovich, Yu.M., Phenomenological theory of electro-osmotic effect and water management in polymer electrolyte proton-conducting membranes, *J. Electrochem. Soc.*, 1998, vol. 145, p. 2684.
 171. Zawodzinski, T.A., Davey, Jr. J., Valerio, J., and Gottesfeld, S., The water content dependence of electro-osmotic drag in proton-conducting polymer electrolytes, *Electrochim. Acta*, 1995, vol. 40, p. 297.
 172. Сосенкин, В.Е., Вольфкович, Ю.М., Багоцкий, В.С. Электрохимические кривые затопления. *Электрохимия*. 1973. Т. 9. С. 514. [Sosenkin, V.E., Volfkovich, Yu.M., and Bagotzkii, V.S., Electrochemical flooding curves, *Sov. Electrochem.*, 1973, vol. 9, p. 394.]
 173. Вольфкович, Ю.М. Соотношение между электрохимическими и капиллярными свойствами топливного элемента с капиллярной мембраной. I. *Электрохимия*. 1978. Т. 14. с. 546. [Volfkovich, Yu.M., Relationship between Electrochemical and Capillary Properties of Capillary-Membrane Cell Elements, *Sov. Electrochem.*, 1978, vol.14, p. 425.]
 174. Вольфкович, Ю.М. Соотношение между электрохимическими и капиллярными свойствами топливного элемента с капиллярной мембраной. II. *Электрохимия*. 1978. Т. 14. с. 831. [Volfkovich, Yu.M., Relationship between Electrochemical and Capillary Properties of Capillary-Membrane Cell Elements. II, *Sov. Electrochem.*, 1978, vol.14, p.717.]
 175. Вольфкович, Ю.М. Соотношение между электрохимическими и капиллярными свойствами топливного элемента с капиллярной мембраной. III. *Электрохимия*. 1978. Т. 14. С. 1477. [Volfkovich, Yu.M., Relationship between Electrochemical and Capillary

- Properties of Capillary-Membrane Cell Elements. III, *Sov. Electrochem.*, 1978, vol. 14, p. 1282.]
176. Khrizolitova, M.A., Volfkovich, Yu. M., Mikhaleva, G.M., and Tabakman, L.S., Influence of capillary phenomena on electrochemical characteristics of phosphoric-acid-electrolyte matrix, *Sov. Electrochem.*, 1988, vol. 24, p. 709.
177. Conway, B., *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Berlin, Germany. Springer Science & Business Media, 2013, 636 p.
178. Bagotsky, V.S., Skundin, A.M., and Volfkovich, Yu.M., *Electrochemical Power Sources. Batteries, Fuel Cells, Supercapacitors*. N.J.: Jhon Wiely & Sons Inc. Publisher, 2015, 372 p.
179. Langendahl, P.-A., Roby, H., Potter, S., and Cook, M., Smoothing peaks and troughs: Intermediary practices to promote demand side response in smart grids, *Energy Res. Soc. Sci.*, 2019, vol. 58, 101277.
180. Chapaloglou, S., Nesiadis, A., Iliadis, P., Atsonios, K., Nikolopoulos, N., Grammelis, P., Yiakopoulos, C., Antoniadis, I., and Kakaras, E., Smart energy management algorithm for load smoothing and peak shaving based on load forecasting of an island's power system, *Appl. Energy*, 2019, vol. 238, p. 627.
181. Reihani, E., Motalleb, M., Ghorbani, R., and Saad Saoud, L., Load peak shaving and power smoothing of a distribution grid with high renewable energy penetration, *Renew. Energy*. 2016, vol. 86, p. 1372.
182. Shabshab, S.C., Lindahl, P.A., Nowocin, J.K., Donnal, J., Blum, D., Norford, L., and Leeb, S.B., Demand Smoothing in Military Microgrids through Coordinated Direct Load Control, *IEEE Trans. Smart Grid*, 2020, vol. 11, p. 1917.
183. Вольфович, Ю.М. Суперконденсаторы: проблемы и перспективы развития. *Успехи химии*. 2022. Т. 91. RCR5044. [Volfkovich, Yu.M., Supercapacitors: problems and development prospects, *Russ. Chem. Rev.*, 2022, vol. 91, RCR5044.]
184. Vorotyntsev, M., *Modern Aspects of Electrochemistry*, N.Y.: Plenum Press, 1986, vol. 17, p. 131.
185. Ермакова, А.С., Попова, А.В., Чайка, М.Ю., Кравченко, Т.А. Окислительно-восстановительная функционализация углеродных электродов электрохимических конденсаторов. *Электрохимия*. 2017. Т. 53. С. 687. [Ermakova, A.S., Popova, A.V., Chaika, M.Y., and Kravchenko, T.A., Redox functionalization of carbon electrodes of electrochemical capacitors, *Russ. J. Electrochem.*, 2017, vol. 53, p. 608.]
186. Yan, D., Bazant, M.Z., Biesheuvel, P.M., Pugh, M.C., and Dawson, F.P., Theory of linear sweep voltammetry with diffuse charge: Unsupported electrolytes, thin films, and leaky membranes, *Phys. Rev. E*, 2017, vol. 95, 033303.
187. Вольфович, Ю.М., Мазин, В.М., Уриссон, Н.А. Исследование работы двойнослойных конденсаторов на основе углеродных материалов. *Электрохимия*. 1998. Т. 34. С. 825. [Volfkovich, Yu. M., Mazin, V.M., and Urisson, N.A., The influence of the porous structure, microkinetics and diffusion properties on the charge-discharge behaviour of conducting polymers, *Russ. J. Electrochem.*, 1998, vol. 34, p. 740.]
188. de Levie, R., On porous electrodes in electrolyte solutions. I. Capacitance effects, *Electrochim. Acta*, 1963, vol. 8, p. 751.
189. de Levie, R., On porous electrodes in electrolyte solutions—IV, *Electrochim. Acta*, 1964, vol. 9, p. 1231.
190. Pell, W.G. and Conway, B.E., Voltammetry at a de Levie brush electrode as a model for electrochemical supercapacitor behaviour, *J. Electroanal. Chem.*, 2001, vol. 500, p. 121.
191. Kroupa, M., Offer, G.J., and Kosek, J., Modelling of supercapacitors: Factors influencing performance, *J. Electrochem. Soc.*, 2016, vol. 163, p. A2475.
192. Вольфович, Ю.М. Электрохимические суперконденсаторы (Обзор). *Электрохимия*. 2021. Т. 57. С. 197. [Volfkovich, Yu.M., Electrochemical Supercapacitors (a Review), *Russ. J. Electrochem.*, 2021, vol. 57, p. 311.]
193. Pandolfo, A.G. and Hollenkamp, A.F., Carbon properties and their role in supercapacitors, *J. Power Sources*, 2006, vol. 157, p. 11.
194. Simon, P. and Gogotsi, Y., Perspectives for electrochemical capacitors and related devices, *Nature materials*, 2020, vol. 19, p. 1151.
195. Inagaki, M., Konno, H., and Tanaike, O., Carbon materials for electrochemical capacitors. *J. Power Sources*, 2010, vol. 195, p. 7880.
196. Miller, J.R., Engineering electrochemical capacitor applications, *J. Power Sources*, 2016, vol. 326, p. 726.
197. Wang, L., Inagaki, M., and Toyoda, M., Carbon materials for electrochemical capacitors, *J. Power Sources*, 2010, vol. 195, p. 7880.
198. Largeot, C., Portet, C., Chmiola, J., Taberna, P.L., Gogotsi, Y., and Simon, P., Relation between the Ion Size and Pore Size for an Electric Double-Layer Capacitor, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2008, vol. 130, p. 2730.
199. Gryglewicz, G., Machnikowski, J., Lorenc-Grabowska, E., Lota, G., and Frackowiak, E., Effect of pore size distribution of coal-based activated carbons on double layer capacitance, *Electrochim. Acta*, 2005, vol. 50, p. 1197.
200. Wang, L., Fujita, M., and Inagaki, M., Effect of pore size distribution of coal-based activated carbons on double layer capacitance, *Electrochim. Acta*, 2007, vol. 52, p. 1296.
201. Тарасевич, М.Р. *Электрохимия углеродных материалов*. 1984, Москва: Наука, 254 с. [Tarasevich, M.R., *Electrochemistry of carbon materials*, 1984, Moscow: Nauka Publ., 254 p.]
202. Тарковская, И.А. *Окисленный уголь*. Киев: Наукова думка, 1981. 238 с. [Tarkovskaya, I.A., *Oxidized carbon*, Kiev: Naukova dumka, 1981, 238 p.]
203. Соляникова, А.С. (Ермакова, А.С.), Чайка, М.Ю., Парфенов, В.А., Кирик, С.Д., Кравченко, Т.А. Активация мезоструктурированных электродных материалов электрохимических конденсаторов. *Электрохимия*. 2015. Т. 51. С. 863. [Solyanikova, A.S., Chaika, M.Yu., Parfenov, V.A., Kirik, S.D., and Kravchenko, T.A., Activation of Mesostructured Electrode Materials for Electrochemical Capacitors, *Russ. J. Electrochem.*, 2015, vol. 51, p. 764.]
204. Вольфович, Ю.М., Горончаровская, И.В., Евсеев, А.К., Сосенкин, В.Е., Гольдин, М.М. Влияние

- электрохимического модифицирования активированных углей полипирролом на их структурные характеристики, состав поверхностных соединений и адсорбционные свойства. *Электрохимия*, 2017, Т. 53, С. 1616. [Volkovich, Yu.M., Goroncharovskaya, I.V., Evseev, A.K., Sosenkin, V.E., and Gol'din M.M., The Effect of Electrochemical Modification of Activated Carbons by Polypyrrole on Their Structure Characteristics, Composition of Surface Compounds, and Adsorption Properties, *Russ. J. Electrochem.*, 2017, vol. 53, p. 1363.]
205. Kodama, M., Yamashita, J., Soneda, Y., Hatori, H., and Kamegawa, H., Preparation and electrochemical characteristics of N-enriched carbon foam, *Carbon*, 2007, vol. 45, p. 1105.
 206. Oda, H.H., Yamashita, A.S., Minoura, M. Okamoto, and Morimoto, T., Modification of the oxygen-containing functional group on activated carbon fiber in electrodes of an electric double-layer capacitor, *J. Power Sources*, 2006, vol. 158, p. 1510.
 207. Hulicova, D., Kodama, M., and Hatori, H., Electrochemical performance of nitrogen-enriched carbons in aqueous and non-aqueous supercapacitors, *Chem. Mater.*, 2006, vol. 18, p. 2318.
 208. Guo, B., Ma, R., Li, Z., Guo, S., Luo, J., Yang, M., Liu, Q., Thomas, T., and Wang, J., Hierarchical N-Doped Porous Carbons for Zn–Air Batteries and Supercapacitors, *Nano-Micro Letters*, 2020, vol. 12, p. 2.
 209. Ghosh, S., Jeong, S.M., and Polaki, S.R., A review on metal nitrides/oxy-nitrides as an emerging supercapacitor electrode beyond oxide, *Korean J. Chem. Eng.*, 2018, vol. 35, p. 1389.
 210. Kodama, M., Yamashita, J., Soneda, Y., Hatori, H., Kamegawa, K., and Moriguchi, I., Structure and electrochemical capacitance of nitrogen-enriched mesoporous carbon, *Chem. Lett.*, 2006, vol. 35, p. 680.
 211. Li, W., Chen, D., Li, Z., Shi, Y., Wang, Y., Huang, J., Zhao, D., and Jiang, Z., Nitrogen enriched mesoporous carbon spheres obtained by a facile method and its application for electrochemical capacitor, *Electrochim. Commun.*, 2007, vol. 9, p. 569.
 212. Konno, H., Onishi, H., Yoshizawa, N., and Azumi, K., MgO-templated nitrogen-containing carbons derived from different organic compounds for capacitor electrodes, *J. Power Sources*, 2010, vol. 195, p. 667.
 213. Frackowiak, E., Lota, G., Machnikowski, J., Vix-Gutrl, C., and Beguin, F., Optimisation of supercapacitors using carbons with controlled nanotexture and nitrogen content, *Electrochim. Acta*, 2006, vol. 51, p. 2209.
 214. Guo, H. and Gao, Q., Boron and nitrogen co-doped porous carbon and its enhanced properties as supercapacitor, *J. Power Sources*, 2009, vol. 186, p. 551.
 215. Konno, H., Ito, T., Ushiro, M., Fushimi, K., and Azumi, K., High capacitance B/C/N composites for capacitor electrodes synthesized by a simple method, *J. Power Sources*, 2010, vol. 195, p. 1739.
 216. Sepelri, S., Garcia, B.B., Zhang, Q., and Cao, G., Enhanced electrochemical and structural properties of carbon cryogels by surface chemistry alteration with boron and nitrogen, *Carbon*, 2009, vol. 47, p. 1436.
 217. Volkovich, Yu.M., Bograchev, D.A., Rychagov, A.Yu., Sosenkin, V.E., and Chaika, M.Yu., Supercapacitors with carbon electrodes. Energy efficiency: modeling and experimental verification, *J. Solid State Electrochem.*, 2015, vol. 19, p. 1.
 218. Bograchev, D.A., Gryzlov, D.Yu., Sosenkin, V.E., and Volkovich, Yu. M., Modeling and experimental verification of operation of supercapacitors with carbon electrodes in non-aqueous electrolytes. The energy efficiency, *Electrochim. Acta*, 2019, vol. 319, p. 552.
 219. Рычагов, А.Ю., Измайлова, М.Ю., Сосёнкин, В.Е., Вольфкович, Ю.М., Деньщиков, К. К. Электрохимическое поведение дисперсного углерода в электролитах на основе ионной жидкости 1-метил-3-бутилимидозолий тетрафторборат. *Электрохим. энергетика*. 2015. Т.15. С. 3. [Rychagov, A.Yu., Izmaylova, M.Y., Sosenkin, V.E., Volkovich, Yu. M., and Denshchikov, K.K., Electrochemical behavior of dispersed carbon in electrolytes based on ionic liquid 1-methyl-3-butylimidazolium tetrafluoroborate, *Electrochem. energetics*, 2015, vol.15, p. 3 (in Rus.).]
 220. Lu, Y., Zhang, S., Yin, J., Bai, C., Zhang, J., Li, Y., Yang, Y., Ge, Z., Zhang, M., Wei, L., Ma, M., Ma, Y., and Chen, Y., Mesoporous activated carbon materials with ultrahigh mesopore volume and effective specific surface area for high performance supercapacitors, *Carbon*, 2017, vol. 124, p. 64.
 221. Efimov, M.N., Sosenkin, V.E., Volkovich, Yu.M., Vasilev, A.A., Muratov, D.G., Baskakov, S.A., Efimov, O.N., and Karpacheva, G.P., Electrochemical performance of polyacrylonitrile-derived activated carbon prepared via IR pyrolysis, *Electrochem. Commun.*, 2018, vol. 96, p. 98.
 222. Borenstein, A., Hanna, O., Attias, R., and Luski, S., Thierry Brousse and Doron Aurbach. Carbon-based composite materials for supercapacitor electrodes: a review, *J. Mater. Chem. A*, 2017, vol. 5, 12653.
 223. Wang, H., Zhong, Y., Li, Q., Yang, J., and Dai, Q., Cationic starch as a precursor to prepare porous activated carbon for application in supercapacitor electrodes, *J. Phys. and Chem. Solids*, 2008, vol. 69, p. 2420.
 224. Volkovich, Y.M., Mikhailin, A.A., Bograchev, D.A., Sosenkin, V.E., and Bagotsky, V.S., *Studies of supercapacitor carbon electrodes with high pseudocapitance*, *Recent Trend in Electrochem. Sci. and Technol.*, 2012, p. 159.
 225. Volkovich, Yu.M., Bograchev, D.A., Mikhailin, A.A., and Bagotsky, V.S., Supercapacitor carbon electrodes with high capacitance, *J. Solid State Electrochem.*, 2014, vol. 18, p. 135.
 226. Zhao, J. and Burke, A.F., Electrochemical capacitors: Materials, technologies and performance, *Energy Storage Mater.*, 2021, vol. 36, p. 31.
 227. Nishihara, H., Itoi, H., Kogure, T., Hou, P., Touhara, H., Okino, F., and Kyotani, T., Chem., Investigation of the ion storage/transfer behavior in an electrical double layer capacitor by using ordered microporous carbons as model materials, *Chemistry Eu. J.*, 2009, vol. 15, p. 5355.
 228. Рычагов, А.Ю., Вольфкович, Ю.М., Воротынцев, М.А., Квачева, Л.Д., Конев, Д.В., Крестинин, А.В., Кряжев, Ю.Г., Кузнецов, В.Л., Кукуш-

- кина, Ю.А., Мухин, В.М., Соколов, В.В., Червонобродов, С.П. Перспективные электродные материалы для суперконденсаторов. *Электрохим. энергетика*. 2012. Т. 12. С. 167. [Rychagov, A.Yu., Volkovich, Yu.M., Vorotyntsev, M.A., Kvacheva, M.A., Konev, D.V., Krestinin, A.V., Kryazhev, Yu.G., Kuznetsov, V.L., Kukushkina, Y.A., Mukhin, V.M., Sokolov, V.V., and Chervonobrodov, S.P., Promising electrode materials for supercapacitors, *Electrochem. Energetics*, 2012, vol. 12, p. 167 (in Rus).]
229. Ariyanto, T., Glaesel, J., Kern, A., Zhang, G., and Etzold, B.J., Improving control of carbide-derived carbon microstructure by immobilization of a transition-metal catalyst within the shell of carbide/carbon core-shell structures, *Beilstein J. Nanotechnol.*, 2019, vol. 10, p. 419.
230. Krüner, B., Odenwald, C., Tolosa, A., Schreiber, A., Aslan, M., Kickelbick, G., and Presser, V., Carbide-derived carbon beads with tunable nanopores from continuously produced polysilsesquioxanes for supercapacitor electrodes, *Sustainable Energy Fuels*, 2017, vol. 1. p. 1588.
231. Dhaka, T.P. Chapter 8 – *Simple Parallel-Plate Capacitors to High-Energy Density Future Supercapacitors: A Materials Review (Carbide-Derived Carbon – an overview)*, *Emerging Materials for Energy Conversion and Storage*, 2018, p. 247.
232. Yang, X., Fei, B., Ma, J., Liu, X., Yang, S., Tian, G., and Jiang, Z., Porous nanoplatelets wrapped carbon aerogel by pyrolysis of regenerated bamboo cellulose aerogels as supercapacitor electrodes, *Carbohydrate Polymers*, 2018, vol. 180, p. 385.
233. Baskakov, S.A., Baskakova, Y.V., Kabachkov, E.N., Dremova, N.N., Michtchenko, A., and Shulga, Yu.M., Novel Superhydrophobic Aerogel on the Base of Polytetrafluoroethylene, *ACS Appl. Mater. & Interfaces*, 2019, vol. 35, p. 32517.
234. Boinovich, Yu.M. and Emelyanenko, A.M., Hydrophobic materials and coatings: principles of design, properties and applications, *Russ. Chem. Rev.*, 2008, vol. 77, p. 583.
235. <http://www.ras.ru/news/shownews.aspx?id=b53dad2c-d02c-44b3-8955-305136cb8a30>.
236. Volkovich, Yu. M., Sosenkin, V.E., Mayorova, N.A., Rychagov, A.Yu., Baskakov, S.A., Kabachkov, E.N., Korepanov, V.I., Dremova, N.N., Baskakova, Y.V., and Shulga, Yu. M., PTFE/rGO Aerogels with Both Superhydrophobic and Superhydrophilic Properties for Electroreduction of Molecular Oxygen, *Energy & fuels*, 2020, vol. 34, p. 7573.
237. Volkovich, Yu.M., Sosenkin, V.E., Maiorova, N.A., Rychagov, A.Yu., Baskakov, S.A., Kabachkov, E.N., Korepanov, V.I., Dremova, N.N., Baskakova, Yu.V., and Shulga, Yu.M., Graphene-Based Aerogels Possessing Superhydrophilic and Superhydrophobic Properties and Their Application for Electroreduction of Molecular Oxygen, *Colloid J.*, 2021, vol. 83, p. 284.
238. Volkovich, Yu.M., Lobach, A.S., Spitsyna, N.G., Baskakov, S.A., Sosenkin, V.E., Rychagov, A.Yu., Kabachkov, E.N., Sakars, A., Michtchenko, A., and Shulga, Yu.M., Hydrophilic and hydrophobic pores in reduced graphene oxide aerogel, *J. Porous Mater.*, 2019, vol. 26, p. 1111.
239. Вольфович, Ю.М., Рычагов, А.Ю., Сосенкин, В.Е., Крестинин, А.В. Силовой электрохимический суперконденсатор на основе углеродных нанотрубок. *Электрохим. энергетика*. 2008. Т. 8. С.106. [Volkovich, Yu.M., Rychagov, A.Yu., Sosenkin, V.E., and Krestinin, A.V., A power electrochemical supercapacitor based on carbon nanotubes, *Electrochem. energetic*, 2008, vol. 8, p.106 (in Russian).]
240. Yang, Z., Tian, J., Yin, Z., Cui, C., Qian, W., and Wei, F., Carbon nanotube- and graphene-based nanomaterials and applications in high-voltage supercapacitor: A review, *Carbon*, 2019, vol. 141, p. 467.
241. Вольфович, Ю.М., Рычагов, А.Ю., Сосенкин, В.Е., Ефимов, О.Н., Осьмаков, М.И., Селиверстов, А.Ф. Измерение разными методами удельной поверхности углеродных наноматериалов. *Электрохимия*. 2014. Т. 50. С. 1222. [Volkovich, Yu. M., Rychagov, A.Yu., Sosenkin, V.E., Efimov, O.N., Os'makov, M.I., and Seliverstov, A.F., Measuring the Specific Surface Area of Carbon Nanomaterials by Different Methods, *Russ. J. Electrochem.*, 2014, vol. 50, p. 1099.]
242. Dong, B., He, B.L., Xu, C.L., and Li, H.L., Preparation and electrochemical characterization of polyaniline/multi-walled carbon nanotubes composites for supercapacitor, *Materials Science and Engineering B.*, 2007, vol. 143, p. 7.
243. Wang, J., Xu, Y., Chen, X., and Sun, X., Capacitance properties of single wall carbon nanotube/polypyrrole composite films, *Composites Science and Technology*, 2007, vol. 67, p. 2981.
244. Dong, B., He, B.L., Xu, C.L., and Li, H.L., Preparation and electrochemical characterization of polyaniline/multi-walled carbon nanotubes composites for supercapacitor, *Mater. Sci. and Engineering B*, 2007, vol. 143, p. 7.
245. Honda, Y., Takeshige, M., Shiozaki, H., Kitamura, T., Yoshikawa, K., Chakarabarti, S., Suekane, O., Pan, L., Nakayama, Y., Yamagata, M., and Ishikawa, M., Vertically aligned double-walled carbon nanotube electrode prepared by transfer methodology for electric double layer capacitor, *J. Power Sources*, 2008, vol. 185, p. 1580.
246. Chee, W.K., Lim, W.K., Zainal, H.N., Huang, Z., Harrison, N.M., and Andou, Y., Flexible Graphene-Based Supercapacitors: A Review, *J. Phys. Chem. C*, 2016, vol. 120, p. 4153.
247. Eftekhari, A., Shulga, Y.M., Baskakov, S.A., and Gutsev, G.L., Graphene oxide membranes for electrochemical energy storage and conversion, *Intern. J. Hydrogen energy*, 2018, vol. 43, p. 2307.
248. Shulga, Yu.M., Baskakova, S.A., Baskakova, Yu.V., Lobach, A.S., Kabachkov, E.N., Volkovich, Yu.M., Sosenkin, V.E., Shulga, N.Yu., Nefedkin, S.I., Kumar, Y., and Michtchenko, A., Preparation of graphene oxide-humic acid composite-based ink for printing thin film electrodes for micro-supercapacitors, *J. Alloys and Compounds*, 2018, vol. 730, p. 88.
249. Shulga, Yu.M., Baskakov, S.A., Baskakova, Y.V., Lobach, A.S., Volkovich, Yu. M., Sosenkin, V.E., Shulga, N.Yu., Parkhomenko, Y.N., Michtchenko, A., and Kumar, Y., Hybrid porous carbon materials derived

- from composite of humic acid, *Microporous and Mesoporous Mater.*, 2017, vol. 245, p. 24.
250. Кряжев, Ю.Г., Вольфович, Ю.М., Мельников, И.П., Рычагов, А.Ю., Тренихин, М.В., Солодовниченко, В.С., Лихолобов, В.А. Синтез и исследование электрохимических свойств нанокompозита с графеноподобными частицами, встроенными в высокопористую углеродную матрицу. *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2017. Т. 53. С. 422. [Kryazhev, Yu.G., Volfkovich, Yu.M., Mel'nikov, V.P., Rychagov, A.Yu., Trenikhin, M.V., Solodovnichenko, V.S., and Likholobov, V.A., Synthesis and study of electrochemical properties of nanocomposites with graphene-like particles integrated into a high-porosity carbon matrix, *Protection Metals and Phys. Chem. Surfaces*, 2017, vol. 53, p. 422.]
 251. Shulga, Yu.M., Baskakov, S.A., Baskakova, Yu.V., Volfkovich, Yu.M., Shulga, N.Yu., Skryleva, E.A., Parkhomenko, Y.N., Belay, K.G., Gutsev, G.L., Rychagov, A.Y., Sosenkin, V.E., and Kovalev, I.D., Supercapacitors with graphene oxide separators and reduced graphite oxide electrodes, *J. Power Sources*, 2015, vol. 279, p. 722.
 252. Ke, Q. and Wang, J., Graphene-based materials for supercapacitor electrodes e A review, *J. Materiomics*, 2016, vol. 2, p. 37.
 253. Lee, H. and Lee, K.S., Interlayer distance controlled graphene, supercapacitor and method of producing the same, *US Patent* 10, 214, 422 B2, 2019.
 254. Yang, X., Cheng, C., Wang, Y., Qiu, L., and Li, D., Liquid-Mediated Dense Integration of Graphene Materials for Compact Capacitive Energy Storage, *Science*, 2013, vol. 341, p. 534.
 255. Liu, H., Wang, Y., Gou, X., Qi, T., Yang, J., and Ding, Y., Three-dimensional graphene/polyaniline composite material for high-performance supercapacitor applications, *Mater. Sci. and Engineering B*, 2013, vol. 178, p. 293.
 256. Aboutalebi, H., Chidembo, A.T., Salari, M., Konstantinov, K., Wexler, D., Liu, H.K., and Dou, S.X., Comparison of GO, GO/MWCNTs composite and MWCNTs as potential electrode materials for supercapacitors, *Energy Environ. Sci.*, 2011, vol. 4, p. 1855.
 257. Zhong, M., Song, Y., Li, Y., Ma, C., Zhai, X., Shi, J., Guo, Q., and Liu, L., Effect of reduced graphene oxide on the properties of an activated carbon cloth/polyaniline flexible electrode for supercapacitor application, *J. Power Sources*, 2012, vol. 217, p. 6.
 258. Sun, D., Yan, X., Lang, J., and Xue, Q., High performance supercapacitor electrode based on graphene paper via flame-induced reduction of graphene oxide paper, *J. Power Sources*, 2013, vol. 222, p. 52.
 259. Zhou, Z. and Wu, X.F., Graphene-beaded carbon nanofibers for use in supercapacitor electrodes: Synthesis and electrochemical characterization, *J. Power Sources*, 2013, vol. 222, p. 410.
 260. Mohammadi, A., Arsalani, N., Tabrizi, A.G., Moosavifard, S.E., Naqshbandi, Z., and Ghadimi, L.S., Engineering rGO-CNT wrapped Co₃S₄ nanocomposites for high-performance asymmetric supercapacitors, *Chem. Engineering J.*, 2018, vol. 334, p. 66.
 261. Smirnov, V.A., Denisov, N.N., Dremova, N.N., Volfkovich, Yu.M., Rychagov, A.Yu., Sosenkin, V.E., Belay, K.G., Gutsev, G.L., Shulga, N.Yu., and Shulga, Yu.M., A comparative analysis of graphene oxide films as proton conductors, *Appl. Phys. A*, 2014, vol. 117, p. 1859.
 262. Volfkovich, Yu.M., Lobach, A.S., Spitsyna, N.G., Baskakov, S.A., Sosenkin, V.E., Rychagov, A.Yu., Kabachkov, E.N., Sakars, A., Michtchenko, A., and Shulga, Yu.M., Hydrophilic and Hydrophobic Pores in Reduced Graphene Oxide Aerogel, *J. Porous Mater.* 2019, vol. 26, p. 1111.
 263. Guo, S., Li, H., Zhang, H., Hawaz, H., Chen, S., Zhang, X., and Xu, F., Lignin carbon aerogel/nickel binary network for cubic supercapacitor electrodes with ultra-high areal capacitance, *Carbon*, 2021, vol. 174, p. 500.
 264. Yang, Z., Tian, J., Yin, Z., Cui, C., Qian, W., and Wei, F., Carbon nanotube-and graphene-based nanomaterials and applications in high-voltage supercapacitor: A review, *Carbon*, 2019, vol. 141, p. 467.
 265. Shulga, Yu.M., Baskakov, S.A., Baskakova, Yu.V., Volfkovich, Yu. M., Shulga, N.Yu., Skryleva, E.A., Parkhomenko, Y.N., Belay, K.G., Gutsev, G.L., Rychagov, A.Yu. Sosenkin, V.E., and Kovalev, I.D., Supercapacitors with graphene oxide separators and reduced graphite oxide electrodes, *J. Power Sources*, 2015, vol. 279, p. 722.
 266. Liu, T., Zhang, F., Song, Y., and Li, Y., Revitalizing carbon supercapacitor electrodes with hierarchical porous structures, *J. Mater. Chem. A*, 2017, vol. 5, p. 17705.
 267. Yang, X., Li, Y., Zhang, P., Sun, L., Ren, X., and Mi, H., Hierarchical hollow carbon spheres: Novel synthesis strategy, pore structure engineering and application for micro-supercapacitor, *Carbon*, 2020, vol. 157, p. 70.
 268. Xia, K., Gao, Q., Jiang, J., and Hu, J., Hierarchical porous carbons with controlled micropores and mesopores for supercapacitor electrode materials, *Carbon*, 2008, vol. 46, p. 1718.
 269. Xu, H., Wang, L., Zhang, Y., Chen, Y., and Gao, S., Pore-structure regulation of biomass-derived carbon materials for an enhanced supercapacitor performance, *Nanoscale*, 2021, vol. 13, p. 10051.
 270. Tang, Z., Li, X., Sun, T., Shen, S., Huixin, X., and Yang, J., Porous crumpled graphene with hierarchical pore structure and high surface utilization efficiency for supercapacitor, *Microporous and Mesoporous Mater.*, 2018, vol. 272, p. 40.
 271. Zhou, Y., Ren, X., Du, Y., Jiang, Y., Wan, J., and Ma, F., In-situ template cooperated with urea to construct pectin-derived hierarchical porous carbon with optimized pore structure for supercapacitor, *Electrochim. Acta*, 2020, vol. 355, 136801.
 272. Xing, W., Huang, C.C., Zhuo, S.P., Yuan, X., and Wang, G.Q., Hierarchical porous carbons with high performance for supercapacitor electrodes, *Carbon*, 2009, vol. 47, p. 1715.
 273. Yang, X., Zhao, S., Zhang, Z., Chi, Y., and Yang, C., Pore structure regulation of hierarchical porous carbon derived from coal tar pitch via pre-oxidation strat-

- egy for high-performance supercapacitor, *J. Colloid Interface Sci.*, 2022, vol. 614, p. 298.
274. Li, Z., Cheng, A., Zhong, W., Ma, H., Si, M., Ye, X., and Li, Z., Facile fabrication of carbon nanosheets with hierarchically porous structure for high-performance supercapacitor, *Microporous and Mesoporous Mater.*, 2020, vol. 306, 110440.
275. Kim, J., Eum, J.H., Kang, J., Kwon, O., Kim, H., and Kim, D.W., Tuning the hierarchical pore structure of graphene oxide through dual thermal activation for high-performance supercapacitor, *Scientific reports*, 2021, vol. 11, p. 2063.
276. Zhang, X., Zhang, H., Li, C., Wang, K., Sun, X., and Ma, Y., Recent advances in porous graphene materials for supercapacitor applications, *Rsc Advances*, 2014, vol. 4, p. 45862.
277. Chen, H., Liu, D., Shen, Z., Bao, B., Zhao, S., and Wu, L., Functional biomass carbons with hierarchical porous structure for supercapacitor electrode materials, *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 180, p. 241.
278. Volkovich, Yu. M., Rychagov, A.Yu., and Sosenkin, V.E., Effect of the Porous Structure on the Electrochemical Characteristics of Supercapacitor with Nanocomposite Electrodes Based on Carbon Nanotubes and Resorcinol-Formaldehyde Xerogel, *Russ. J. Electrochem.*, 2022, vol. 58, p. 730.
279. Chang, B., Yin, H., Zhang, X., Zhang, S., and Yang, B., Chemical blowing strategy synthesis of nitrogen-rich porous graphitized carbon nanosheets: morphology, pore structure and supercapacitor application, *Chem. Engineering J.*, 2017, vol. 312, p. 191.
280. Lee, E.J., Lee, L., Abbas, M.A., and Bang, J.H., The influence of surface area, porous structure, and surface state on the supercapacitor performance of titanium oxynitride: implications for a nanostructuring strategy, *Phys. Chem.*, 2017, vol. 19, p. 21140.
281. Luo, X., Chen, X., and Mo, Y., A review of charge storage in porous carbon-based supercapacitors, *New Carbon Materials*, 2021, vol. 36, p. 49.
282. Zhang, X., Li, H., Zhang, K., Wang, Q., and Qin, B., Strategy for preparing porous graphitic carbon for supercapacitor: balance on porous structure and graphitization degree, *J. Electrochem. Soc.*, 2018, vol. 165, p. A2084.
283. Xie, L., Su, F., Xie, L., Guo, X., Wang, Z., and Kong, Q., Effect of pore structure and doping species on charge storage mechanisms in porous carbon-based supercapacitors, *Mater. Chem. Front*, 2020, vol. 4, p. 2610.
284. Heo, Y.J., Lee, H.I., Lee, J.W., Park, M., and Rhee, K.Y., Optimization of the pore structure of PAN-based carbon fibers for enhanced supercapacitor performances via electrospinning, *Composites Part B: Engineering*, 2019, vol. 161, p. 10.
285. Lin, Z., Xiang, X., Peng, S., Jiang, X., and Hou, L., Facile synthesis of chitosan-based carbon with rich porous structure for supercapacitor with enhanced electrochemical performance, *J. Electroanal. Chem.*, 2018, vol. 823, p. 563.
286. Long, C., Jiang, L., Wu, X., Jiang, Y., Yang, D., and Wang, C., Facile synthesis of functionalized porous carbon with three-dimensional interconnected pore structure for high volumetric performance, *Carbon*, 2015, vol. 93, p. 412.
287. Kim, T.Y., Jung, G., Yoo, S., Suh, K.S., and Ruoff, R.S., Activated graphene-based carbons as supercapacitor electrodes with macro- and mesopores, *ACS Nano*, 2013, vol. 7, p. 6899.
288. Hao, P., Zhao, Z., Tian, J., Li, H., Sang, Y., Yu, G., Cai, H., and Liu, H., Hierarchical porous carbon aerogel derived from bagasse for high performance supercapacitor electrode, *Nanoscale*, 2014, vol. 6, p. 12120.
289. Shimizu, T., Kobashi, K., and Nakajima, H., Supercapacitor Electrodes of Blended Carbon Nanotubes with Diverse Conductive Porous Structures Enabling High Charge/Discharge Rates, *ACS Appl. Energy Mater.*, 2021, vol. 4, p. 9712.
290. Fisher, R.A., Watt, M.R., and Ready, W.J., Functionalized Carbon Nanotube Supercapacitor Electrodes: A Review on Pseudocapacitive Materials, *J. Solid State Sci. Technol.*, 2013, vol. 2, p. 2 M3170.
291. Zhang, Y., Chen, H., Wang, S., Zhao, X., and Kong, F., Regulatory pore structure of biomass-based carbon for supercapacitor applications, *Microporous and Mesoporous Mater.*, 2020, vol. 297, 110032.
292. Liu, X., Li, S., Mi, R., Mei, J., Liu, L.M., Cao, L., Lau, W.M., and Liu, H., Porous structure design of carbon xerogels for advanced supercapacitor, *Appl. Energy*, 2015, vol. 153, p. 32.
293. Zhi, M., Yang, F., Meng, F., and Li, M., Effects of pore structure on performance of an activated-carbon supercapacitor electrode recycled from scrap waste tires, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2014, vol. 2, p. 1592.
294. Zhao, J., Lai, C., Dai, Y., and Xie, J., Pore structure control of mesoporous carbon as supercapacitor material, *Mater. Lett.*, 2007, vol. 61, p. 4639.
295. Jung, S.M., Mafra, D.L., Lin, C.T., Jung, H.Y., and Kong, J., Controlled porous structures of graphene aerogels and their effect on supercapacitor performance, *Nanoscale*, 2015, vol. 7, p. 4386.
296. Xiong, C., Li, B., Lin, X., Liu, H., Xu, Y., Mao, J., and Duan, C., The recent progress on three-dimensional porous graphene-based hybrid structure for supercapacitor, *Composites Part B: Engineering*, 2019, vol. 165, p. 10.
297. Celzard, A., Collas, F., Mareche, J.F., and Furdin, G., Porous electrodes-based double-layer supercapacitors: pore structure versus series resistance, *J. Power Sources*, 2002, vol. 108, p. 153.
298. Song, M., Zhou, Y., Ren, X., Wan, J., Du, Y., and Wu, G., Biowaste-based porous carbon for supercapacitor: The influence of preparation processes on structure and performance, *J. Colloid Interface Sci.*, 2019, vol. 535, p. 276.
299. Gang, B., Zhang, F., Li, X., Zhai, B., Wang, X., and Song, Y., A lactuca-derived porous carbon for high-performance electrode materials in supercapacitor: Synergistic effect of porous structure and graphitization degree, *J. Energy Storage*, 2021, vol. 33, 102132.
300. Borchardt, L., Oschatz, M., and Kaskel, S., Materials Horizons, Tailoring porosity in carbon materials for

- supercapacitor applications, *Mater. Horiz.*, 2014, vol. 1, p. 157.
301. Snook, G.A., Kao, P., and Best, A.S., Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes, *J. Power Sources*, 2011, vol. 196, p. 1.
302. Peng, C., Zhang, S., Jewell, D., and Chen, G.Z., Carbon nanotube and conducting polymer composites for supercapacitors, *Progress in Natural Sci.*, 2008, vol. 8, p. 777.
303. Huang, Z., Li, L., Wang, Y., Zhang, C., and Liu, T., Polyaniline/graphene nanocomposites towards high-performance supercapacitors: A review., *Composites Commun.*, 2018, vol. 8, p. 83.
304. Wang, J., Xu, Y., Chen, X., and Sun, X., Capacitance properties of single wall carbon nanotube/polypyrrole composite films, *Composit. Sci. and Technol.*, 2007, vol. 67, p. 2981.
305. Kim, B.C., Kwon, J.S., Ko, J.M., Park, J.H., Too, C.O., and Wallace, G.G., Preparation and enhanced stability of flexible supercapacitor prepared from Nafion/polyaniline nanofiber, *Synthetic Metals*, 2010, vol. 160, p. 94.
306. Cong, H.P., Ren, X.C., Wang, P., and Yu, S.H., Flexible graphene–polyaniline composite paper for high-performance supercapacitor, *Energy Environ. Sci.*, 2013, vol. 6, p. 1185.
307. Qin, W., Jian-ling, L., Fei, G., Wen-sheng, L., Kezhong, W., and Xin-dong, W. Poly(ethylenedioxythiophene) (PEDOT) as polymer electrode in redox supercapacitor, *New Carbon Materials*, 2008, vol. 1, p. 275.
308. Cai, J.J., Kong, L.B., Zhang, J., Luo, Y.C., and Kang, L., A novel polyaniline/mesoporous carbon nano-composite electrode for asymmetric supercapacitor, *Chinese Chem. Lett.*, 2010, vol. 21, p. 1509.
309. Yang, M., Cheng, B., Song, H., and Chen, X., Preparation and electrochemical performance of polyaniline-based carbon nanotubes as electrode material for supercapacitor, *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 55, p. 7021.
310. Fang, Y., Liu, J., Yu, D.J., Wicksted, J.P., Kalkan, K., Topal, C.Q., Flanders, B.N., Wu, J., and Li, J., Self-supported supercapacitor membranes: Polypyrrole-coated carbon nanotube networks enabled by pulsed electrodeposition, *J. Power Sources*, 2010, vol. 195, p. 674.
311. Vorotyntsev, M.A., Konev, D.V., Devillers, Ch.H., Bezverkhy, I., and Heintz, O., Electroactive polymeric material with condensed structure on the basis of magnesium(II) polyporphine, *Electrochim. Acta*, 2011, vol. 56, p. 3436.
312. Вольфович, Ю.М., Золотова, Т.К., Бобе, С.Л., Шлепаков, А.В., Багоцкий, В.С. Влияние пористой структуры, межфазной емкости, кинетических и диффузионных характеристик на разрядные и зарядные кривые полианилиновых электродов. *Электрохимия*. 1993. Т. 29. С. 647. [Volfkovich, Yu. M., Zolotova, T.K., Bobe, S.L., Shlepakov, A.V., and Bagotsky, V.S., Influence of porous structure, interfacial capacitance, kinetic and diffusion characteristics on discharge and charging curves of polyaniline electrodes, *Russ. J. Electrochem.*, 1993, vol. 29, p. 1094.]
313. Volfkovich, Yu.M., Bagotsky, V.S., Zolotova, T.K., and Pisarevskaya, E.Yu., The influence of the porous structure, microkinetics and diffusion properties on the charge-discharge behaviour of conducting polymers, *Electrochim. Acta*, 1996, vol. 41, p.1905.
314. Volfkovich, Yu. M., Levi, M.D., Zolotova, T.K., and Pisarevskaya, E.Yu., Porous structure of electrosynthesized poly(p-phenylene) films characterized by the standard porosimetry technique, *Polymer Commun.*, 1993, vol. 34, p. 2443.
315. Korosy, F., Physics of ionits, *Nature*, 1963, vol. 198, p. 4883.
316. Гнусин, Н.П., Гребенюк, В.Д., Певницкая, М.В. *Электрохимия ионитов*. Новосибирск: Наука, 1972. 236 с. [Gnusin, N.P., Grebenyuk, V.D., and Pevnitskaya, M.V., *Ionits Electrochemistry*, Novosibirsk: Nauka Publ., 1972, 236 с. (in Rus.).]
317. Рианде, Е. *Физика электролитов*. Москва: Мир, 1978. 358 с. [*Electrolyte Physics*, Mir Publ., 358 p. (in Rus.).]
318. Гельферих, Р. *Иониты*. Москва: Иностран. лит., 1962, 387 с. [Gel'ferikh, *Ionits*. Moscow: International literature Publ., 1962, 387 p. (in Rus.).]
319. Вольфович, Ю.М., Лужин, В.К., Ванюлин, А.Н., Школьников, Е.И., Блинов, И.А. Применение метода эталонной порометрии для исследования пористой структуры ионообменных мембран. *Электрохимия*. 1984. Т. 20. С. 656. [Volfkovich, Yu.M., Luzhin, V.K., Vanyulin, A.N., Shkolnikov, E.I., and Blinov, I.A., Application of the standard porosimetry method for investigation of ion-exchange membranes porous structure, *Sov. Electrochem.*, 1984, vol. 20, p. 613.]
320. Вольфович, Ю.М. Влияние двойного электрического слоя у внутренней межфазной поверхности ионита на его электрохимические и сорбционные свойства. *Электрохимия*. 1984. Т. 20. С. 665. [Volfkovich, Yu.M., The influence of electric double layer at inner interphase surface of ion-exchange membrane on its electrochemical and sorption properties, *Sov. Electrochem.*, 1984, vol. 20, p. 664.]
321. Дамаскин, Б.Б., Петрий, О.А., Цирлина, Г.А. *Электрохимия*. Изд. Химия, 2001. 624 с. Damaskin, B.B., Petry, O.A., and Tzirliina, G.A., *Electrochemistry*, Chem. Publ., 2001. 624 p. (in Russian)
322. Духин, С.С. *Электропроводность и электрокинетические свойства дисперсных систем*. Киев: Наукова думка, 1975. 388 с. [Dukhin, S.S., *Electrical conductivity and electrokinetic properties of dispersed systems*, Kiev: Naukova dumka Publ., 1975. 388 p. (in Rus.).]
323. Карнаузов, А.П. В кн.: Моделирование пористых материалов. Новосибирск: Изд. Института катализа СО АН СССР, 1976. 428 с. [Karnaukhov, A.P., in book: *Modeling of porous materials*. Novosibirsk: Institute of Catalysis. Publ., 1976. 428 p. (in Rus.).]
324. Заболоцкий, В.И., Никоненко, В.В. *Перенос ионов в мембранах*. Москва: Наука, 1996. 392 с. [Zabolotskii, V.I. and Nikonenko, V.V., *Ion transfer in membranes*, Moscow: Nauka Publ., 1996, 392 p. (in Rus.).]
325. Кардаш, М.М., Шкабара, А.И., Павлов, А.В. Получение листовых волокнистых хемосорбцион-

- ных фильтров “Поликон”. *Хим. волокна*. 2007. № 1. С. 30. [Kardash, M.M., Shkabara, A.I., and Pavlov, A.V., Production of sheet fibrous chemisorption filters “Polikon”. *Chem. Fibers*, 2007, № 1, p. 30. (in Rus.)]
326. Кононенко, Н.А., Березина, Н.П., Вольфкович, Ю.М., Школьников, Е.И., Блинов, И.А. Исследование структуры ионообменных материалов методом эталонной порометрии. *Журн. прикл. химии*. 1985. Т. 58. С. 2199. [Kononenko, N.A., Berezhina, N.P., Volkovich, Yu. M., Shkol'nikov, E.I., and Blinov, I.A., Investigation of ion-exchange materials structure by standard porosimetry method, *J. Appl. Chem. USSR*, 1985, vol. 58, p. 2029.]
327. Березина, Н.П., Кононенко, Н.А., Вольфкович, Ю.М., Фрейдлин, Ю.Г., Черноскутова, Л.Г. Физико-химические свойства анионо-катионообменных мембран мозаичной структуры. *Электрохимия*. 1989. Т. 25. С. 1009. [Berezina, N.P., Kononenko, N.A., Volkovich, Yu.M., Freidlin, Yu.G., and Chernoskutova, L.G., Physicochemical Properties of Mosaic Membranes Exchanging Anions and Cations, *Russ. J. Electrochem.*, 1989, vol. 25, p. 912.]
328. Гнусин, Н.П., Березина, Н.П., Демина, О.А., Кононенко, Н.А. Физико-химические принципы тестирования ионообменных мембран. *Электрохимия*. 1996. Т. 32. С. 173. [Gnusin, N.P., Berezhina, N.P., Demina, O.A., and Kononenko, N.A., Physicochemical Principles of Testing Ion-Exchange Membranes, *Russ. J. Electrochem.*, 1996, vol. 32, p. 154.]
329. Волков, В.В., Мchedlishvili, Б.В., Ролдугин, В.И., Иванчев, С.С., Ярославцев, А.Б. Мембраны и нанотехнологии. Обзор. *Рос. нанотехнологии*. 2008. Т. 3. С. 67. [Volkov, V.V., Mchedlishvili, B.V., Roldugin, V.I., Ivanchev, S.S., and Yaroslavtsev, A.B., Review, *Nanotechnologies in Russia*, 2008, vol. 3, p. 656.]
330. Rica, R.A., Ziano, R., Salerno, D., Mantegazza, F., and Brogioli, D., Thermodynamic Relation between Voltage-Concentration Dependence and Salt Adsorption in Electrochemical Cells, *Phys. Rev. Lett*, 2012, vol. 109, 156103.
331. Farmer, J.C., Fix, D.V., Mack, G.V., Pekala, R.W., and Poco, J.F., *The Use of Capacitive Deionization with Carbon Aerogel Electrodes to Remove Inorganic Contaminants from Water*, Low Level Waste Conference, Orlando, USA (1995).
332. Oren, Y., Desalination. Capacitive deionization (CDI) for desalination and water treatment – past, present and future (a review), *Desalination*, 2008, vol. 228, p. 1.
333. Strathmann, H., *Ion-Exchange Membrane Processes in Water Treatment Sustainability Science and Engineering*, Elsevier Publ., 2010. 498 p.
334. Avraham, E., Noked, M., Bouhadana, Y., Soffer, A., and Aurbach, D., Limitations of charge efficiency in capacitive deionization II. On the behavior of cdi cells comprising two activated carbon electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, 2009, vol. 156, p.157.
335. Suss, M.E., Baumann, T.F., Bourcier, W.L., Spadacini, C.M., Rose, K.A., Santiago, J.G., and Stadermann, M., Capacitive desalination with flow-through electrodes, *Energy Environ. Sci.*, 2012, vol. 5, p. 9511.
336. Rica, R.A., Ziano, R., Salerno, D., Mantegazza, F., and Brogioli, D., Thermodynamic Relation between Voltage-Concentration Dependence and Salt Adsorption in Electrochemical Cells, *Phys. Rev. Lett*, 2012, vol. 109, 156103.
337. Porada, S., Zhao R., Van Der Wal, A., Presser, V., and Biesheuvel, P.M., Review on the science and technology of water desalination by capacitive deionization, *Prog. Mater. Sci.*, 2013, vol. 58, p. 1388.
338. Jande, Y.A.C. and Kim, W.S., Desalination using capacitive deionization at constant current, *Desalination*, 2013, vol. 329, p. 29.
339. Soffer, A. and Folman, M., The electrical double layer of high surface porous on carbon electrode, *J. Electroanal. Chem.*, 1972, vol. 38, p. 25.
340. Li, H., Pan, L., Lu, T., Zhan, Y., Nie, C., and Sun, Z., A comparative study on electrosorptive behavior of carbon nanotubes and graphene for capacitive deionization, *J. Electroanal. Chem.*, 2011, vol. 653, p. 40.
341. Вольфкович, Ю.М. Емкостная деионизация воды. Обзор. *Электрохимия*. 2020. Т. 56. С. 1. [Volkovich, Yu.M., Capacitive Deionization of Water (A Review), *Russ. J. Electrochem.*, 2020, vol. 56, p. 18.]
342. Ma, X., Wang, H., Wu, Q., Zhang, J., Liang, D., Lu, S., and Xiang, Y., Bamboo like Carbon Microfibers Derived from Typha Orientalis Fibers for Supercapacitors and Capacitive Deionization, *J. Electrochem. Soc.*, 2019, vol. 166(2), p. A236.
343. Zhao, R., Porada, S., Biesheuvel, P.M., and van der Wal, A., Energy consumption in membrane capacitive deionization for different water recoveries and flow rates, and comparison with reverse osmosis, *Desalination*, 2013, vol. 330, p. 35.
344. Kang, J., Kim, T., Jo, K., and Yoon, J., Comparison of salt adsorption capacity and energy consumption between constant current and constant voltage operation in capacitive deionization, *Desalination*, 2014, vol. 352, p. 52.
345. Kim, T., Dykstra, J.E., Porada, S., Yoon, J., and Biesheuvel, P.M., Enhanced charge efficiency and reduced energy use in capacitive deionization by increasing the discharge voltage, *J. Colloid Interface Sci.*, 2015, vol. 446, p. 317.
346. Yang, Li., She, J., Jiansheng, Li., Sun, X., Shen, J., Han, W., and Wang, L., A protic salt-derived porous carbon for efficient capacitive deionization: Balance between porous structure and chemical composition, *Carbon*, 2017, vol. 116, p. 21.
347. Krüner, B., Srimuk, P., Fleischmann, S., Zeiger, M., Schreiber, A., Aslan, M., Quade, A., and Volker, P., Hydrogen-treated, sub-micrometer carbon beads for fast capacitive deionization with high performance stability, *Carbon*, 2017, vol. 117, p. 46.
348. Choi, S., Chang, B., Kang, J.H., Diallo, M.S., and Choi, J.W., Energy-efficient hybrid FCDI-NF desalination process with tunable salt rejection and high water recovery, *J. Membrane Sci.*, 2017, vol. 541, p. 580.
349. Andelman, M., Flow Through Capacitor basics, *Separation and Purification Technol.*, 2011, vol. 80, p. 262.
350. Anderson, M.A., Cudero, A.L., and Palma, J., Capacitive deionization as an electrochemical means of saving energy and delivering clean water. Comparison to

- present desalination practices: Will it compete? *Electrochim. Acta*, 2010, vol. 55, p. 3845.
351. Liu, S., Kyle, C., and Smith, K.C., Quantifying the Trade between Energy Consumption and Salt Removal in Membrane-free Cation Intercalation Desalination, *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 230, p. 333.
 352. Yang, S.C., Choi, J., Yeo, J., Jeon, S., Park, H., and Kim, D.K., Flow-Electrode Capacitive Deionization Using an Aqueous Electrolyte with a High Salt Concentration, *Environ. Sci. Technol.*, 2016, vol. 50, p. 5892.
 353. Biesheuvel, P.M., Bazant, M.Z., Cusick, R.D., Hatton, T.A., Hatzell, K.B., Hatzell, M.C., Liang, P., Lin, S., Porada, S., Santiago, J.G., Smith, K.C., Stadermann, M., Su, X., Sun, X., Waite, T.D., van der Wal, A., Yoon, J., Zhao, R., Zou, L., and Suss, M.E., Capacitive Deionization—defining a class of desalination technologies, *Appl. Phys.*, 2017, vol. 16, p. 19.
 354. Tang, W., He, D., Zhang, C.T., and Waite, D., Optimization of sulfate removal from brackish water by membrane capacitive deionization, *Water Res.*, 2017, vol. 121, p. 302.
 355. Hassanvand, A., Chen, G.Q., Webley, P.A., and Kentish, S.E., Improvement of MCDI operation and design through experiment and modelling: Regeneration with brine and optimum residence time, *Desalination*, 2017, vol. 417, p. 36.
 356. Kim, J.-S. and Choi, J.-H., Fabrication and characterization of a carbon electrode coated with cation-exchange polymer for the membrane capacitive deionization applications *J. Membr. Sci.*, 2010, vol. 355, p. 85.
 357. Lee, J.-H. and Choi, J.-H., The production of ultrapure water by membrane capacitive deionization (MCDI) technology, *J. Membr. Sci.*, 2012, vols. 409–410, p. 251.
 358. Li, H. and Zou, L., Ion-exchange membrane capacitive deionization: a new strategy for brackish water desalination, *Desalination*, 2011, vol. 275, p. 62.
 359. Biesheuvel, P.M., Zhao, R., Porada, S., and van der Wal, A., Theory of membrane capacitive deionization including the effect of the electrode pore space, *J. Colloid Interface Sci.*, 2011, vol. 360, p. 239.
 360. Zhao, R., Satpradit, O., Rijnaarts, H.M., Biesheuvel, P.M., and van der Wal, A., Optimization of salt adsorption rate in membrane capacitive deionization, *Water Res.*, 2013, vol. 147, p. 1941.
 361. Biesheuvel, P.M. and van der Wal, A., Membrane capacitive deionization *J. Membr. Sci.*, 2010, vol. 346, p. 256.
 362. Gao, X., Omosebi, A., Holubowitch, N., Liua, A, Raha, K., Landon, J., and Liu, K., Polymer-coated composite anodes for efficient and stable capacitive deionization, *Desalination*, 2016, vol. 399, p. 16.
 363. Wang, Z., Gong, H., Zhang, Y., Liang, P., and Wang, K., Nitrogen recovery from low-strength wastewater by combined membrane capacitive deionization (MCDI) and ion exchange (IE) process, *Chem. Engineering J.*, 2017, vol. 316, p. 1.
 364. Singha, K., Poradab, S., de Gierb, H.D., Biesheuvel, P.M., and de Smeta, L.C.P.M., Timeline on the application of intercalation materials in Capacitive Deionization, *Desalination*, 2019, vol. 455, p. 115.
 365. Kang, J., Kima, T., Shin, T., Lee, J., Ha, J.-I., and Yoon, J., Direct energy recovery system for membrane capacitive deionization, *Desalination*, 2016, vol. 398, p. 144.
 366. Dykstra, J.E., Zhao, R., Biesheuvel, P.M., and van der Wal, A., Resistance identification and rational process design in Capacitive Deionization, *Water Res.*, 2016, vol. 88, p. 358.
 367. Bian, Y., Liang, P., Yang, X., Jiang, X., Zhang, C., and Huang, X., Using activated carbon fiber separators to enhance the desalination rate of membrane capacitive deionization, *Desalination*, 2016, vol. 381, p. 95.
 368. Dykstra, J.E., Keesman, K.J., Biesheuvel, P.M., and van der Wal, A., Theory of pH changes in water desalination by capacitive deionization, *Water Res.*, 2017, vol. 119, p. 178.
 369. Tang, W., He, D., Zhang, C., Kovalsky, P., and Waite, T.D., Comparison of Faradaic reactions in capacitive deionization (CDI) and membrane capacitive deionization (MCDI) water treatment processes, *Water Res.*, 2017, vol. 120, p. 229.
 370. Tang, W., He, D., Zhang, C., and Waite, T.D., Optimization of sulfate removal from brackish water by membrane capacitive deionization, *Water Res.*, 2017, vol. 121, p. 302.
 371. Hassanvand, A., Chen, G.Q., Webley, P.A., and Kentish, S.E., Improvement of MCDI operation and design through experiment and modelling: Regeneration with brine and optimum residence time, *Desalination*, 2017, vol. 417, p. 36.
 372. Rommerskirchena, A., Ohsb, B., Hepp, K.A., Femmer, R., and Wessling, M., Modeling continuous flow-electrode capacitive deionization processes with ion-exchange membranes, *J. Membrane Sci.*, 2018, vol. 546, p. 188.
 373. Starthman, H., *Ion-exchange membrane processes: their principle and practical applications*, Balaban Desalination Publ., Stuttgart, Germany. 2016. 488 p.
 374. Bian, Y., Yang, X., Liang, P., Jiang, Y., Zhang, C., and Huang, X., Enhanced desalination performance of membrane capacitive deionization cells by packing the flow chamber with granular activated carbon, *Water Res.*, 2015, vol. 85, p. 371.
 375. Zhao, Y., Wang, Y., Wang, R., Wu, Y., Xu, S., and Wang, J., Performance comparison and energy consumption analysis of capacitive deionization and membrane capacitive deionization processes. Review, *Desalination*, 2013, vol. 324, p. 127.
 376. Zhao, Y., Wang, Y., Wang, R., Wu, Y., Xu, S., and Wang J., Energy consumption in membrane capacitive deionization for different water recoveries and flow rates, and comparison with reverse osmosis, *Desalination*, 2013, vol. 330, p. 35.
 377. He, F., Biesheuvel, P.M., Bazant, M.Z., and Hatton, T.A., Theory of water treatment by capacitive deionization with redox active porous electrodes, *Water Res.*, 2018, vol. 132, p. 282.
 378. Achilleos, D.S. and Hatton, T.A., Selective molecularly mediated pseudocapacitive separation of ionic

- species in solution, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, vol. 8, p. 32743.
379. Su, X. and Hatton, T.A., Electrosorption at functional interfaces: from molecular-level interactions to electrochemical cell design, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, vol. 19, p. 23570.
380. Su, X. and Hatton, T.A., Redox-electrodes for selective electrochemical separations, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2017, vol. 244, p. 6.
381. Su, X., Hübner, J., Kauke, M.J., Dalbosco, L., Thomas, J., Gonzalez, C.C., Zhu, E., Franzreb, M., Jamison, T.F., and Hatton, T.A., Redox interfaces for electrochemically controlled protein-surface interactions: bioseparations and heterogeneous enzyme catalysis, *Chem. Mater.*, 2017, vol. 29, p. 5702.
382. Su, X., Kulik, H.J., Jamison, T.F., and Hatton, T.A., Anion-selective redox electrodes: electrochemically mediated separation with heterogeneous organometallic interfaces, *Adv. Funct. Mater.*, 2016, vol. 26, p. 3394.
383. Su, X., Tan, K.-J., Elbert, J., Rüttiger, C., Gallei, M., Jamison, T.F., and Hatton, T.A., Asymmetric Faradaic systems for selective electrochemical separations, *Energy Environ. Sci.*, 2017, vol. 10, p. 1272.
384. Smith, K.C., Theoretical evaluation of electrochemical cell architectures using cation intercalation electrodes for desalination, *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 230, p. 333.
385. Liu, S. and Smith, K.S., Quantifying the trade-offs between energy consumption and salt removal rate in membrane-free cation intercalation desalination, *Electrochim. Acta*, 2018, vol. 271, p. 652.
386. Porada, S., Shrivastava, A., Bukowska, P., Biesheuvel, P.M., and Smith, K.S., Nickel Hexacyanoferrate Electrodes for Continuous Cation Intercalation Desalination of Brackish Water, *Electrochim. Acta*, 2017, vol. 255, p. 369.
387. Yang, S.C., Choi, J., Yeo, J., Jeon, S., Park, H., and Kim, D.K., Flow-electrode capacitive deionization using an aqueous electrolyte with a high salt concentration, *Environ. Sci. Technol.*, 2016, vol. 50, p. 5892.
388. Guyes, E.N., Shocron, A.N., Simanovski, A., Biesheuvel, P.M., and Suss, M.E., A one-dimensional model for water desalination by flow-through electrode capacitive deionization, *Desalination*, 2017, vol. 415, p. 8.
389. Gendel, G., Klara, A., Rommerskirchen, E., David, O., and Wessling, M., Batch mode and continuous desalination of water using flowing carbon deionization (FCDI) technology *Electrochem. Commun.*, 2014, vol. 46, p. 152.
390. Wang, M., Hou, S., Liu, Y., Ting, X., Zhao, L.R., and Pan, L., Capacitive neutralization deionization with flow electrodes, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 2016, p. 211.
391. Nativ, P., Badash, Y., and Gendel, Y., New insights into the mechanism of flow-electrode capacitive deionization, *Electrochem. Commun.*, 2017, vol. 76, p. 24.
392. Choo, K.Y., Yoo, C.Y., Han, M.H., and Kim, D.K., Electrochemical analysis of slurry electrodes for flow-electrode capacitive deionization, *J. Electroanal. Chem.*, 2017, vol. 806, p. 50.
393. Yang, S.C., Choi, J., Yeo, J., Jeon, S., Park, H., and Kim, D. K., Flow-Electrode Capacitive Deionization Using an Aqueous Electrolyte with a High Salt Concentration, *Environ. Sci. Technol.*, 2016, vol. 50, p. 5892.
394. Kim, T., Dykstra, J.E., Porada, S., van der Wal, A., Yoon, J., and Biesheuvel, P.M., Enhanced charge efficiency and reduced energy use in capacitive deionization by increasing the discharge voltage, *J. Colloid Interface Sci.*, 2015, vol. 446, p. 317.
395. Hatzel, K.B., Iwama, E., Ferris, A., Daffos, B., Uri-tab, K., Tzedakisc, T., Chauvet, F., Taberna, P-L, Gogotsi, Y., and Simon, P., Capacitive deionization concept based on suspension electrodes without ion exchange membranes, *Electrochem. Commun.*, 2014, vol. 43, p. 18.
396. Gendel, G., Klara, A., Rommerskirchen, E., David, O., and Wessling, M., Batch mode and continuous desalination of water using flowing carbon deionization (FCDI) technology, *Electrochem. Commun.*, 2014, vol. 46, p. 152.
397. Lu, D., Cai, W., and Wang, Y., Optimization of the voltage window for long-term capacitive deionization stability, *Desalination*, 2017, vol. 424, p. 53.
398. Volfkovich, Yu. M., Bograchev, D.A., Mikhailin, A.A., Rychagov, A.Yu., Sosenkin, V.E., and Park, D.C., Capacitive deionization of aqueous solutions. modeling and experiments, *Desalination and water treatment*, 2017, vol. 69, p. 130.
399. Вольфкович, Ю.М., Михалин, А.А., Рычагов, А.Ю. Измерение поверхностной проводимости пористых углеродных электродов. *Электрохимия*. 2013. Т. 49. С. 667. [Volfkovich, Yu. M., Mikhailin, A.A., and Rychagov, A. Yu., Surface Conductivity Measurements for Porous Carbon Electrodes, *Russ. J. Electrochem.*, 2013, vol. 49, p. 594.]
400. Volfkovich, Yu.M., Rychagov, A.Yu., Mikhailin, A.A., Kardash, M.M., Kononenko, N.A., Ainetdinov, D.V., Shkirskaaya, S.A., and Sosenkin, V.E., Capacitive deionization of water using mosaic membrane, *Desalination*, 2018, vol. 426, p. 1.
401. Volfkovich, Yu.M., Kononenko, N.A., Mikhailin, A.A., Kardash, M.M., Rychagov, A.Yu., Tsipliaev, S.V., Shkirskaaya, S.A., and Sosenkin, V.E., Capacitive deionization of water involving mosaic membranes based on fibrous polymer matrices, *Desalination and water treatment*, 2020, vol. 182, p. 77.
402. Вольфкович, Ю.М., Михалин, А.А., Рычагов, А.Ю., Кардаш, М.М. Емкостная деионизация воды с электродами из нанопористого активированного угля и катионо-анионообменной мембраной мозаичной структуры. *Физикохимия поверхности и защита металлов*. 2021. Т. 57. С. 1. [Volfkovich, Yu.M., Mikhailin, A.A., Rychagov, A.Yu., and Kardash, M.M., Capacitive Deionization of Water with Electrodes Based on Nanoporous Activated Carbon and a Mosaic Cation-Anion Exchange Membrane, *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*, 2021, vol. 57, p. 68.]
403. Kohli, D.K., Bhartiya, S., Singh, A., Singh, R., Singh, M.K., and Gupta, P.K., Capacitive deionization of ground water using carbon aerogel based elec-

- trodes, *Desalination and water treatment*, 2016, vol. 57, p. 1.
404. Xu, X., Liu, Y., Wang, M., Zhu, C., Lu, T., Zhao, R., and Pan, L., Hierarchical hybrids with microporous carbon spheres decorated three-dimensional graphene frameworks for capacitive applications in supercapacitor and deionization, *Electrochim. Acta*, 2016, vol. 193, p. 88.
405. Zhao, S., Yan, T., Wang, H., Chen, G., Huang, L., Zhang, J., Shi, L., and Zhang, D., High capacity and high rate capability of nitrogen-doped porous hollow carbon spheres for capacitive deionization, *Appl. Surface Sci.*, 2016, vol. 369, p. 460.
406. Li, J., Ji, B., Jiang, R., Zhang, P., Chen, N., Zhang, G., and Qu, L., Hierarchical hole-enhanced 3D graphene assembly for highly efficient capacitive deionization, *Carbon*, 2018, vol. 129, p. 95.
407. Feng, J., Yang, Z., Hou, S., Li, M., Lv, R., Kanga, F., and Huang, Z.-H., GO/auricularia-derived hierarchical porous carbon used for capacitive deionization with high performance, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. and Engineering Aspects*, 2018, vol. 547, p. 134.
408. Cao, J., Wang, Y., Chen, C., Yu, F., and Ma, J., A Comparison of graphene hydrogels modified with single-walled/multi-walled carbon nanotubes as electrode materials for capacitive deionization, *J. Colloid Interface Sci.*, 2018, vol. 518, p. 69.
409. Kim, C., Srimuk, P., Lee, J., Fleischmann, S., Aslan, M., and Presser, V., Influence of pore structure and cell voltage of activated carbon cloth as a versatile electrode material for capacitive deionization, *Carbon*, 2017, vol. 122, p. 329.
410. Chena, Z., Zhang, H., Wu, C., Luo, L., Wang, C., Huang, S., and Xu, H., A study of the effect of carbon characteristics on capacitive deionization (CDI) performance, *Desalination*, 2018, vol. 433, p. 68.
411. Li, G.X., Hou, P.X., Zhao, S.Y., Chang, Liu, and Cheng, H.M., A flexible cotton-derived carbon sponge for high-performance capacitive deionization, *Carbon*, 2016, vol. 101, p. 1.
412. Xu, P., Jorg, E., Drewes, J.E., Heil, D., and Wang, G., Treatment of brackish produced water using carbon aerogel-based capacitive deionization technology, *Water Res.*, 2008, vol. 42, p. 2605.
413. Zornitta, R.L., Lado, J.J., Anderson, M.A., Luís, and Ruotolo, A.M., Effect of electrode properties and operational parameters on capacitive deionization using low-cost commercial carbons, *Separation and Purification Technol.*, 2016, vol. 158, p. 39.
414. Li, H., Zou, L., Pan, L., and Sun, Z., Using graphene nano-flakes as electrodes to remove ferric ions by capacitive deionization, *Separation and Purification Technol.*, 2010, vol. 75, p. 8.
415. Nadakatti, S., Tendulkar, M., and Kadam, M., Use of mesoporous conductive carbon black to enhance performance of activated carbon electrodes in capacitive deionization technology, *Desalination*, 2011, vol. 268, p. 182.
416. Wang, L., Wang, M., Huang, Z.-H., Cui, T., Gui, X., Kang, F., Wang, K., and Wu, D., Capacitive deionization of NaCl solutions using carbon nanotube sponge electrodes, *J. Mater. Chem.*, 2011, vol. 21, p. 18295.
417. Zhang, D., Wen, X., Shi, L., Yan, Tingting, and Zhang, J., Enhanced capacitive deionization of graphene/mesoporous carbon composites, *Nanoscale*, 2012, vol. 4, p. 5440.
418. Wang, G., Dong, Q., Ling, Z., Pan, C., Yu, C., and Qiu, J., Hierarchical activated carbon nanofiber webs with tuned structure fabricated by electrospinning for capacitive deionization, *J. Mater. Chem.*, 2012, vol. 22, p. 21819.
419. Wen, X., Zhang, D., Shi, L., Yan, T., Wang, H., and Zhang, H., Three-dimensional hierarchical porous carbon with a bimodal pore arrangement for capacitive deionization, *J. Mater. Chem.*, 2012, vol. 22, p. 23835.
420. Volfkovich, Yu. M., Bograchev, D.A., Mikhailin, A.A., Rychagov, A.Yu., Sosenkin, V.E., Milyutin, V.V., and Park, D., *Electrodes Based on Carbon Nanomaterials: Structure, Properties and Application to Capacitive Deionization in Static Cells*. Cahapter 9. Nano-Optics, Nanophotonics, Nanomaterials, and Their Applications, Eds, Olena Fesenko and Leonid Fesenko, Springer publ., 2018. p. 127.
421. Volfkovich, Yu.M., Capacitive deionization of water (review). In book: *Membrane and Sorption Materials and Technologies: Present and Future*, Yu.S. Dzyazko, Y.V. Plisko, M.O. Chabam (Eds). 2018. p. 79.
422. Zornitta, R.L., García-Mateos, F.J., Lado, J.J., Rodríguez-Mirasol, J., Cordero, T., Hammer, P., and Ruotolo, L.A.M., Study of sugar cane bagasse fly ash as electrode material for capacitive deionization, *J. Analyt. and Appl. Pyrolysis*, 2016, vol. 120, p. 389.
423. Zornitta, R.L., García-Mateos, F.J., Lado, J.J., Rodríguez-Mirasol, J., Cordero, T., Hammer, P., and Ruotolo, L.A.M., High-performance activated carbon from polyaniline for capacitive deionization, *Carbon*, 2017, vol. 123, p. 318.
424. Lu, G., Wang, G., Wang, P.-H., Yang, Z., Yana, Ni W., Zhang, L., and Yan, W.M., Enhanced capacitive deionization performance with carbon electrodes prepared with a modified evaporation casting method, *Desalination*, 2016, vol. 386, p. 32.
425. Ahn, H.J., Lee, J.-H., Jeong, Y., Lee, J.-H., Chi, C.-S., and Oh, H.-J., Nanostructured carbon cloth electrode for desalination from aqueous solutions, *Mater. Sci. and Engineering A*, 2007, vol. 449, p. 841.