

УДК 541.135

## ЭЛЕКТРОХИМИЯ И ЕМКОСТНОЕ ЗАРЯЖЕНИЕ ПОРИСТЫХ ЭЛЕКТРОДОВ В АСИММЕТРИЧНЫХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

© 2012 г. П. М. Бисхейвель\*, \*\*, <sup>1</sup>, Й. Фу\*\*\*, М. З. Базант\*\*\*\*. \*\*\*\*

\*Факультет экологической технологии, Университет Вагенингена, Вагенинген, Нидерланды

\*\* Ветсус, Центр усовершенствования рациональной технологии обработки воды, Леуварден, Нидерланды

\*\*\*Факультет химической технологии, Массачусетский технологический институт,  
Кэмбридж, Массачусетс, США

\*\*\*\*Факультет математики, Массачусетский технологический институт, Кэмбридж, Массачусетс, США  
Поступила в редакцию 27.05.2011 г.

Представлена теория пористых электродов для электролитов, содержащих смеси подвижных ионов с произвольными зарядами и коэффициентами диффузии (подвижностями). Уделено большое внимание электродам, состоящим из первичных частиц, которые сами содержат поры. Использованное бимодальное распределение пор учитывает наличие межчастичной или макропористости (через такие поры происходит транспорт ионов вне самих частиц) и внутривчастичной или микропористости внутри частиц, где формируются электростатические двойные слои (ДЭС). Оба типа пор заполнены электролитом (растворитель и ионы). Для микропор использован новый модифицированный доннановский (mD) подход, пригодный для сильно перекрывающихся двойных слоев. Модель mD представляет собой расширение стандартного подхода Доннана в двух отношениях: 1) наличие слоя Штерна между электрическим зарядом на электроде и ионами в микропорах и 2) учет энергии химического взаимодействия для ионов при переходе из макропор в микропоры. Это первая статья, в которой модель mD применяется для моделирования ионного транспорта и электрохимических реакций в пористом электроде. Кроме того, исследовано влияние кинетики переноса заряда на химический заряд в электроде, т.е. вклад в величину заряда электрода не только самой фарадеевской реакции, но и вклад поверхностных карбоксильных групп, имеющих на активированных углеродных электродах. Показано, что химический заряд зависит от тока из-за изменения локального значения pH, т.е. имеет место “контролируемое током изменение заряда”. Представлены результаты расчета для примера, где двухзарядный катион восстанавливается до однозарядного иона и происходит его электродиффузия из электрода.

**Ключевые слова:** теория пористого электрода, уравнение Фрумкина–Батлера–Фольмера, теория электростатического двойного слоя, опреснение воды, моделирование аккумуляторов, уравнение Нернста–Планка

### ВВЕДЕНИЕ

Пористые электроды применяются во всех областях электрохимии, благодаря их высокой способности к накоплению заряда и/или высокой скорости переноса заряда [1–13]. Приложения преимущественно электрохимической природы включают аккумуляторы [14–16] и топливные элементы [17–19], тогда как емкостные эффекты наиболее важны для суперконденсаторов [20–26], опреснения воды при помощи емкостной (мембранной) деионизации [27–43] и методов, где энергия накапливается в циклическом процессе при контролируемом смешивании пресной речной воды и соленой морской воды

[44–48]. В данных методах миллижидкостных потоков опреснения и накопления энергии вода поступает в пространство между двумя параллельными пористыми электродами, находящимися при различных потенциалах.

Емкостное заряджение и фарадеевский перенос заряда имеют место в одно и то же время в целом ряде приложений, так что принципиально важно лучше понять нелинейное сочетание данных различных эффектов. Емкостные эффекты связаны со структурой электростатического двойного слоя, сформированного на наноуровне на границе раздела электрод/электролит. Таким образом, они оказывают определенное влияние на скорость фарадеевского переноса заряда. Если продукты фарадеевских реакций накапливаются при локальном однородном химическом потенциале

<sup>1</sup> Адрес автора для переписки: maarten.biesheuvel@wur.nl (P.M. Biesheuvel).

(т.е. в отсутствие внутренних переходных характеристик, таких как твердофазная диффузия), реакции обеспечивают эффективную “псевдоемкость”, определяемую уравнением Нернста, которое связывает химически накопленный заряд с межфазным потенциалом [18]. Это тот случай, когда твердофазный продукт накапливается локально, часто в форме наноразмерных включений или кластеров. В других ситуациях фарадеевские реакции следует минимизировать в том, что касается двойнослойных суперконденсаторов, что опять же требует теоретических расчетов.

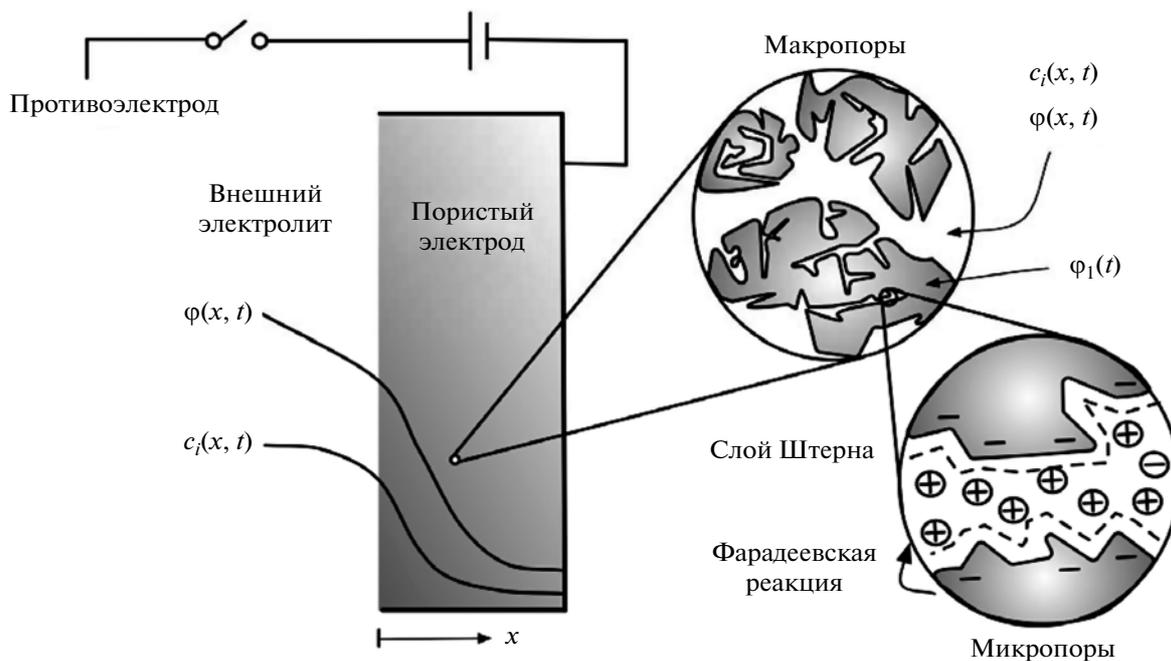
В большинстве прежних работ по теории пористых электродов была рассмотрена только одна из этих двух ситуаций, т.е. либо зарядение емкости, либо электрохимический перенос заряда [1, 4, 5, 14]. Кроме того, практически во всех прежних работах по теории пористого электрода структура ДЭС не рассмотрена подробно, а емкость и/или скорость электрохимического переноса заряда считается линейной функцией общего скачка потенциала в ДЭС от электродной матрицы (электронпроводящая фаза) до “объема” электролита в транспортных каналах (макропоры) в электроде [1, 4, 5, 14, 24, 25]. В рамках электрохимического моделирования фактический накопленный заряд (который зависит от положения и времени) не входит в классические модельные формулы [1, 4, 9]. Однако заряд электрода имеет значение и должен являться частью самосогласованной теории, описывающей заряд электрода как функцию положения и времени. Более того, в классических формулах в выражении для скорости переноса заряда не учитываются локальные концентрации ионов в плоскости реакции (в качестве отправного пункта эту плоскость можно приравнять к плоскости наибольшего приближения для ионов на границе раздела, т.е. плоскости Штерна). В них рассматриваются объемные концентрации ионов вне ДЭС и учитывается скачок потенциала во всем ДЭС как электрохимический фактор усиления [1, 4]. Иначе говоря, химические детали, связанные с ДЭС, обычно не рассматривают. Для емкостного зарядения в классической теории пористых электродов неявно используется модель Гельмгольца для структуры ДЭС, в которой локальный заряд компенсируют только ионы с зарядом, противоположным по знаку заряду электрода [5, 14]. В подходе Гельмгольца не учитывается роль коионов, как если бы число переноса в ДЭС было равно единице, т.е. считается, что ДЭС идеально селективен в отношении заряда противоположного знака.

В нашей предыдущей работе мы предложили единую теорию пористых электродов, описывающую как зарядение емкости, так и электрохимический перенос заряда в рамках самосогласованной модели [13]. Важным элементом нашей теории является структура ДЭС. Она меняется во

времени и различна при разных координатах, и именно она определяет селективность ДЭС в отношении ионов. Например, при компенсации заряда электрода роль обеднения по коионам может быть не менее важной, чем роль классической адсорбции противоионов [5, 28, 37]. Другой важный аспект заключается в том, что скорость электрохимического переноса заряда зависит от падения потенциала во внутреннем или плотном слое, слое Штерна, и концентрация ионов в плоскости Штерна или плоскости реакции входит в уравнение для скорости реакции. Это классические представления Фрумкина, но его собственную, совершенно общую формулу едва ли до недавнего времени когда-либо использовали в теории пористых электродов для неподвижного ионного заряда противоположного знака [17] и для водных электролитов, где все ионы подвижны [13].

В нашей предыдущей работе [13] была рассмотрена структура пористого электрода, где учитывали только макропоры, а модель ДЭС отвечала распределенным в объеме избыточным характеристикам. Для этого использовали модель Гуи–Чапмена–Штерна (GCS), применимую, когда размер макропор значительно превышает длину Дебая, т.е. диффузный слой очень тонкий по сравнению с типичным размером макропор. Однако модель GCS нельзя использовать для пористых электродов, где накопление большей части заряда и ионов происходит внутри гораздо меньших микропор, таких, как в случае большинства электродов, изготовленных, например, из пористых углеродных частиц. Возможны изменения при рассмотрении частичного перекрытия ДЭС [48–51], но эти модели становятся сложнее с математической точки зрения, если необходимо описать различия в адсорбции ионов (противоионов по сравнению с коионами). Таким образом, полезно рассмотреть противоположный предел модели GCS, а именно случай, когда дебаевская длина гораздо больше, чем типичный размер микропоры [13, 41–43]. В этом случае можно принять, что потенциал во всей микропоре постоянен (типичный подход в доннановских моделях) и отличается от потенциала в макропорах на потенциал Доннана  $\Delta\phi_D$  [52]. Изменим данное стандартное представление Доннана, включив слой Штерна между заполненным электролитом объемом микропоры и электропроводной матричной фазой при соответствующем скачке потенциала в слое Штерна  $\Delta\phi_s$ . Эти два потенциала совместно отвечают расхождению в потенциале между значением в макропоре  $\phi$  и в электронпроводящей матрице  $\phi_1$ .

В этой модели фундаментальное различие между макро- и микропорами заключается в том, что в макропорах локальная электронейтральность достигается только благодаря компенсирующим концентрациям ионов, тогда как в микро-



**Рис. 1.** Схематическое представление нашей теории пористых электродов, где показаны три соответствующие шкалы длин, слева: структура всего электрода (типичная толщина составляет  $100 \text{ мкм}^{-1} - 1 \text{ мм}$ ); посередине: уровень макропор и частиц (как правило, несколько мкм); и справа: наноразмерные микропоры.

порах в локальном балансе заряда также участвуют электроны (и химический заряд). Такой модельный подход с рассмотрением двух различных видов пористости, — одной, где происходит транспорт, и другой, где образуются ДЭС, — не только важен в случае пористых электродов, но также уместен и при исследовании транспорта и накопления ионов в таких материалах, как пористые камни и глины.

Два типа пористости в нашей модели схематически показаны на рис. 1: (i) макропористость  $p_{\text{ма}}$  вследствие больших пор между частицами, которые служат транспортными каналами для ионов, и (ii) микропористость  $p_{\text{ми}}$  внутри углеродных частиц. Определим  $p_{\text{ма}}$  и  $p_{\text{ми}}$  для полного объема электрода. Микропоры — это поры с размером не более нескольких нм в пористых (т.е. активированных углеродных) частицах, которые часто являются основным компонентом пористого электрода. Макропоры (межчастичное пористое пространство) — это пути для ионного транспорта (размеры, как правило, более 1 мкм) между частицами, где имеет место электронейтральность. Следует отметить, что формально определение “макропор” дано для пор с размером  $>50 \text{ нм}$ , а определение для микропор — для пор с размером  $<2 \text{ нм}$ . Бидисперсное распределение на микро- и макропоры — это полезная отправная точка для описания многих электронных структур, и его уже использовали ранее [5, 13, 23, 41–43, 53–55]. Считается, что транспорт ионов происходит только в макропорах.

В соответствии со всем предшествующим моделированием пористых электродов мы не будем рассматривать проводимость поверхности, которая обеспечивает повышенный транспорт ионов в диффузной части двойного слоя вдоль заряженной поверхности [56]. Этот эффект может иметь большое значение в случае микро/наноканалов или пористых сред с “твердыми” поверхностями с приблизительно одинаковой плотностью заряда на поверхности, если толщина двойных слоев сравнима с толщиной пор или если раствор в объеме становится сильно обедненным ионами [57]. Однако количественная оценка роли поверхностной проводимости в случае пористого электрода, состоящего из пористых частиц, до сих пор не осуществлена.

В предыдущей работе мы рассматривали только раствор однозарядной соли с одинаковыми коэффициентами диффузии катионов и анионов. Такие предположения приводят к изящным выражениям для транспорта соли и ионного тока как для макротранспорта через весь электрод, так и для микротранспорта от макропор в ДЭС/микропоры. Таким образом, рассмотрение подобной идеализированной системы — это удобная отправная точка для изучения основ теории транспорта в пористых электродах.

Однако на самом деле, типичные электролиты содержат ионы различной зарядности и с разной подвижностью. Таким образом, в настоящей работе в идеализированную теорию [13] и [40] будет

внесены некоторые изменения. Поскольку мы не рассматриваем смесь двух солей из ионов одинаковой подвижности, мы не учитываем полный поток соли на макроуровне, а описываем накопление и транспорт каждого иона по отдельности. Это общий подход, который можно использовать для смесей солей с ионами с неодинаковым зарядом и подвижностью. Последнее отличие — это то, что мы не рассматриваем в явном виде потоки на микроуровне. Это возможно в случае, когда можно сделать допущение о локальном равновесии между макропорами и ДЭС (микропоры). Это сразу же приводит к гораздо более компактной модели, но за счет некоторой потери ясности, поскольку при этом макропоры и микропоры ставятся на одну доску.

## ТЕОРИЯ

В этом разделе описана теория пористых электродов, включая одновременный транспорт ионов в макропорах электрода, формирование заряда в микропорах в пористых (например, углеродных) частицах и фарадеевский перенос заряда в них. Сначала представим общую теорию, которая верна во многих отношениях, включая конвективный перенос, но потом сосредоточимся на одномерной плоской геометрии рис. 1. Примем, что в макропорах электрода имеет место локальная электронейтральность по ионам; таким образом, суммирование по всем классам ионов с умножением на концентрацию дает нуль (см. уравнение (3) ниже). Далее, допустим, что сопротивление для электронов в электронпроводящей матричной фазе гораздо ниже, чем сопротивление для ионов в растворе, и таким образом, будем считать, что потенциал матричной фазы  $\varphi_1$  постоянен во всем электроде (хотя он может меняться со временем), т.е.  $\nabla\varphi_1 = 0$ , где  $\nabla$  означает оператор градиента. Примем, что все ионы являются идеальными точечными зарядами, так что можно использовать уравнение Нернста–Планка (NP) для описания потока ионов как функции одновременно градиента концентрации и миграционного члена, отвечающего электрическому полю, с дополнительным учетом конвективного транспорта. О транспортных уравнениях в пористых средах, включающих влияние объема ионов, см. [58].

С учетом этих предположений можно ввести в локальный баланс ионов (усредненный по макро- и микропорам) расширенное уравнение NP для ионного транспорта в макропорах, откуда:

$$\frac{\partial}{\partial t}(p_{mA}c_{mA,i} + p_{mi}c_{mi,i}) = p_{mA}D_i(\nabla^2 c_{mA,i} + \nabla(z_i c_{mA,i} \nabla\varphi)) - \nabla(c_{mA,i} \mathbf{v}_{L, \text{sup}}) + v_i p_{mi} R_F, \quad (1)$$

где  $t$  — это время,  $c_{mA,i}$  — это концентрация иона в макропорах,  $\varphi$  — это безразмерный электростати-

ческий потенциал в макропорах, отнесенный к тепловому потенциалу  $V_T = k_B T/e = RT/F$ ,  $z_i$  — знак заряда иона (например, +1 или -1 для однозарядного катиона/аниона), а  $\mathbf{v}_{L, \text{sup}}$  — это поверхностная скорость раствора (жидкости) в электроде. Нижний индекс “sup” добавляют для того, чтобы подчеркнуть, что это поверхностная скорость, определяемая как общая скорость потока раствора на общую площадь сечения. Поверхностная скорость равна внутриводной скорости в макропорах, умноженной на макропористость  $p_{mA}$  (т.е. внутриводная скорость выше). Коэффициент диффузии  $D_i$  определяют для потока в макропорах, и для очень широких макропор он должен приближаться к значению в свободном растворе. Для более тонких макропор требуется поправка на извилистость для того, чтобы связать  $D_i$  со значением в свободном растворе. Эту поправку можно получить из строгих ограничений или микромоделей диффузии в пористых средах [59], хотя здесь мы не будем обсуждать микроструктурные эффекты и рассмотрим эффективную диффузионную способность как входной параметр модели. Скорость фарадеевской реакции  $R_F$  определяется как скорость превращения на единицу объема микропор и имеет положительный знак в направлении восстановления. Когда ион — это продукт реакции восстановления (т.е. восстановитель), коэффициент  $v_i = +1$ , а в случае восстановления ионов (т.е. окислителя)  $v_i = -1$ .

Мы включили в уравнение (1) возможный конвективный поток электролита через электрод под действием градиентов осмотического и гидравлического давления [58]. Влияние конвективного потока может быть малым или отсутствовать в случае небольших макропор или твердых электролитов, но имеет значение в проточных ячейках, где градиент давления направлен поперек или вдоль ячейки, особенно в случае электродов с высокой макропористостью и с большими транспортными каналами и особенно в случае перекрестного потока, когда электролит течет не вдоль электрода, а прямо через него.

Далее мы сосредоточимся на одномерной геометрии, как показано на рис. 1, и будем также пренебрегать конвективным потоком, т.е. примем  $\mathbf{v}_{L, \text{sup}} = 0$ . В этом случае уравнение (1) упрощается до

$$\frac{\partial}{\partial t}(p_{mA}c_{mA,i} + p_{mi}c_{mi,i}) = p_{mA}D_i \left( \frac{d^2 c_{mA,i}}{dX^2} + \frac{d}{dX} \left( z_i c_{mA,i} \frac{d\varphi}{dX} \right) \right) + v_i p_{mi} R_F, \quad (2)$$

где  $X$  — это размерная координата в направлении сквозь электрод.

В макропорах электрода имеет место локальная электронейтральность по ионам согласно уравнению

$$\sum_i z_i c_{mA,i} = 0. \quad (3)$$

Хотя уравнения (2) и (3) совместно описывают транспорт в электроде, и их, таким образом, можно напрямую включить в полную модель пористых электродов, одно из упрощений очень полезно, как мы покажем ниже. А именно, вместо рассмотрения уравнение (2) для всех ионных частиц и одновременного решения уравнение (3), полезно напрямую подставить уравнение (3) в (2). Для конкретного примера двух катионов ( $i = 1, 2$ ) и одного общего аниона ( $i = 3$ ) это приводит к следующему уравнению баланса заряда в микропорах:

$$\frac{\partial \sigma_{mi}}{\partial t} = \frac{p_{mA}}{p_{mi}} \sum_{i=1,2} \left( z_i (D_i - D_3) \frac{d^2 c_{mA,i}}{dX^2} + (z_i D_i + D_3) \frac{d}{dX} \left( z_i c_{mA,i} \frac{d\phi}{dX} \right) \right) - R_F, \quad (4)$$

где  $\sigma_{mi}$  – это плотность заряда в микропоре, обсуждаемая ниже, где суммирование осуществляется только по двум катионам ( $i = 1, 2$ ) и не включает анион ( $i = 3$ ). При подстановке уравнения (3) в (2) удастся исключить концентрацию анионов из модели. Таким образом, в данной модели уравнение (4) решают совместно с (2) только для двух катионов.

Для описания концентрации ионов в микропорах, т.е. структуры двойного электрического слоя мы используем модифицированную модель Доннана (mD) [13, 41, 42]. В модели mD имеется различие между скачком потенциалов в макропорах и микропорах, т.е. потенциалом Доннана  $\Delta\phi_D$  и потенциалом в слое Штерна  $\Delta\phi_S$ . Эти два потенциала совместно компенсируют скачок потенциала между электродной матрицей  $\phi_1$  и раствором в макропорах  $\phi$ ; таким образом,

$$\Delta\phi = \phi_1 - \phi = \Delta\phi_D + \Delta\phi_S. \quad (5)$$

Это простое уравнение является существенным элементом теории пористых электродов и показывает, что потенциал в макропорах  $\phi$  напрямую связан с потенциалом в электронпроводящей матричной фазе  $\phi_1$  при тех же положении и времени через локальный скачок потенциала в ДЭС.

Модель mD основана на химическом равновесии для каждого из типов ионов: равновесие между макропорами и микропорами, приводящее к распределению Больцмана (при допущении о том, что раствор разбавлен), расширяется и включает неэлектростатическое притяжение иона в

микропорах, описываемое параметром  $\mu_{att,i}$ , величина которого, как правило, различна для разных типов ионов. В подходе Доннана имеется средний общий электростатический потенциал в микропорах; разность между ним и потенциалом в макропорах  $\phi$  отвечает потенциалу Доннана  $\Delta\phi_D$ . Концентрация ионов типа  $i$  в объеме микропор связана с концентрацией в макропорах следующим образом

$$c_{mi,i} = c_{mA,i} \exp(-z_i \Delta\phi_0 + \mu_{att,i}). \quad (6)$$

Объемная плотность заряда ионов в микропоре  $\sigma_{mi}$ , как следует из [9, 60, 61], равна

$$\sigma_{mi} = \sum_i z_i c_{mi,i}. \quad (7)$$

Данная плотность заряда ионов  $\sigma_{mi}$  связана со скачком потенциалов в незаряженном слое Штерна (“внутренний” или “плотный”) слоем согласно уравнению

$$\sigma_{mi} F = -V_T C_{St,vol} \Delta\phi_{St}, \quad (8)$$

где  $F$  – это постоянная Фарадея, а  $C_{St,vol}$  – это объемная емкость слоя Штерна. В [41–43] мы применяли модифицированный вариант уравнения (8), где  $C_{St,vol}$  содержит постоянный член  $C_{St,vol,0}$  и член, линейный либо по  $\Delta\phi_{St}^2$ , либо по  $\sigma_{mi}^2$ ; в этом варианте емкость слоя Штерна повышается (меньшая толщина слоя Штерна) при возрастании заряда. Зависимость емкости Штерна от заряда была рассмотрена ранее [62, 63], и мы использовали ее для получения лучшего соответствия данным по адсорбции соли и заряда в микропористых углях [41–43]. Без химического заряда (см. ниже) плотность заряда ионов в микропорах противоположна заряду электрода в матричной фазе:  $\sigma_{mi} + \sigma_{elec} = 0$ .

В рамках одномерной геометрии рис. 1 общая плотность заряда в ячейке  $I$  равна плотности тока ионов, измеренной на границе раздела внешний электролит/электрод:

$$I = F \sum_i z_i J_i, \quad (9)$$

где потоки ионов  $J_i$  отвечают уравнению Нернста–Планка:  $J_i = -D_i \left( \frac{dc_i}{dX} + z_i c_i \frac{d\phi}{dX} \right)$  (в отсутствие вклада конвекции).

Это завершает многомерную динамическую теорию пористых электродов, за исключением представления скорости фарадеевского электрохимического превращения в микропорах  $R_F$  в виде функции локальных концентраций ионов и потенциалов. Определим  $R_F$  как молярную скорость производства (потребления) на единицу объема микропор. Скорость  $R_F$  считается поло-

жительной в направлении реакции восстановления, т.е. реакции, в которой электрон переходит из электрода в электролит. Таким образом, восстановление – это реакция, преобладающая на электроде. Для описания  $R_F$  воспользуемся обобщенным уравнением Фрумкина–Батлера–Фольмера для одноэлектронной реакции согласно [13, 17, 18, 64–78]:

$$R_F = K_R c_{mi, O} \exp(-1/2 \Delta \varphi_{St}) - K_O c_{mi, R} \exp(1/2 \Delta \varphi_{St}), \quad (10)$$

где мы считаем коэффициенты переноса равными  $\alpha_O = \alpha_R = 1/2$ , и где  $K_R$  и  $K_O$  – это объемные кинетические константы скорости реакций восстановления и окисления (в  $c^{-1}$ ), тогда как  $c_{mi, O}$  and  $c_{mi, R}$  – это концентрации окислителя и восстановителя в микропорах. Поскольку в модели mD отсутствуют градиенты концентраций ионов в микропорах, концентрация в микропорах равна концентрации в плоскости реакции (плоскости Штерна). Соотношение  $K_R/K_O$  содержит термодинамическую информацию, не зависящую от кинетики. А именно, принимая наличие равновесия, т.е.  $R_F = 0$ , после введения больцмановского равновесия  $c_{mi, O} = c_{mA, O} \exp(-z_O \Delta \varphi_D + \mu_{att, O})$  и  $c_{mi, R} = c_{mA, R} \exp(-z_R \Delta \varphi_D + \mu_{att, R})$  (где  $z_R$  – это зарядовое число восстановителя, а  $z_O$  – заряд окислителя  $z_O = z_R + 1$ ), получаем потенциал Нернста, т.е. равновесный скачок потенциала через всю границу раздела (слой Доннана плюс слой Штерна, т.е. от электронпроводящей матричной фазы до макропоры)  $\Delta \varphi_N = \mu_{att, O} - \mu_{att, R} + \ln(K_R c_{mA, O} / K_O c_{mA, R}) = \ln(K'_R c_{mA, O} / K'_O c_{mA, R})$ , где  $K'_R = K_R \exp(\mu_{att, O})$  и  $K'_O = K_O \exp(\mu_{att, R})$ . При кинетическом равновесии общий скачок потенциала на границе раздела  $\Delta \varphi$  в уравнении (5) равен нернстовскому потенциалу  $\Delta \varphi_N$ . Как указано в [75], уравнение (10) позволяет распространить стандартные описания фарадеевского переноса заряда на пористые электроды, где скорость переноса заряда зависит только от скачка потенциала между проводящей матрицей и раствором в порах  $\Delta \varphi = \varphi_1 - \varphi$  ( $\Phi_1 - \Phi_2$  в классической терминологии) без рассмотрения структуры двойного слоя и изменений в локальной концентрации ионов в плоскости реакции.

Выражение для фарадеевской скорости исчезает, когда общий скачок потенциала в двойном слое  $\Delta \varphi$  равен равновесному нернстовскому потенциалу  $\Delta \varphi_N$ , поэтому удобно ввести безразмерное “поверхностное” или “межфазное” перенапряжение  $\eta = \Delta \varphi - \Delta \varphi_N$  и представить безразмер-

ный фарадеевский ток в одной из следующих двух форм:

$$R_F = K'_O c_{mA, R} [\exp(-\eta) - 1] \exp\left(-z_R \Delta \varphi_D + \frac{1}{2} \Delta \varphi_S\right) = K'_R c_{mA, O} [1 - \exp(\eta)] \exp\left(-z_O \Delta \varphi_D - \frac{1}{2} \Delta \varphi_S\right). \quad (11)$$

Как и в уравнении (10), уравнение (11) соблюдается только для одноэлектронной реакции ( $z_O - z_R = 1$ ). Уравнение (11) показывает, как фарадеевский перенос заряда зависит от: 1) перенапряжения  $\eta$ , 2) дополнительной экспоненты, которая напрямую зависит от заряда (поскольку  $\Delta \varphi_D$  и  $\Delta \varphi_S$  зависят только от заряда), и 3) концентраций ионов вне ДЭС (т.е. в макропорах).

Первая запись уравнения (11) полезна в случае, когда заряд восстановителя равен нулю ( $z_R = 0$ , как в случае нейтральных частиц, образованных при восстановлении однозарядного катиона), откуда:

$$R_{F, z_R = 0} = K'_O c_{mA, R} [\exp(-\eta) - 1] \exp\left(\frac{1}{2} \Delta \varphi_S\right), \quad (12)$$

как в уравнении (15) в [13]. В случае, когда восстановителем является однозарядный анион, образующийся при восстановлении нейтральной частицы ( $z_O = 0$ ), из уравнения (11) следует:

$$R_{F, z_R = 0} = K'_R c_{mA, O} [1 - \exp(\eta)] \exp\left(-\frac{1}{2} \Delta \varphi_S\right). \quad (13)$$

Как в уравнении (12), так и в (13) аргумент в экспоненте прямо пропорционален (для постоянной емкости слоя Штерна) заряду ДЭС (в микропоре), см. уравнение (8). Отметим, что уравнения (12) и (13) обычно соблюдаются вне зависимости от соотношения скачков потенциала в слое Штерна и диффузном слое (потенциал Доннана), т.е. верны обычно вне пределов моделей Гельмгольца или GC, обсуждаемых ниже.

На этом этапе важно подчеркнуть, что представленные выше и ниже уравнения для  $R_F$ , включающие перенапряжение  $\eta$ , отвечают потенциалу электрода  $\Delta \varphi$  по отношению к кинетическому равновесному значению  $\Delta \varphi_N$  при преобладающей концентрации в макропорах, которая также меняется при выводе системы из равновесия (т.е., под действием тока). Таким образом, при построении теоретической  $i, V$ -кривой с рассмотрением ограничений по транспорту ионов как внутрь, так и наружу из электрода, а также перенапряжения  $\eta$ , не следует забывать отдельный термин “концентрационное перенапряжение”, которое связано с тем, что  $\Delta \varphi_N$  также испытывает возмущение в случае, когда система уже не находится в равновесии, и начинается изменение концентраций ионов в электроде (или около него). При начальных или равновесных концентрациях, равных, скажем,  $c_{\infty, R}$

и  $c_{\infty, O}$ , смещение  $\Delta\varphi_N$  равно  $\ln(c_{\infty, R}c_{mA, O}/c_{\infty, O}c_{mA, R})$ ; противоположная по знаку величина отвечает концентрационному перенапряжению, дополнительному члену, который необходимо учитывать при построении теоретической  $i, V$ -кривой. Все это показывает, что введение перенапряжений требует осторожности и необязательно приводит к упрощению теоретического представления, и что уравнение (10) может быть более однозначным и служить разумной опорной точкой для построения теоретической модели, в которой ионный транспорт (и градиенты ионных концентраций), формирование ДЭС и фарадеевский перенос заряда следует рассматривать одновременно.

Далее проанализируем важные пределы Гуи–Чапмена (GC) и Гельмгольца (H) в уравнении (11). В рамках GC, где потенциал в ДЭС меняется целиком в диффузной (доннановской) части, уравнение (11) превращается в

$$R_{F, GC} = -(K'_O c_{mA, R})^{z_O} (K'_R c_{mA, O})^{-z_R} \times [ \exp(-z_R \eta) - \exp(-z_O \eta) ]. \quad (14)$$

Вместо этого, в рамках H потенциал в ДЭС целиком меняется во внутреннем, плотном слое, или слое Гельмгольца, таким образом, скачок потенциала в диффузной (или доннановской) части ДЭС  $\Delta\varphi_D$  равен нулю. В этом случае уравнение (11) превращается в

$$R_{F, H} = -2 \sqrt{K'_R c_{mA, O} K'_O c_{mA, R}} \operatorname{sh} \left( \frac{1}{2} \eta \right) \quad (15)$$

вне зависимости от значений  $z_O$  и  $z_R$ .

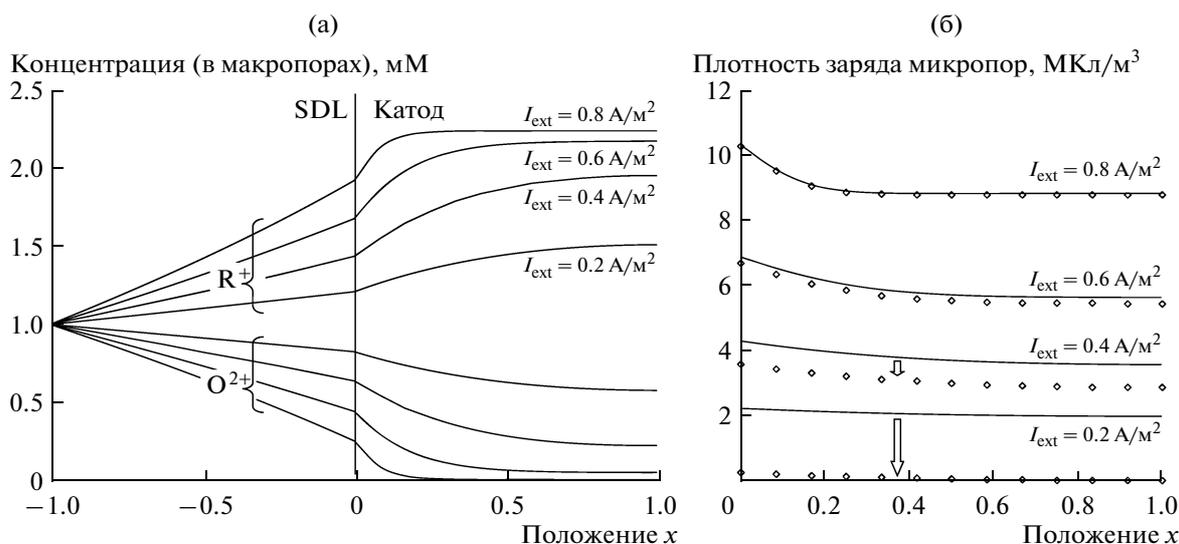
Для  $z_R = 0$  (и таким образом,  $z_O = 1$ , поскольку мы рассматриваем только одноэлектронную реакцию), уравнение (14) упрощается до (16a) из [13], а уравнение (15) упрощается до (16b) [13]. Отметим, что в [13] предполагается, что восстановленная частица адсорбируется из раствора; таким образом, ее химический потенциал постоянен. Поэтому  $c_{mA, R}$  и  $K_O$  объединили в постоянный параметр  $J_O$ .

Важно подчеркнуть, что пределы GC и H необходимо использовать в моделях с большой осторожностью, поскольку в обоих случаях сделаны физически несостоятельные предположения, кроме того, могут возникать численные проблемы. Вместо этого, в физически реалистичной и численно достоверной теории следует рассматривать общий промежуточный случай между этими пределами, как в уравнениях (10)–(13). Что же такого сомнительного в этих пределах? Прежде всего, предел GC (уравнение (15)) неполноценен, поскольку отсутствует возможность повышения кинетической скорости путем изменения скачка напряжения в слое Штерна  $\Delta\varphi_S$ ; таким образом, уже при умеренных значениях тока потенциал в ячейке может уйти в бесконечность (см. [75], рис. 7а, 7б).

Поскольку скачок потенциала в слое Штерна связан с нормальным электрическим полем на границе раздела, предел GC не имеет физического смысла, поскольку в этом случае не учитывается влияние локального электрического поля на реакции переноса электронов, хотя в некоторых случаях это может быть разумным приближением. Предел H (уравнение (14)) сомнителен по совершенно иной причине. Поскольку в пределе H отсутствует диффузный заряд, не может быть емкостного накопления заряда или соли. Накопление ионов в двойном слое можно учесть только специально, введя пропорциональную зависимость между скачком напряжения в слое Штерна (что представляет собой общий скачок на границе раздела в пределе H) и зарядом. Для моделирования адсорбции ионов (как например, в случае опреснения) этот заряд затем приравнивают к заряду адсорбции противоионов (в пренебрежении обеднением по коионам). Подчеркнем, что это специальные дополнения к теории, которые не являются естественным пределом обычных моделей двойного слоя, таких как подход Гуи–Чапмена–Штерна или (модифицированный) подход Доннана.

Итак, формулы (10)–(13) отражают обобщенную модель Фрумкина–Батлера–Фольмера для описания кинетики электрохимической реакции в случае симметричного переноса электрона ( $\alpha = 1/2$ ) и одноэлектронной реакции; из них видно, что вне пределов H и GC скорость реакции зависит не только от перенапряжения, но также и от плотности заряда в микропорах  $\sigma_{mi}$ . Важное отличие от большинства прежних теорий заключается в том, что  $\sigma_{mi}$  – это не произвольный подгоночный параметр; он самосогласованно определяется из полной модели и, таким образом, зависит от всех химических характеристик и параметров процесса, таких как плотность тока, коэффициенты диффузии и объемная концентрация соли.

Уравнения (10)–(13) подчеркивают роль заряда ДЭС при определении скорости переноса фарадеевского заряда [79]. Этот заряд автоматически накапливается, когда протекает фарадеевская реакция, но заряд может дополнительно возрастать под действием других факторов. Один такой важный фактор – это химическая ионизация поверхности, называемая также (поверхностным) регулированием заряда. Например, на пористых углях могут образовываться карбоксильные (кислые, –COOH) группы, которые депротонируются и приобретают отрицательный химический заряд. Для определения роли химического заряда для скорости переноса заряда важно установить, расположен ли химический заряд в плоскости Штерна (в терминах коллоидной химии это внешняя плоскость Гельмгольца) или собственно на поверхности угля (плоскость “0”). Примем, что карбоксильный заряд можно приписать плос-



**Рис. 2.** (а) Стационарные кривые концентрации окислителя и восстановителя, диффундирующих через нернстовский диффузионный слой (или неподвижный диффузионный слой (НДС)) или (частично) через макропоры внутри пористого электрода при различных значениях тока. (б) Стационарное распределение ионного заряда в микропорах. Ромбы отвечают ионному заряду в микропорах + химический заряд (т.е. совместно равные и противоположные по знаку электрическому заряду).

кости “0”; в этом случае соответствующая изотерма Лангмюра [49]:

$$\sigma_0 = -\frac{C_{\text{COOH}}}{1 + 10^{pK_{\text{pH}_{\text{мА}}} - \Delta\varphi_0 \Delta\varphi_s}} = -\frac{C_{\text{COOH}}}{1 + 10^{pK_{\text{pH}_{\text{мА}}} - \varphi\varphi_1}}, \quad (16)$$

где  $C_{\text{COOH}}$  — это общее число карбоксильных групп (протонированных и депротонированных) на единицу объема микропор, где  $pK$  — это собственное значение  $pK$  (де)протонирования группы  $-\text{COOH}$ ; обычно  $pK$  составляет 4–5 для карбоксильных групп;  $pH_{\text{мА}}$  — это  $pH$  в макропорах, прилегающих к микропорам. Для расчета  $pH_{\text{мА}}$  следует рассмотреть транспорт протонов и гидроксид-ионов из объема раствора в электрод [80, 81]. Однако в отсутствие транспорта протонов/гидроксид-ионов, как в стационарном состоянии, так и в случае, когда протоны не играют никакой роли в реакции переноса заряда,  $pH_{\text{мА}} = pH_{\infty} + \varphi/\ln 10$ , где  $\varphi$  (как во всей настоящей работе) — это потенциал в макропорах и в нернстовском диффузионном слое (НДС). Таким образом, мы получаем

$$\sigma_0 = -\frac{C_{\text{COOH}}}{1 + 10^{pK_{\text{pH}}} e^{-\varphi_1}}, \quad (17)$$

что можно использовать в расчетах, представленных на рис. 2б.

При заданном значении диффузного ионного заряда в микропорах  $\sigma_{\text{mi}}$  и химическом заряде, расположенном в плоскости “0”, величина  $\sigma_0$  не влияет напрямую на перенос фарадеевского заряда в слое Штерна. Только когда химический заряд

расположен в плоскости Штерна (и таким образом, с той же стороны слоя Штерна, что и ионный заряд  $\sigma_{\text{mi}}$ ), он будет влиять на  $\Delta\varphi_s$  и, таким образом, будет напрямую сказываться на скорости переноса заряда. Тем не менее, химический заряд всегда будет косвенно влиять на скорость фарадеевской реакции, поскольку он влияет на  $\sigma_{\text{mi}}$  через локальный баланс заряда:

$$\sigma_{\text{mi}} + \sigma_0 + \sigma_{\text{elec}} = 0. \quad (18)$$

Так, когда химический заряд находится в плоскости “0”, он не отражается напрямую на уравнении (10), но все же оказывает косвенное влияние на поведение системы. Отметим, что когда величина химического заряда зависит от локального значения  $pH$  (и следовательно, меняется во времени, пока не будет достигнуто стационарное состояние), имеет место емкостная ад-/десорбция протонов в форме химического заряда в микропорах. Таким образом, протонный транспорт следует учитывать в уравнениях потока через электрод, поскольку он влияет на транспорт других катионов и анионов. Эти явления не рассмотрены в настоящей работе, но см. [81] в отношении протонного транспорта в электродиализных мембранах и [82] в отношении подобного анализа транспорта в бентоните (вид глины).

## РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ

В этом разделе мы представим результаты примерных расчетов, где мы допускаем, что электрод, имеющий одномерную геометрию и площадь  $A$ ,

соприкасается с одной стороны с внешним электролитом и заблокирован для всех ионов с другой стороны, см. рис. 1. Рассмотрим двухзарядные катионы в качестве окислителя, восстанавливающиеся до однозарядных катионов. Однозарядный анион инертный, т.е. не реагирует на электроде. Мы пренебрегаем конвективным потоком (т.е.,  $v_L = 0$ ). Представим результаты для изменения во времени концентрации ионов и потенциала макропор на электроде после внезапного вывода электрода из состояния равновесия. Равновесие означает, что изначально все градиенты концентраций ионов как в микропорах, так и в макропорах равны нулю, а все потоки ионов и токи, таким образом, также равны нулю. При равновесии потенциал  $\varphi$  в макропорах (транспортные каналы) равен потенциалу во внешнем электролите (НДС), который исходно равен нулю. Потенциал в микропорах выше потенциала Доннана  $\Delta\varphi_D$ . Потенциал электродной матрицы изначально равен  $\varphi_{1,ini} = \Delta\varphi_N$ .

От нулевого момента времени и далее через электрод пропускают ток или же смещают потенциал в электродной матрице  $\varphi_1$  от исходного, равновесного значения  $\varphi_{1,ini}$ , или же устанавливают более сложное соотношение между этими параметрами (возможно, во времени). В настоящей работе при помощи внешнего источника питания накладывают с нулевого момента времени постоянную внешнюю плотность тока  $I_{ext}$  (определяемую как ток на единицу поверхности электрода в направлении наружу из исследуемого электрода). Благодаря наличию внешнего линейного конденсатора  $C_{ext}$ , параллельного пористому электроду, плотность тока из электрода  $I$  возрастает с нулевого момента времени до конечного значения  $I_{ext}$  согласно выражению

$$V_T \frac{\partial \varphi_1}{\partial t} = -\frac{I_{ext} - I}{C_{ext}}, \quad (19)$$

где считается, что напряжение на внешнем конденсаторе в  $V_T$  раз превышает  $\varphi_1 - \varphi_\infty$ , где  $\varphi_\infty$  — это потенциал в объеме внешнего электролита (см. рис. 1), который мы принимаем равным нулю, т.е.  $\varphi_\infty = 0$ , как если бы можно было пренебречь перепадом напряжением на противоэлектроде.

Опишем поток ионов наружу из электрода при помощи хорошо известных представлений о нернстовском диффузионном слое или неподвижном диффузионном слое. Используем сокращение НДС, как и в предыдущей работе. Теоретическое представление о таком неподвижном слое определенной толщины — это классическая, часто применяемая модель. Здесь мы используем ее в качестве примера граничного условия. Другие условия, такие как полное отсутствие поля потока вне электрода [78, 83–85], — это изящный вариант для миллижидкостных проточных ячеек, но для подробного описания таких ячеек следует разработать двумерную модель, что численно бо-

лее сложно и выходит за рамки настоящей работы. НДС можно описать при помощи тех же уравнений, что и в случае пористого электрода, где  $c_{mA,i}$  заменяют на концентрацию иона  $c_i$ ,  $p_{mi}$  принимают равной нулю, а  $p_{mA}$  — равной единице. Уравнения для заряда в микропорах (перенос),  $\sigma_{mi}$  и  $R_F$  в НДС, конечно, неразрешимы. На внешнем краю НДС примем  $\varphi = 0$ , тогда как на внутреннем краю (в месте контакта с электродом) потенциал  $\varphi$  непрерывен, а  $c_i$  равна  $c_{mA,i}$ . Для всех частиц потоки на границе равны, откуда следует, что градиенты потенциала и каждой из концентраций ионов непрерывны, за исключением члена  $1/p_{mA}$ , для которого эти градиенты выше в электроде (на границе с НДС).

На внутреннем краю электрода (металл или графит, “подложка”), где  $X = L_{электрод}$ , имеем  $dc_{mA,i}/dX = 0$  для всех типов ионов. Это предположение было сделано для случая, когда пористый электрод нанесен на подложку из непроницаемого для электролита слоя, проводящего электронный заряд (“токосниматель”). Его также можно применять в качестве симметричного граничного условия в случае, когда толщина электрода составляет  $2L_{электрод}$ , и ионы могут входить в электрод и покидать его с обеих сторон.

Стационарное состояние легче анализировать, чем полностью динамическую ситуацию, поскольку в уравнении (2) левую часть можно приравнять к нулю, тогда как уравнение (4) можно заменить с учетом того, что в стационарном состоянии поток инертного аниона равен нулю. Это соблюдается как при больцмановском равновесии, так и в нашем случае, как в НДС, так и в макропорах. Получается простое соотношение  $c_3 = \sum_{i=1,2} (z_i c_i) = c_{\infty,3} \exp(\varphi)$  поскольку в объеме ( $\infty$  вне НДС) мы приняли  $\varphi_\infty = 0$ .

Мы проводим расчеты для следующих значений параметров. Ион 1 — это двухзарядный катион, который восстанавливается до однозарядного катиона 2, а 3 — это обозначение для инертного однозарядного аниона. Толщина электрода равна  $L_{электрод} = L_{НДС} = 100$  мкм, а макро- и микропористость составляет  $p_{ma} = p_{mi} = 0.30$ . Члены, отвечающие за химическое притяжение, обычно различны для разных ионов [86], но для простоты мы будем считать их равными:  $\mu_{att,1} = \mu_{att,2} = \mu_{att,3} = 1.5 kT$ . Коэффициенты диффузии составляют  $D_1 = 0.792$ ,  $D_2 = 1.33$  и  $D_3 = 2.03 \times 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с (примерные числа на основе данных для Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup> и Cl<sup>-</sup>), тогда как  $z_1 = +2$ ,  $z_2 = +1$ ,  $z_3 = -1$ ,  $v_1 = -1$ ,  $v_2 = +1$  и  $v_3 = 0$ . Максимальный химический заряд равен  $C_{соон} = 100$  мМ. В объеме раствора (вне НДС) имеем:  $c_{\infty,1} = 1$  мМ O<sup>2+</sup>,  $c_{\infty,2} = 1$  мМ R<sup>+</sup> и  $c_{\infty,3} = 3$  мМ. Кинетические фарадеевские константы скорости следующие. Во всех расчетах  $K_0 = 1.33 \times 10^{-2}$  с<sup>-1</sup>. На рис. 2  $K_R = K_0 = 1.33 \times 10^{-2}$  с<sup>-1</sup> и, таким образом,  $\Delta\varphi_N = 0$ . На рис. 3–5  $K_R = 1.33 \times 10^{-4}$  с<sup>-1</sup> и, та-

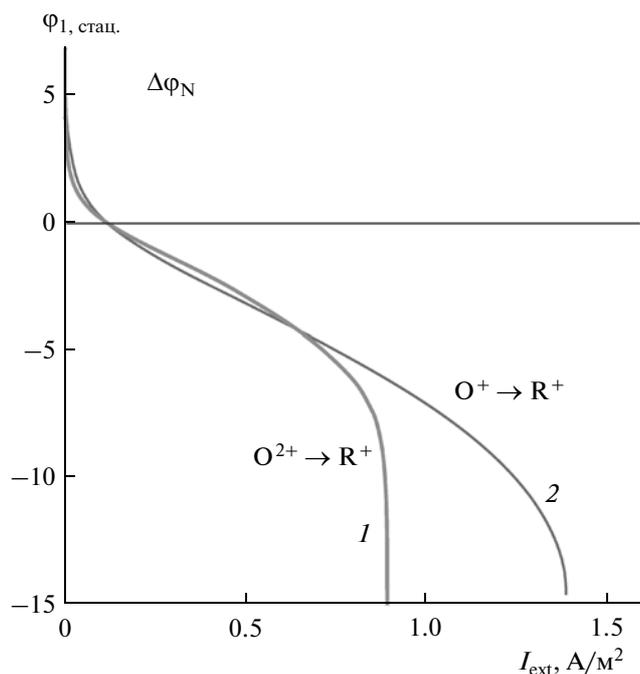


Рис. 3. Стационарные  $i, V$ -кривые для одного пористого электрода, как для одноэлектронного восстановления двухзарядного окислителя (1), так и в случае однозарядного окислителя (2).

ким образом,  $\Delta\varphi_N = 6.90$ . Объемная емкость по Штерну принята равной  $C_{St,vol} = 100 \text{ кФ/м}^3$  (на основании [41–43]). Внешняя емкость составляет  $C_{ext} = 29.4 \text{ Ф/м}^2$ .

Прежде всего, на рис. 2 показаны стационарные кривые для различных дискретных значений наложенного тока как функции безразмерной координаты  $x = X/L_{\text{электрод}}$ , которая меняется от  $-1$  до  $0$  для НДС и от  $0$  до  $1$  для электрода. На рис. 2а показаны концентрации окислителя  $O^{2+}$  и восстановителя  $R^+$  в макропоре. Поскольку электрический ток в направлении внутрь электрода отрицательный (электроны заходят в электрод), совокупная реакция — это восстановление  $O^{2+}$  до  $R^+$ , где электрон переходит из электрода в электродлит. Таким образом, окислитель подвергается электродиффузии в электрод, а восстановитель одновременно подвергается электродиффузии из электрода. Только в стационарном состоянии поток одного иона (при каждом значении координаты) равен по величине (и противоположен по знаку) потоку другого иона. Отметим, что кривые концентрации в НДС нелинейны, как следует из классической теории, поскольку здесь имеется смесь ионов с различным зарядом и различной подвижностью. Мы проверили модель НДС в отношении аналитического решения для стационарного состояния в случае, когда у  $O^{2+}$  и  $R^+$  одинаковый коэффициент диффузии  $D$  (аналитические реше-

ния для общего случая с неодинаковыми коэффициентами диффузии приведены в работах Шлегля [87] и Орена и Литана [88]). Аналитический результат для равных значений  $D$  следующий. Прежде всего, в НДС градиент концентрации  $O^{2+}$  всегда составляет  $-2/3$  от градиента концентрации  $R^+$ ; таким образом, при начальных концентрациях в НДС  $[O]$  и  $[R]$  связаны соотношением  $2([R] - [R]_0) = -3([O] - [O]_0)$  [88, уравнение (A5)]. Это приводит к следующему неявному уравнению для кривой концентрации окислителя в НДС:

$$-J(x+1)/D = 3([O] - [O]_0) - 2\omega_0 \ln \frac{\omega_0 + [O]}{\omega_0 + [O]_0}, \quad (20)$$

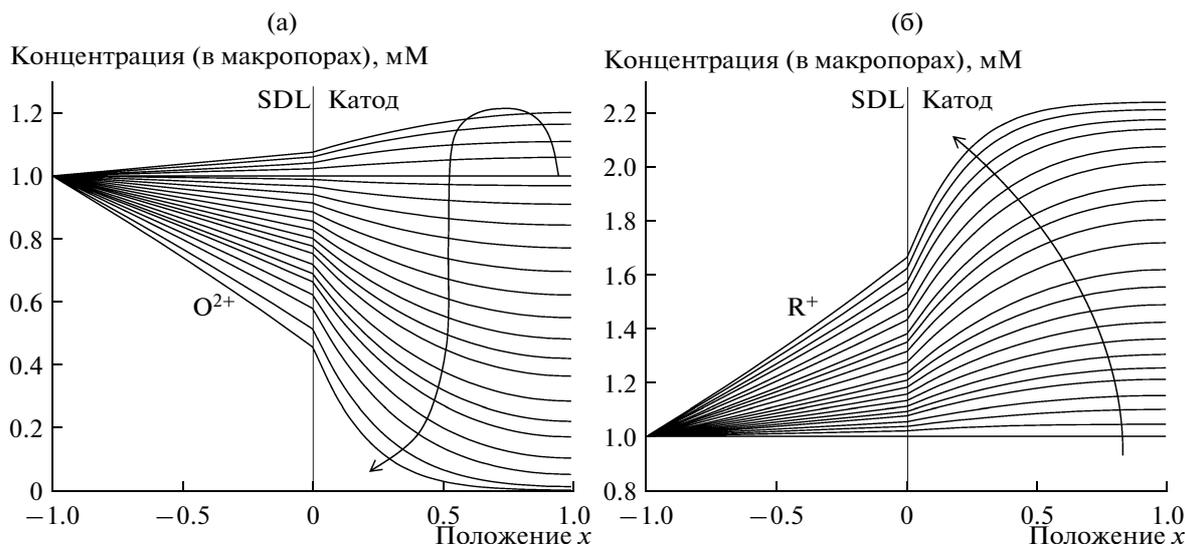
где  $\omega_0 = 3[O]_0 + 2[R]_0$ ,  $J$  — это поток иона-окислителя внутрь электрода (отметим, что для НДС  $x$  меняется от  $x = -1$  до  $x = 0$  на границе раздела с электродом). Как видно из этого уравнения, в НДС отсутствуют линейные зависимости для концентраций ионов даже в случае одинаковых коэффициентов диффузии. Зависимость для потенциала  $\varphi$  в НДС отвечает

$$\frac{d\varphi}{dx} = \ln \frac{2[O] + [R]}{2[O]_0 + [R]_0}, \quad \text{откуда}$$

видно, что когда достигается предельный ток и концентрация  $[O]$  становится равной нулю на границе НДС/край электрода ( $x = 0$ ), потенциал  $\varphi$  в НДС все же не уходит в минус бесконечность (как в классической теории для раствора однозарядной соли около частично селективной поверхности), но только довольно умеренно снижается в НДС.

Как показано на рис. 2а, обеднение по окислителю тем больше, чем дальше в электроде находится рассматриваемая точка; кроме того, обеднение возрастает с током. Предельный ток, возникающий в результате такого обеднения, обсуждается более подробно на рис. 3.

Однако сначала рассмотрим вкратце заряд электрода и влияние тока на химический заряд. На рис. 2б показана плотность заряда в микропорах  $\sigma_{mi}$  в виде сплошных линий для четырех значений тока, проанализированных на рис. 2а. Ромбами обозначен общий заряд,  $\sigma_{mi} + \sigma_0 = -\sigma_e$  в случае, когда химический заряд  $\sigma_0$  входит в уравнение (17) для поверхностных карбоксильных групп ( $pK - pN_\infty = 0$ ). Как показано на рис. 2б, химический заряд является функцией тока, поскольку высокие токи (направленные наружу из электрода) приводят к отрицательным значениям потенциала матрицы  $\varphi_1$  по отношению к внешнему раствору и, таким образом, к низкому значению  $pH$  (высокая концентрация протонов), т.е. к протонированию (разрядке) карбоксильных групп. Таким образом, мы имеем пример “регулирования заряда под действием тока”, модификации регуляции заряда, полученной в случае измене-



**Рис. 4.** Концентрации  $O^{2+}$  (а) и  $R^+$  (б) в НДС и в макропорах как функция времени после наложения тока  $I_{\text{ext}} = 0.6 \text{ A/m}^2$ . Для окислителя (а) концентрации сначала возрастают, выравниваются, а затем выходят на стационарное состояние.

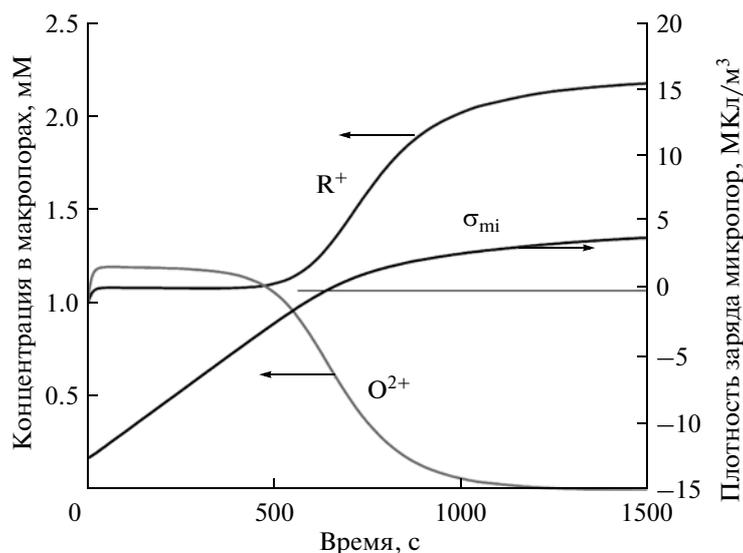
ния внешнего напряжения в микротранзисторе (в отсутствие тока), называемой “регулировкой заряда, вызванной статическим полем”, см. [89, 90].

Поскольку химический заряд при различных токах различен, в случае, когда меняется ток, степень адсорбции протона будет меняться, и начнется диффузия протонов внутрь/наружу из электрода, что будет влиять на транспорт других ионов. Такое влияние регулирования заряда под действием тока на динамику транспорта других ионов, что необязательно рассматривать на рис. 2б, поскольку здесь анализируется только одно стационарное состояние, может иметь общее значение, когда проводят динамические эксперименты с применением пористых электродов.

Далее мы представляем для стационарного состояния как функцию тока  $I$  суммарный скачок потенциала в ДЭС, макропорах и НДС, т.е. полный скачок потенциала на электроде, см. рис. 3. Как показано на рис. 3 (единственная  $i, V$ -кривая для электрода), даже после наложения очень низкого тока система немедленно смещается от идеального нернстовского равновесного значения  $\Delta\phi_N$  (верхний левый угол). После приблизительно линейного снижения  $\phi_{1,\text{стац}}$  быстро достигается режим предельного тока, когда не может быть дальнейшего возрастания тока, и происходит отклонение напряжения. Для сравнения (см. наши числовые коды) мы также представили результаты для ситуации, когда окислитель однозарядный и восстанавливается до нейтрального продукта. Отличие от [13], где была рассмотрена та же реакция ( $O^+ \rightarrow R$ ), заключается в том, что здесь восстановитель должен диффундировать наружу из

электрода вместо осаждения в виде незаряженно-го металла.

Обсудив стационарное состояние, приведем теперь некоторые примеры динамического подхода к стационарному состоянию. Поскольку  $\Delta\phi_N$  имеет положительный знак, изначально (при равновесии) заряд микропор будет отрицательным, см. условия в нулевой момент времени на рис. 5. В нулевой момент времени во всех макропорах концентрация  $R^+$  и  $O^{2+}$  находится на уровне равновесного значения 1 мМ, тогда как в макропорах концентрации составляют 0.482 мМ для  $R^+$  и 0.052 мМ для  $O^{2+}$  (и 42 мМ для аниона). После наложения внешнего тока  $I_{\text{ext}} = 0.6 \text{ A/m}^2$ , т.е. электроны переходят на электрод, мы наблюдаем несколько неожиданных явлений. Прежде всего видно, что сначала обе концентрации  $R^+$  и  $O^{2+}$  в макропорах возрастают, см. рис. 4. Во-вторых, в НДС градиенты концентраций положительные в сторону электрода как для  $O^{2+}$ , так и для  $R^+$ , что говорит о том, что оба этих иона диффундируют *наружу* из электрода. Однако все иначе: градиенты напряжения [на графике не показаны] таковы (а именно, снижаются в сторону электрода), что как  $R^+$ , так и  $O^{2+}$  исходно перемещаются из раствора *внутри* электрода как в макропоры, где концентрация возрастает с 1 мМ до значений, показанных на рис. 4, так и в микропоры, где концентрация возрастает до значений между 24 мМ (при  $x = 0$ ) и 50 мМ (при  $x = 1$ ) для  $R^+$  и между 21 мМ (при  $x = 0$ ) и 0.19 мМ (при  $x = 1$ ) для  $O^{2+}$ . Так, первые катионные частицы попадают внутрь электрода, и только после интервала времени  $t \sim 500$  с направление транспорта для восстановителя  $R^+$  меня-



**Рис. 5.** Зависимость от времени заряда макропор и концентрации в макропорах окислителя и восстановителя в глубокие электрода (где  $x = 1$ ). Значения параметров те же, что и на рис. 4.

ется, и начинается электродиффузия  $R^+$  наружу из электрода.

Данные рис. 4 представлены еще раз на рис. 5, но только для координаты глубоко внутри электрода ( $x = 1$ ). Здесь мы видим, что плотность заряда микропор стабильно растет во времени после наложения тока и меняется от отрицательной к положительной. Концентрации в макропорах обоих ионов быстро меняются от исходного значения 1 мМ до величин, на 10 и 20% выше для  $R^+$  и  $O^{2+}$  соответственно. В течение некоторого времени концентрации не меняются, пока с  $t \sim 500$  с скорость изменений не возрастает снова, и эти две концентрации сдвигаются до своих стационарных значений. Таким образом, подобное существенно нелинейное поведение (рис. 4 и 5) показывает, насколько поведение реакционно-способного иона в пористых электродах может противоречить интуитивным представлениям. Упрощенная интерпретация динамических экспериментов в виде линейных элементов может легко привести к ошибочным результатам.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы представили обобщенную теорию пористого электрода для электролита с подвижными ионами обоого знака, с учетом одновременной электродиффузии, емкостного заряжения, накопления соли и электрохимического переноса заряда. Мы рассматриваем реалистичную структуру пористого электрода с бимодальным распределением размеров пор (оба типа пор заполнены электролитом): макропоры, служащие транс-

портными каналами для ионов, и микропоры, где накапливаются ионы, а также электронный заряд, и где происходит электрохимический перенос электронов с электрода в электролит и наоборот. Мы представили результаты расчета как для динамического изменения концентрации ионов в макропорах пористого электрода, так и результаты, отвечающие стационарным концентрационным зависимостям. На примере приведенных расчетов рассмотрено наличие перед электродом слоя Нернста или неподвижного диффузионного слоя постоянной толщины, через который происходит электродиффузия ионов; принимается, что двухзарядный ион окислителя восстанавливается в одноэлектронной реакции в микропорах внутри электрода. В зависимости от значения равновесного нернстовского потенциала, возможно, что при наложении на электрод тока концентрации ионов сначала повышаются, выравниваются на некоторое время, а затем заметно упадут перед выходом на стационарное значение. Этот пример показывает, насколько может противоречить интуитивным представлениям динамика заряжения и электрохимия в пористых электродах, и подчеркивает, что чрезмерно упрощенное моделирование пористого электрода на основе элементов линейной цепи может приводить к ошибочным выводам.

Настоящая работа была выполнена при поддержке Voltea B.V. (Сассенхейм, Нидерланды) (РМВ) и национального научного фонда (США) в рамках контракта № DMS-0948071 и тематического гранта MIT Energy Initiative (YF, MZB).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Newman J., Tobias C.W. // J. Electrochem. Soc. 1962. V. 109. P. 1183.
2. Grens E.A., Tobias C.W. // Ber. Bunsengesellsch. Phys. Chem. 1964. Bd 68. S. 236.
3. De Levie R. // Electrochim. Acta. 1963. V. 8. P. 751.
4. Alkire R.C., Grens E.A., Tobias C.W. // J. Electrochem. Soc. 1969. V. 116. P. 1328.
5. Johnson A.M., Newman J. // J. Electrochem. Soc. 1971. V. 118. P. 510.
6. Alkire R.C., Place B. // J. Electrochem. Soc. 1971. V. 118. P. 1687.
7. Gurevich I.G., Bagotzky V.S. // Electrochim. Acta. 1964. V. 9. P. 1151.
8. Gurevich I.G., Bagotzky V.S. // Electrochim. Acta. 1967. V. 12. P. 593.
9. Newman J., Tiedemann W. // AIChE J. 1975. V. 21. P. 25.
10. Prentice G. // Electrochemical engineering principles. Prentice-Hall, 1991.
11. Presser V., Heon M., Gogotsi Y. // Adv. Funct. Mat. 2011. V. 21. P. 810.
12. Biener J., Stadermann M., Suss M., Worsley M.A., Biener M.M., Rose K.A., Baumann Th.F. // Energy & Env. Sci. 2011. V. 4 P. 656.
13. Biesheuvel P.M., Fu Y., Bazant M.Z. // Phys. Rev. E. 2011. V. 83. Art. no. 061507.
14. Verbrugge M.W., Liu P. // J. Electrochem. Soc. 2005. V. 152. P. D79.
15. Landstorfer M., Funken S., Jacob T. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2011. doi:10.1039/C0CP02473B.
16. Bower A.F., Guduru P.R., Sethuraman V.A. // J. Mech. Phys. Solids. 2011. V. 59. P. 804.
17. Franco A.A., Schott P., Jallut C., Maschke B. // Fuel Cells. 2007. V. 2. P. 99.
18. Biesheuvel P.M., Franco A.A., Bazant M.Z. // J. Electrochem. Soc. 2009. V. 156. P. B225.
19. Chan K., Eikerling M. // J. Electrochem. Soc. 2011. V. 158. P. B18.
20. Conway B.E. // Electrochemical supercapacitors. Kluwer, 1999.
21. Dunn D., Newman J. // J. Electrochem. Soc. 2000. V. 147. P. 820.
22. Vol'fkovich Y.M., Serdyuk T.M. // Russ. J. Electrochem. 2002. V. 38. P. 935.
23. Eikerling M., Kornyshev A.A., Lust E. // J. Electrochem. Soc. 2005. V. 152. P. E24.
24. Griffiths S.K., Nilson R.H. // J. Electrochem. Soc. 2010. V. 157. P. A469.
25. Robinson D.B., Max Wu C.-A., Jacobs B.W. // J. Electrochem. Soc. 2010. V. 157. P. A912.
26. Feng G., Qiao R., Huang J., Sumpter B.G., Meunier V. // ACS Nano. 2010. V. 4. P. 2382.
27. Murphy G.W., Caudle D.D. // Electrochim. Acta. 1967. V. 12. P. 1655.
28. Oren Y., Soffer A. // J. Appl. Electrochem. 1983. V. 13. P. 473.
29. Farmer J.C., Fix D.V., Mack G.V., Pekala, R.W., Poco J.F. // J. Appl. Electrochem. 1996. V. 26. P. 1007.
30. Spiegler K.S., El-Sayed Y.M. // Desalination. 2001. V. 134. P. 109.
31. Gabelich C.J., Tran T.D., Suffet I.H. // Environm. Sci. Techn. 2002. V. 36. P. 3010.
32. Welgemoed T.J., Schutte C.F. // Desalination. 2006. V. 183. P. 327.
33. Biesheuvel P.M. // J. Colloid Interface Sci. 2009. V. 332. P. 258.
34. Biesheuvel P.M., Limpt B., van der Wal A. // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. P. 5636.
35. Noked M., Avraham E., Soffer A., Aurbach D. // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. P. 21319.
36. Bouhadana Y., Avraham E., Soffer A., Aurbach D. // AIChE J. 2010. V. 56. P. 779.
37. Zhao R., Biesheuvel P.M., Miedema H., Bruning H., van der Wal A. // J. Phys. Chem. Lett. 2010. V. 1. P. 205.
38. Biesheuvel P.M., van der Wal A. // J. Membrane Sci. 2010. V. 346. P. 256.
39. Li H., Zou L., Pan L., Sun Z. // Environ. Sci. & Techn. 2010. V. 44. P. 8692.
40. Biesheuvel P.M., Bazant M.Z. // Phys. Rev. E. 2010. V. 81. Art.no. 031502.
41. Biesheuvel P.M., Zhao R., Porada S., van der Wal A. // J. Colloid Interface Sci. 2011. V. 361. P. 239.
42. Porada S., Weinstein L., Dash R., van der Wal A., Bryjak M., Gogotsi Y., Biesheuvel P.M. // ACS Materials & Interfaces". 2010, in press.
43. Zhao R., Satpradit O., Miedema H., Rijnaarts H.H.M., van der Wal A., Biesheuvel P.M. // J. Colloid Interface Sci. 2010, in press.
44. Brogioli D. // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 103. P. 058501.
45. Sales B.B., Saakes M., Post J.W., Buisman C.J.N., Biesheuvel P.M., Hamelers H.V.M. // Environ. Sci. & Techn. 2010. V. 44. P. 5661.
46. Brogioli D., Zhao R., Biesheuvel P.M. // Energy & Environ. Sci. 2011. V. 4. P. 772.
47. La Mantia F., Pasta M., Deshazer H.D., Logan B.E., Cui Y. // NanoLetters. 2011. V. 11. P. 1810.
48. Boon N., van Roij R. // Mol. Phys. 2011. V. 109. P. 1229.
49. Biesheuvel P.M. // J. Colloid Interface Sci. 2004. V. 275. P. 514.
50. Hou C.-H., Liang C., Yiacoumi S., Dai S., Tsouris C. // J. Colloid Interface Sci. 2006. V. 302. P. 54.
51. Huang J., Sumpter B.G., Meunier V. // Chemistry. 2008. V. 14. P. 6614.
52. Birgersson M., Karlund O. // Geochim. Cosmochim. Acta. 2009. V. 73. P. 1908.
53. Yaniv M., Soffer A. // J. Electrochem. Soc. 1976. V. 123. P. 506.
54. Leroy P., Revil A., Coelho D. // J. Colloid Interface Sci. 2006. V. 296. P. 248.
55. Murad M.A., Moyne C. // Comput. Geosci. 2008. V. 12. P. 47.
56. Chu K.T., Bazant M. Z. // J. Colloid Interface Sci. 2007. V. 315. P. 319.
57. Mani A., Bazant M. Z. // Desalination shocks in microstructures, in press..
58. Biesheuvel P.M. // J. Colloid Interface Sci. 2011. V. 355. P. 389.

59. *Torquato S.* // Random Heterogeneous Materials. Springer, 2002.
60. *Müller M., Kastening B.* // J. Electroanal. Chem. 1994. V. 374. P. 149.
61. *Kastening B., Heins M.* // Electrochim. Acta. 2005. V. 50. P. 2487.
62. *Grahame D.C.* // Chem. Rev. 1947. V. 41. P. 441.
63. *Bazant M.Z., Chu K.T., Bayly B.J.* // SIAM J. Appl. Math. 2005. V. 65. P. 1463.
64. *Frumkin A.* // Z. Physik. Chem. 1933. Bd 164A. S. 121.
65. *Antropov L.I.* // Kinetics of electrode processes and null points of metals, Council of Scientific & Industrial Research. New Delhi, 1960.
66. *Parsons R.* // Adv. Electrochem. Electrochem. Eng. 1961. V. 1. P. 1.
67. *Vetter K.J.* // Electrochemical Kinetics. Academic Press, 1967.
68. *Levich V.G.* // Physicochemical Hydrodynamics. Prentice-Hall, 1962.
69. *Itskovich E.M., Kornyshev A.A., Vorotyntsev M.A.* // Phys. Status Solidi A. 1977. V. 39. P. 229.
70. *Horvai G.* // Electroanalysis. 1991. V. 3. P. 673.
71. *Senda M.* // Electrochim. Acta. 1995. V. 40. P. 2993.
72. *Bonfont A., Argoul F., Bazant M.Z.* // J. Electroanal. Chem. 2001. V. 500. P. 52.
73. *Prieve D.C.* // Colloids Surf., A. 2004. V. 250. P. 67.
74. *Chu K.T., Bazant M.Z.* // SIAM J. Appl. Math. 2005. V. 65. P. 1485.
75. *Biesheuvel P.M., van Soestbergen M., Bazant M.Z.* // Electrochim. Acta. 2009. V. 54. P. 4857.
76. *van Soestbergen M., Biesheuvel P.M., Bazant M.Z.* // Phys. Rev. E. 2010. V. 81. P. 021503.
77. *van Soestbergen M.* // Electrochim. Acta. 2010. V. 55. P. 1848.
78. *Sprague I.B., Dutta P.* // Num. Heat Transfer, Part A. 2011. V. 59. P. 1.
79. *Grahame D.C.* // Annu. Rev. Phys. Chem. 1955. V. 6. P. 337.
80. *Tanaka Y.* // Ion Exchange Membranes. Elsevier, 2007.
81. *Danielsson C.-O., Dahlkild A., Velin A., Behm M.* // Electrochim. Acta. 2009. V. 54. P. 2983.
82. *De Lima S.A., Murad M.A., Moyne C., Stemmelen D.* // Acta Geotechn. 2008. V. 3. P. 153.
83. *Sonin A.A., Probst R.F.* // Desalination. 1968. V. 5. P. 293.
84. *Probst R.F.* // Physicochemical Hydrodynamics. Butterworths, 1989.
85. *Qiao R., Aluru N.R.* // J. Chem. Phys. 2003. V. 118. P. 4692.
86. *Levi M.D., Sigalov S., Salitra G., Elazari R., Aurbach D.* // J. Phys. Chem. Lett. 2011. V. 2. P. 120.
87. *Schlögl R.* // Stofftransport durch Membranen, Band 9 of "Fortschritte der Physikalischen Chemie". Darmstadt: D. Steinkopff Verlag, 1964.
88. *Oren Y., Litan A.* // J. Phys. Chem. 1974. V. 78. P. 1805.
89. *Jiang Z., Stein D.* // Langmuir. 2010. V. 26. P. 8161.
90. *Jiang Z., Stein D.* // Phys. Rev. E. 2011. V. 83. P. 031203.