

## ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТОКА НА СМАЧИВАЕМОСТЬ ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОДИФФУЗИОННЫХ ЭЛЕКТРОДОВ И ИЗМЕНЕНИЕ ИХ ЕМКОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК

© 2019 г. Г. А. Колягин<sup>а, \*</sup>, В. Л. Корниенко<sup>а, \*\*</sup>

<sup>а</sup>Институт химии и химической технологии СО РАН,  
Федеральный исследовательский центр “Красноярский научный центр СО РАН”  
Академгородок, 50, стр.24, Красноярск, 660036 Россия

\*e-mail: kolyagin@icct.ru

\*\*e-mail: kvl@icct.ru

Поступила в редакцию 25.04.2018 г.

После доработки 21.06.2018 г.

Принята к публикации 25.07.2018 г.

Исследовано влияние обработки электрическим током двухслойных газодиффузионных электродов из пористого (66–68 об. %) композиционного материала на основе ацетиленовой сажи А-437Э и политетрафторэтилена. Поляризацию проводили циклически в диапазоне  $0.0 \pm 2.0$  В анодным (в 1 М  $H_2SO_4$ ) и катодным (в 0.5 М КОН) токами с добавками бромистого тетрабутиламмония (ТБАБ). Установлено в обоих случаях, что увеличение количества пропущенного электричества приводит к росту объема электролитных пор и электрической емкости электродов. При анодной поляризации увеличение смачиваемости и емкости электродов происходит в большей степени, чем при катодной, но в последнем случае поверхность сажи не подвергается окислению. С увеличением количества пропущенного электричества и концентрации ТБАБ наблюдается рост омических потерь. Рассмотрены возможные причины возникновения наблюдаемых явлений.

*Ключевые слова:* газодиффузионный электрод, смачиваемость, электрическая емкость, тетрабутиламмоний, сажа ацетиленовая, пористый композиционный материал

DOI: 10.1134/S0424857018130273

### ВВЕДЕНИЕ

Углеродистые материалы широко используют при изготовлении электродов для различных электрохимических устройств. С целью изменения физико-химических свойств углеродистые материалы подвергают обработке различными методами. Электрохимические методы обработки отличаются от термических и химических большими возможностями [1]. Степень окисления или восстановления легко контролируется потенциалом, током, временем и составом электролита. Обработку можно проводить при комнатной температуре и атмосферном давлении, условия реакции могут быть очень точно воспроизведены. Электрохимические события, происходящие при поляризации электродов, весьма разнообразны и поэтому важно знать, как влияет ток на свойства композитивов из углеродистых материалов и фторсодержащих связующих, которые в основном используют при изготовлении электродов [2].

Специальную обработку углеродистых материалов и электродов на их основе проводят электрическим током с различной целью: увеличение смачиваемости электродов при использовании плохо смачиваемых водными электролитами материалов [1, 3–5], функционализации поверхности [3, 6], получение на поверхности графеноподобных структур [7, 8] и самих графеновых частиц при электрохимическом расщеплении графита [9, 10], получение соединений внедрения и расширенного графита [11, 12]. А также для проведения ускоренных испытаний электродов при повышенных токах и поляризациях для оценки ресурса их работы [2], анодную обработку еще применяют для увеличения емкости электрохимических конденсаторов [1, 3, 4] и т.д.

Для обработки катодным током углеродистых материалов широко используют тетраалкиламмониевые соли (ТААС). Ранее нами было показано, что при потенциалах выделения водорода в водном растворе щелочи с добавлением ТААС

происходит значительное ускорение процесса затопления гидрофобизированных пористых электродов электролитом по сравнению с чистым раствором [5]. Влияние ТААС растёт с увеличением молекулярного веса ионов в ряду: тетраметиламмоний, тетраэтиламмоний, тетрабутиламмоний. В данном случае полученные результаты коррелируют с правилом Траубе для поверхностно-активных веществ (ПАВ): величина межфазного натяжения на границе раздела воздух–вода уменьшается с каждой дополнительной метиленовой группой в цепи [13, 14].

ТААС являются поверхностно-активными веществами и широко используются для электрохимической интеркаляции в графит в неводных электролитах. Адсорбируясь на поверхности графеновых листов при интеркаляции, они препятствуют их повторной укладке. Образование соединений внедрения легче происходит с катионами, содержащими алкильные частицы с 4–8 атомами углерода [12]. Интеркаляция начинается при  $-1.5$  В, относительно хлоридсеребряного электрода сравнения, и увеличивается при смещении потенциала в более катодную область. В [8] показано, что при внедрении катионов ТАА в частицы графита происходит образование стабильной поверхности из графеновых частиц. Получены графеновые частицы при интеркаляции катионов ТАА в пирографит и графитовые стержни [10]. На графитовом стержне внедрение идет лучше, чем на пирографите.

Обработка электрическим током углеродных материалов может значительно изменить их физико-химические свойства. Например, анодная поляризация повышает электрическую емкость углеродных наностенок в 30–50 раз за счет функционализации поверхности, увеличивает количество структурных дефектов и смачиваемость водным электролитом [3]. Эффективным способом повышения электрической емкости углеродных наноструктурированных материалов (нанотрубки, нанобумага) является также их  $\gamma$ -облучение в воде [15].

Цель данной работы – исследовать и сравнить влияние катодного и анодного токов на изменение смачиваемости и электрической емкости реальных двухслойных газодиффузионных электродов из пористых материалов на основе ацетиленовой сажи А-437Э и политетрафторэтилена (ПТФЭ). Подобные электроды, например, используют при исследовании процесса электролиза  $\text{H}_2\text{O}_2$  из  $\text{O}_2$  [16].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Условия проведения экспериментов, устройство электролизера и изготовление электродов были подробно описаны ранее в [5, 16]. Элек-

тродную массу готовили совместной коагуляцией водных суспензий ПТФЭ (фторопласт-4Д) и ацетиленовой сажи А-437Э. Массу отфильтровывали, промывали водой, высушивали при  $120^\circ\text{C}$  до постоянного веса, размалывали на ножевой мельнице, просеивали через сито с размером ячейки  $0.25$  мм и прогревали при температуре  $300^\circ\text{C}$  в течение 1 ч. Далее из этой массы в пресс-форме формовали двухслойные электроды в виде плоских дисков толщиной 1 мм, общей пористостью 66–68 об. %. Рабочий слой содержал 10 мас. %, газоподводящий – 40 мас. % ПТФЭ. Соотношение их масс 1 : 2 соответственно. В середину газоподводящего слоя помещали никелевую сетку.

Перед экспериментами для уменьшения количества поверхностных оксидных групп, которые могли появиться на саже при спекании, электроды подвергали воздействию катодным током  $0.1$  А в течение 1 ч в  $0.5$  М водном растворе КОН при потенциалах выделения водорода. Для контроля за смачиваемостью поверхности сажи определяли электролитную пористость электродов методом гидростатического взвешивания до и после эксперимента. Электролитная пористость электродов перед обработкой током составляла  $\sim 2$  об. %.

Эксперименты проводили в стеклянной ячейке-электролизере фильтр-прессного типа при  $20^\circ\text{C}$ . Катодит и анолит ( $1$  М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) разделяли катионообменной мембраной МФ-4СК-100. Противоелектрод – платиновая пластина. Все характеристики электрода, помещенного в обойму из фторопласта, рассчитывали на единицу видимой фронтальной поверхности ( $5$  см<sup>2</sup>). Потенциал электрода контролировали на его фронтальной стороне относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения (ЭВЛ-1М1).

Электроды поляризовали в  $1$  М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  циклически анодным током при скорости развертки потенциала  $10$  мВ/с в интервале от  $0.0$  до  $2.0$  В. То же делали при катодной обработке в интервале от  $0.0$  до  $-2.0$  В в  $0.5$  М КОН с добавлением тетрабутиламмония бромистого (ТБАБ) в различных концентрациях. Считается, что скорость изменения поверхности углеграфитовых материалов больше при циклической развертке потенциала по сравнению с потенциостатическим режимом [17].

При пропускании катодного тока смачиваемость электрода увеличивается незначительно, поэтому обработку электрода проводили следующим образом: электрод обрабатывали в растворе с наименьшей концентрацией ТБАБ, затем в растворе с более высокой концентрацией и т.д. по несколько циклов в каждом растворе и измеряли характеристики после всех циклов в данном растворе.

Для определения электрической емкости электродов регистрировали циклические вольт-амперные кривые при скорости развертки потенциала

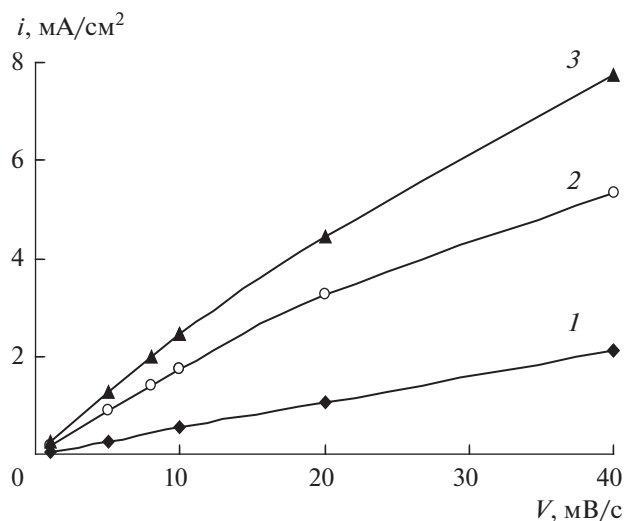


Рис. 1. Зависимость плотности тока заряжения от скорости развертки потенциала, полученная на электроде после его анодной поляризации в 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : 1 – до обработки, 2 – после первого цикла, 3 – после четвертого цикла. Количество пропущенного электричества приведено в табл. 1.

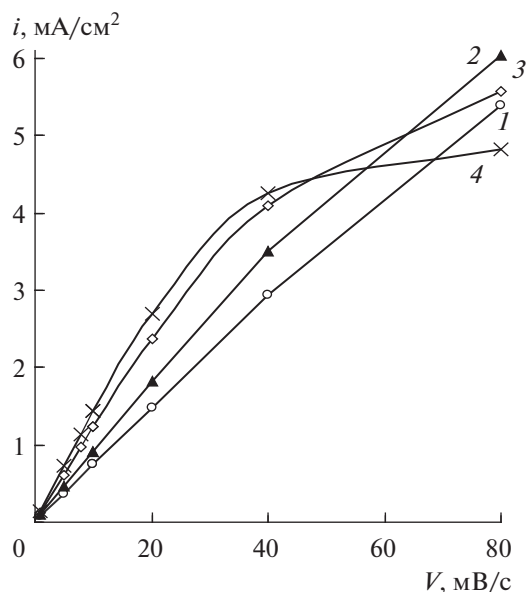


Рис. 2. Зависимость плотности тока заряжения от скорости развертки потенциала, полученная на электроде после обработки катодным током в 0.5 М КОН в присутствии ТБАБ. Концентрация ТБАБ: 1 – 0.001; 2 – 0.01; 3 – 0.05; 4 – 0.2. Количество пропущенного электричества приведено в табл. 2.

1–80 мВ/с в 3 М КОН в диапазоне 0.0...–0.14 В. Условия выбраны таким образом, чтобы исключить влияние псевдоемкости. Ток заряжения двойного слоя вычисляли, деля пополам абсолютное значение тока при  $-0.075$  В, находящееся между кривыми, полученными при прямой и обратной развертке потенциала. Далее по тангенсу угла наклона прямолинейного участка зависимости плотности тока заряжения от скорости изменения потенциала (рис. 1 и 2) определяли емкость на единицу площади габаритной поверхности электрода в  $\Phi/\text{см}^2$  [5]. Так как емкость двойного слоя, в общем, пропорциональна смоченной электролитом поверхности сажи [1], то по относительному увеличению емкости можно говорить о соответствующем изменении площади поверхности. Полученные результаты приведены в таблицах и на рисунках.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из табл. 1 и 2, с увеличением количества пропущенного электричества растет плотность тока, но прирост уменьшается и даже становится отрицательным при катодной поляризации, что обусловлено уменьшением с каждым циклом доли несмоченных частиц сажи, увеличением омических потерь и ростом поляризации при адсорбции ТАА катионов.

Электролитная пористость электрода после анодной обработки увеличилась в 14 раз, емкость, определенная по графикам на рис. 1, а, следовательно, и смоченная электролитом поверхность

сажи, увеличились в 4.7 раза (табл. 1, рис. 3). Объем всех пор в рабочем слое в расчете на единицу площади габаритной поверхности электрода  $\sim 0.022$   $\text{см}^3/\text{см}^2$ , а объем пор, заполненных электролитом после обработки –  $\sim 0.025$   $\text{см}^3/\text{см}^2$ . Можно предположить, что рабочий слой практически промок полностью, так как он содержит незначительное количество ПТФЭ и непосредственно соприкасается с электролитом.

При катодной обработке через электрод пропущено, по сравнению с анодной поляризацией, почти в 5 раз больше электричества, но электролитная пористость увеличивается всего в 3.9 раза, с 2.4 до 9.4 об. %, емкость в 1.9 раза, с 74 до 140  $\text{мФ}/\text{см}^2$  (табл. 2, рис. 3). Объем пор, заполненных электролитом  $\sim 0.0094$   $\text{см}^3/\text{см}^2$ . В этом случае рабочий слой промок частично. В [5] проведена оценка удельной емкости сажи А-437А в тех же условиях – 9.2  $\text{мкФ}/\text{см}^2$ . Отсюда, исходя из полученных данных по изменению емкости, площадь смоченной поверхности увеличилась с 0.8 до 1.5  $\text{м}^2/\text{см}^2$  в расчете на площадь габаритной поверхности электрода.

Из рис. 1 и 2 видно, что с увеличением количества пропущенного электричества увеличивается наклон прямолинейного участка кривых и соответственно емкость электродов (рис. 3). Это связано с увеличением смачиваемости сажи и появлением новой поверхности, что приводит к увеличению площади смоченной электролитом

**Таблица 1.** Результаты обработки электрода анодным током в 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Номер цикла обработки электрода	0*	1	2	3	4
Плотность тока при 2.0 В, мА/см <sup>2</sup>	—	120	175	220	240
Общее количество пропущенного электричества, мА ч/см <sup>2</sup>	0	1.68	4.34	7.74	11.61
Количество пропущенного электричества в каждом цикле, мА ч/см <sup>2</sup>	0	1.68	2.66	3.40	3.87
Увеличение емкости по сравнению с первоначальным значением, разы	1	3.20	—	—	4.70
Электролитная пористость, об. %	1.8	—	—	—	25

\* Электрод не обработан.

**Таблица 2.** Параметры обработки электрода катодным током в 0.5 М КОН с добавками ТБАБ

№ п/п	Концентрация ТБАБ, М	Количество пропущенного электричества, мА ч/см <sup>2</sup>	Средняя плотность тока при –2.0 В, мА/см <sup>2</sup>
1	0.000	12	70
2	0.001	40	74
3	0.010	46	90
4	0.050	52	62
5	0.200	58	62

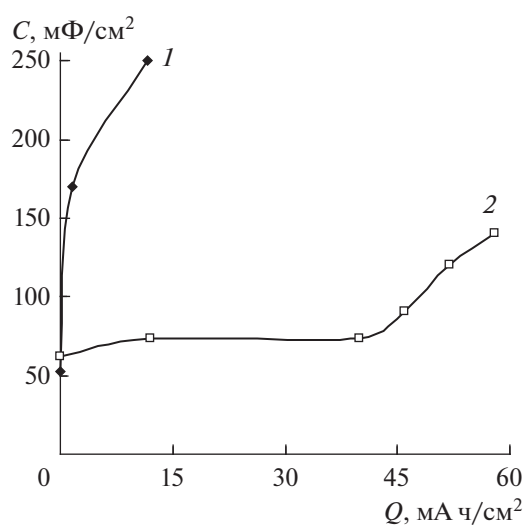
поверхности и, следовательно, емкости. Увеличение смачиваемости объясняется появлением на поверхности сажи кислородсодержащих функциональных групп [2–4, 6, 17–19], а также частичным разрушением фторопласта как отмечено, например, в работе [18].

Увеличение площади поверхности возможно также за счет формирования на поверхности са-

жевых частиц микроскопических графеноподобных структур [7, 8, 10, 12]. При анодном окислении происходит частичное раскрытие сажевых частиц с разрыхлением поверхности вследствие образования на ней малослойных графеновых структур [7]. При катодной поляризации в присутствии ТБАБ возможно незначительное внедрение катиона ТБА в сажевую частицу и разрыхление ее слоев [9, 10, 12]. Таким образом, происходит как бы увеличение шероховатости поверхности сажевых частиц.

При катодной поляризации основную роль в увеличении смачиваемости играет специфическая адсорбция тетраалкиламмониевых катионов, обладающих свойствами ПАВ, способными влиять на свойства границы раздела фаз [5, 20]. Увеличивается смачивание графитовой поверхности как в составе чисто сажевых пор, так и в конгломератах, образованных с участием ПТФЭ. После промывки и сушки электродов их первоначальная гидрофобность не восстанавливается.

При наличии в электролите ТБАБ возможно действие расклинивающего эффекта (эффект Ребиндера [13, 14]), когда молекулы ПАВ внедряются между частицами сажи и между частицами сажи и ПТФЭ, тем самым увеличивают площадь смоченной поверхности и объем микропор. ПАВ в нашем случае является катионом, проникновению которого в пористый электропроводный материал способствует катодная поляризация.



**Рис. 3.** Влияние количества пропущенного электричества на емкость электрода при анодной поляризации в 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1) и катодной (2) в 0.5 М КОН. Подробности в табл. 1 и 2.

В литературе встречаются описания похожих явлений. Так, например, в [6] увеличение емкости электродов из наноструктурированного углерода (нанотрубки, колончатые структуры) в присутствии ПАВ в несколько раз объясняется увеличением поверхности, что связывается с проявлением расклинивающего эффекта Ребиндера. Происходит разрыхление поверхности углеродного материала, распад жгутов, в которые объединяются нанотрубки, расщепление углеродных “чешуек” и т.д., что приводит к увеличению поверхности, доступной для электролита. При анодной поляризации углеродных наностенок происходит увеличение емкости в 30–50 раз, а при адсорбции поверхностно активных органических веществ – только в 3–5 раз [3]. Подобное различие наблюдается и в наших исследованиях, то есть, повышение емкости и смачиваемости при анодной поляризации больше, чем при адсорбции ТАА катионов, что видно из графиков, представленных на рис. 3.

При увеличении количества пропущенного электричества, зависимость на рис. 1 и 2 отклоняются от прямолинейности с повышением скорости развертки потенциала. Увеличение электролитной пористости приводит к увеличению характерного времени подхода ионов электролита к поверхности поры, которое становится больше времени развертки потенциала. Это объясняется увеличением омических потерь как в самом электроде, так и в его электролитных порах. Увеличение омических потерь в электролитных порах связано с распространением процесса вглубь электрода и уменьшением диаметра пор, что затрудняет доступ ионов к поверхности сажи внутри электрода. При анодной поляризации хемосорбированные кислородсодержащие частицы могут частично блокировать нанопоры, что вызывает их сужение и увеличение извилистости, а также возможно их взаимодействие с ионами раствора, которое уменьшает скорость массопереноса [1, 4]. Ионы ТБАБ при адсорбции в мелких порах также могут затруднять массоперенос, особенно при больших концентрациях и высоких скоростях развертки потенциала (рис. 2).

Повышение электрического сопротивления самого композиционного материала электродов связано с ростом контактного сопротивления между частицами сажи при ее окислении [1, 19] и проявлением эффекта Ребиндера.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что при анодной поляризации до 2.0 В в растворе  $H_2SO_4$  увеличение смачиваемости и емкости электродов из композиционного материала на основе ацетиленовой сажи и ПТФЭ происходит в большей степени, чем при катодной поляризации до –2.0 В в

щелочном растворе ТБАБ. С увеличением количества пропущенного электричества и концентрации ТБАБ повышаются смачиваемость электродов, электрическая емкость и омические потери.

Приведенные в статье данные могут быть полезны для увеличения смачиваемой водными растворами поверхности композитов на основе углеграфитовых материалов и гидрофобных пластмасс, а также при анализе работы электродов под током в водных растворах. Если нежелательно окисление поверхности углеродного материала при испытаниях композиционных материалов, катодная поляризация в щелочном растворе ТААС может быть альтернативой анодному окислению.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках направления программы фундаментальных научных исследований государственных академий наук (приоритетное направление 45. Фундаментальные основы химии, Проект № 0356-2016-0502 (V.45.3.3.) Формирование новых функциональных микросферических и композитных материалов с заданными свойствами.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tabti, Z., Berenguer, R., Ruiz-Rosas, R., Quijada, C., Morallon, E., and Cazorla-Amoros, D., Electrooxidation methods to produce pseudocapacitance-containing porous carbons, *Electrochemistry*, 2013, vol. 81, p. 833.
2. Park, J., Oh, H., Ha, T., Lee, Y.I., and Min, K., A review of the gas diffusion layer in proton exchange membrane fuel cells: Durability and degradation, *Appl. Energy*, 2015, vol. 155, p. 866.
3. Komarova, N.S., Krivenko, A.G., Stenina, E.V., Sviridova, L.N., Mironovich, K.V., Shulga, Y.M., and Krivchenko, V.A., Enhancement of the carbon nanowall film capacitance. Electron transfer Kinetics on Functionalized Surfaces, *Langmuir*, 2015, vol. 31, p. 7129.
4. Zuleta, M., Bjornbom, P., and Lundblad., A., Effects of Pore Surface Oxidation on Electrochemical and Mass-Transport Properties of Nanoporous Carbon, *J. Electrochem. Soc.*, 2005, vol. 152, p. A270.
5. Колягин, Г.А. Корниенко, В.Л. Пропитка водным раствором электродов из ацетиленовой сажи со связующим политетрафторэтиленом и оценка удельной емкости ее двойного слоя. *Электрохимия*. 2018. Т. 54. С. 111. [Kolyagin, G.A. and Kornienko, V.L., Impregnation of Acetylene Black Electrodes with a Polytetrafluoroethylene Binder with an Aqueous Solution and Evaluation of Its Specific Double Layer Capacity, *Russ. J. Electrochem.*, 2017, vol. 53, p. 96.]
6. Кривенко, А.Г., Комарова, Н.С., Свиридова, Л.Н., Стенина, Е.В. Адсорбционные характеристики электродов, содержащих наноструктурированный углерод различной морфологии. *Электрохимия*.

2009. Т. 45. С. 1141. [Krivenko, A.G., Komarova, N.S., Sviridova, L.N., and Stenina, E.V., Adsorption characteristics of electrodes containing nanostructured carbon of different morphology, *Russ. J. Electrochem.*, 2009, vol. 45, p. 1064.]
7. Kim, T., Ham, Ch., Rhee, Ch.K., Yoon, S.-H., Tsuji, M., and Mochida, I., Morphological reason for enhancement of electrochemical double layer capacitances of various acetylene blacks by electrochemical polarization, *Electrochim. Acta*, 2008, vol. 53, p. 5789.
  8. Jouikov, V. and Simonet, J., Doping of cathodically polarized glassy carbon by natural graphite. A simple procedure for overlaying different carbons with electrochemically modifiable graphene layers, *Electrochim. Acta*, 2015, vol. 172, p. 28.
  9. Alanyalioglu, M., Segura, J.J., Oro-Sole, J., and Casan-Pastor, N., The synthesis of graphene sheets with controlled thickness and order using surfactant-assisted electrochemical processes, *Carbon*, 2012, vol. 50, p. 142.
  10. Cooper, A.J., Wilson, N.R., Kinloch, I.A., and Dryfe, R.A.W., Single stage electrochemical exfoliation method for the production of few-layer graphene via intercalation of tetraalkylammonium cations, *Carbon*, 2014, vol. 66, p. 340.
  11. Колягин, Г.А., Корниенко, В.Л., Кузнецов, Б.Н., Чесноков, Н.В. *Журн. прикл. химии*. 2005. Т. 78. С. 1653. [Kolyagin, G.A., Kornienko, V.L. Kuznetsov, B.N., and Chesnokov, N. V., Electrical Conductivity of Hydrophobized Electrodes Fabricated from Thermally Expanded Graphite and Their Activity in Electroreduction of Oxygen, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2005, vol. 78, p. 1625.]
  12. De-E Liu, Guoxin Xie, Dao Guo, Ziyi Cui, Lina Si, Chunlei Wan, Wu Zou, and Jianbin Luo, Tunable lubricity of aliphatic ammonium graphite intercalation compounds at the micro/nanoscale, *Carbon*, 2017, vol. 115, p. 574.
  13. Ребиндер, П.А. *Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика. Избранные труды*. М.: Наука, 1979. 384 с. [Rebinder, P.A., *Surface phenomena in disperse systems. Physico-chemical mechanics. Selected Works* (in Russian), Moscow: Nauka, 1979, 384 p.]
  14. Сумм, Б.Д., Горюнов, Ю.В. *Физико-химические основы смачивания и растекания*. М.: Химия, 1976. 232 с. [Summ, B.D. and Gorynov, Yu.V., *Physicochemical bases of wetting and spreading*, (in Russian), Moscow: Khimiya, 1976, 384 p.]
  15. Кривенко, А.Г., Комарова, Н.С., Стенина, Е.В., Свиридова, Л.Н., Курмаз, В.А., Коткин, А.С., Мурадян, В.Е. Электрохимическое поведение электродов, содержащих наноструктурированный углерод различной морфологии в катодной области потенциалов. *Электрохимия*. 2006. Т. 42. С. 1164. [Krivenko, A.G., Komarova, N.S., Stenina, E.V., Sviridova, L.N., Kurmaz, V.A., Kotkin, A.S., and Muradyan, V.E., Electrochemical Behavior of Electrodes Containing Nanostructured Carbon of Various Morphology in the Cathodic Region of Potentials, *Russ. J. Electrochem.*, 2006, vol. 42, p. 1047.]
  16. Колягин, Г.А., Корниенко, В.Л. Электросинтез  $H_2O_2$  из  $O_2$  в газодиффузионных электродах для получения органических надкислот и комплекса  $H_2O_2$  с мочевиной. *Электрохимия*. 2015. Т. 51. С. 217. [Kolyagin, G.A. and Kornienko, V.L., Electrosynthesis of  $H_2O_2$  from  $O_2$  in gas diffusion electrodes for the preparation of organic peracids and the complex of  $H_2O_2$  with urea, *Russ. J. Electrochem.*, 2015, vol. 51, p. 185.]
  17. Perry, M.L., Patterson, T., and Madden, T., GDL Degradation in PEFC, *ECS Transactions*, 2010, vol. 33, p. 1081.
  18. Yu, S.C., Li, X.J., Liu, S., Hao, J.K., Shao, Z.G., and Yia, B.L., Study on hydrophobicity loss of the gas diffusion layer in PEMFCs by electrochemical oxidation, *RSC Adv.*, 2014, vol. 4, p. 3852.
  19. Kim, Y.-T. and Mitani, T., Competitive effect of carbon nanotubes oxidation on aqueous EDLC performance: Balancing hydrophilicity and conductivity, *J. Power Sources*, 2006, vol. 158, p. 1517.
  20. Майрановский, С.Г. *Свойства растворов тетразамещенных солей аммония. Их влияние на электродные процессы, в Электросинтез и биоэлектрохимия. (Прогресс электрохимии органических соединений)*, Ред. Фрумкин, А.Н., Страдынь, Я.П., Феоктистов, Л.Г., М.: Наука, 1975. С. 252–281. [Mayranovsky, S.G., *Properties of solutions of tetra-substituted ammonium salts. Their influence on electrode processes, in Electrosynthesis and bioelectrochemistry. (Progress in the electrochemistry of organic compounds)* Frumkin, A.N., Strady, Ya.P., and Feoktistov, L.G., Eds. (in Russian), Moscow: Nauka, 1975. P. 252–281.]