

УДК 546.722.723+541.13

ПОВЕРХНОСТНО МОДИФИЦИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗА

Тарасевич М. Р., Богдановская В. А.

Рассмотрены основные направления и перспективы исследований в области создания углеродных материалов с заданной электрохимической активностью и стабильностью. Обобщены методы поверхностного модифицирования дисперсных и компактных углеродных материалов. Показано, что транспорт зарядов при электрохаталите поверхности модифицированными электродами осуществляется как по медиаторному механизму, так и прямым переносом электронов. Обсуждены электрохимические свойства электродов, модифицированных простыми органическими комплексами, полимерами и биополимерами. Проанализирован механизм ускорения реакций электроокисления органических веществ, выделения водорода и электровосстановления кислорода.

Библиография — 137 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1139
II. Пути создания поверхностью модифицированных углеродных материалов	1140
III. Электрохимические свойства модифицированных поверхностей	1145
IV. Перенос заряда и вещества в поверхностном слое	1150
V. Неэлектрокаталитические реакции на модифицированных электродах	1154
VI. Механизм электрохимических реакций	1155

I. ВВЕДЕНИЕ

Одной из главных задач электрохимической науки и технологии является создание новых типов электродных материалов. В последнее десятилетие с этой целью интенсивно проводят исследования поверхности модифицированных электродов, электрохимические и электрохаталитические свойства которых могут быть целенаправленно изменены путем варьирования поверхностного состава. «Конструирование» поверхности модифицированных электродов осуществляется практически на молекулярном уровне и является поэтому весьма перспективным.

Возможности использования поверхности модифицированных электродов широки. Они могут быть применены в электрохаталите, фотоэлектрокаталите и в электроанализе [1, 2]. Присоединение к поверхности специфических электроактивных соединений позволяет создать селективные электродные материалы. Привязывание к полупроводникам соединений с известной молекулярной структурой обеспечивает формирование поверхности с необходимым энергетическим уровнем, фоточувствительным в заданной области спектра [3]. Модифицирование поверхности, особенно полимерами, может обеспечить повышение коррозионной стабильности электродов и фотоэлектродов [4].

Исследование электродов, модифицированных металлогорганическими комплексами, позволяет получить информацию о влиянии конформации на их каталитические и окислительно-восстановительные свойства.

Поверхностно модифицированные электроды являются удобной системой для выяснения механизма переноса электронов. Исследования электродов, покрытых полимерами, могут существенно дополнить сведения о физической химии полимеров и биополимеров. Особый интерес представляют электроды, модифицированные ферментами. Изучение ферментов в электрохимических системах открывает путь к созданию синтетических комплексов с высокой электрохимической активностью и селективностью.

В качестве основы для создания модифицированных электродов могут быть использованы металлы, оксиды, обладающие полупроводниковыми свойствами, и углеродные материалы различных типов. В настоящем обзоре основное внимание будет уделено электродам на основе углеродных материалов. По мнению авторов, именно этот тип поверхностно-модифицированных материалов представляет наибольший интерес для практического использования.

II. ПУТИ СОЗДАНИЯ ПОВЕРХНОСТНО МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Для приготовления модифицированных углеродных материалов в настоящее время используют различные методы, основанные на уникальных свойствах углеродных веществ. Углеродные материалы в зависимости от способа приготовления могут иметь компактную или дисперсную форму с необходимой текстурой внутренней поверхности. Возможность существования поверхностных атомов углерода в различных валентных состояниях предопределяет широкое разнообразие поверхностных кислородсодержащих групп. Указанные свойства углеродных материалов позволяют использовать для модификации их поверхности практически все известные методы гетерогенизации каталитически активных соединений. Их можно разделить на три основные группы: 1) адсорбционные способы, основанные на удержании модифицирующих агентов силами физической адсорбции; 2) химическое привязывание с фиксацией катализатора через различные группы, в том числе и специально полученные на углеродном материале; 3) осаждение полимерной пленки со встраиванием в нее иона металла или металлогорганического комплекса.

1. Кристаллохимические свойства углеродных материалов

Достаточно полный обзор физико-химических свойств углеродных материалов с точки зрения использования их в электрохимических системах дан в монографии [5]. Остановимся только на тех особенностях углеродных материалов, которые необходимо учитывать для успешной модификации их поверхности.

а) Связь электронной структуры и физико-химических свойств углеродных материалов.

Особенностью углеродных материалов является изменение их физико-химических свойств в зависимости от структуры при постоянном составе. В свою очередь возможность образования большого числа структур определяется способностью углеродного атома находиться в различных валентных состояниях и образовывать связи разных типов. Четырехвалентный атом углерода в зависимости от смещения *s*- и *p*-электронов может пребывать в трех разных гибридизованных состояниях, для каждого типа которых характерна та или иная структура. Так, структуре алмаза отвечает пространственный полимер с тетраэдрическими связями между атомами углерода (sp^3 -гибридизация). В электрохимии наиболее часто используют графит, представляющий собой паркетный полимер с sp^2 -гибридизованными атомами углерода. sp -Гибридизация характерна для линейной полимерной углеродной цепи. Периферийные атомы углерода в графите также могут находиться в sp -гибридном состоянии. Углеродный материал со структурой графита обладает сильной анизотропией физико-химических свойств. Так, электропроводность монокристаллов по двум перпендикулярным направлениям может отличаться на три порядка.

Известен ряд углеродных материалов, имеющих кристаллическую структуру: в их число входят графит и его синтетический аналог — пирографит, которые характеризуются выраженной анизотропией электропроводности и других свойств. В электрохимии, как правило, кристаллические углеродные материалы применяют для создания модельных электродов с малой удельной поверхностью.

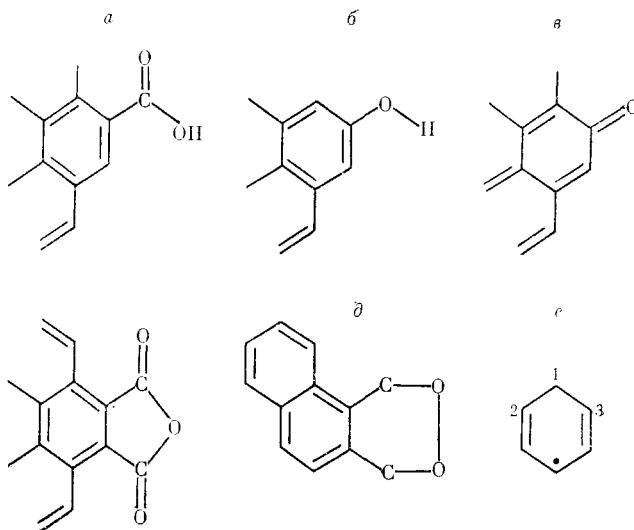


Рис. 1. Поверхностные группы углеродных материалов: *а* — карбоксильная, *б* — фенольная, *в* — карбопильная хинонного типа, *г* — кислая карбоксильная, *д* — циклическая пероксидная, *е* — свободный σ -радикал

Среди переходных форм углерода в электрохимических исследованиях наиболее часто используют стеклоуглерод, сажу, активированный уголь. Стеклоуглерод характеризуется наиболее высокой коррозионной устойчивостью. Сажи по своей структуре занимают промежуточное положение между кристаллическим графитом и аморфным углеродом. Активированные угли получают в процессе карбонизации и последующей активации самых разнообразных углеродсодержащих материалов. Текстура активированного угля зависит от способа его активации и характеризуется широким набором пор.

Используемые в электрохимических системах углеродные материалы должны обладать высокой электропроводностью, которая увеличивается при термической обработке и графитизации переходных форм в результате расширения графитоподобных областей [6].

б) Поверхностные группы углеродных материалов

Сопоставление объемных и поверхностных свойств углеродных материалов проведено в [7]. Изменение состава поверхности может быть достигнуто в процессе термообработки в атмосфере различных газов: азота, кислорода, галогенов, аммиака и др. В результате такой обработки на поверхности образуются функциональные группы, способные в ряде случаев увеличивать катализическую активность исходного материала, без дополнительной модификации.

На рис. 1 представлены наиболее важные поверхностные модифицирующие кислородсодержащие группы. Они образуются на поверхности углеродных материалов как в процессе синтеза, так и в результате адсорбции кислорода. Среди кислых оксидов на сажах и углях зафиксированы хиноидные, карбоксильные и фенольные группы [8]. Основные оксиды образуются в значительно более мягких условиях по сравнению с кислыми. Кислород в них связан с поверхностью непрочно и идентификация основных оксидов затруднена [5]. Следует также отметить возможность существования на поверхности углеродных материалов свободных радикалов, которые возникают при разрыве связи углерод — водород. При этом освобождается неспаренный электрон, поступающий в циклическую углеродную систему [9]. При адсорбции кислорода происходит обратимое, либо необратимое уменьшение числа свободных радикалов.

С химией поверхности углеродных материалов тесно связаны их гидрофобно-гидрофильные свойства. Поскольку углеродный материал явля-

ется аполярным, степень его окисления не влияет на адсорбцию неполярных соединений. В то же время смачиваемость его водой тем выше, чем больше на поверхности кислородсодержащих групп, являющихся первичными центрами адсорбции воды [10]. Детальные исследования [11, 12] позволили установить связь между природой поверхностных оксидов и гидрофильно-гидрофобными свойствами: гидрофобность выше на поверхности, содержащей основные оксиды; при низких степенях активации гидрофобными являются только макропоры и частично мезопоры.

Следует также отметить возможность изменения в широких пределах пористой структуры углеродных материалов. Это имеет особое значение при модифицировании макромолекулами, такими как ферменты и полимеры, поскольку микро- и часть мезопор недоступны для их адсорбции.

Таким образом, широкое использование углеродных материалов для создания поверхности модифицированных электродов объясняется сочетанием ряда свойств, таких как наличие на их поверхности разнообразных групп и свободных радикалов, высокая электропроводность, широкие пределы изменения пористой структуры и гидрофобно-гидрофильной способности.

2. Адсорбционное привязывание

Метод адсорбционного модифицирования поверхности является наиболее известным и простым. Основной недостаток его заключается в постепенной десорбции вещества с поверхности. Специфичность адсорбционного взаимодействия определяется типом углеродного материала и химической природой адсорбируемого вещества.

Адсорбционным способом на углеродных материалах иммобилизуют органические молекулы, представляющие собой лиганды для образования комплексов [13], либо комплексы металлов [14]. Адсорбция органических соединений такого типа возрастает по мере увеличения числа ароматических колец в структуре. Прочная и необратимая адсорбция N₄-комплексов имеет место как на поликристаллическом пирографите, так и на монокристаллах [15]. Согласно [15], N₄-комpleксы железа адсорбируются на поверхности электрода плоско, тетрасульфированные фталоцианины кобальта и железа располагаются к поверхности в боковом положении.

Способность графитовых электродов прочно адсорбировать ароматические молекулы была использована [16] для привязывания комплекса [Ru(NH₃)₅L]²⁺, где L — большой ароматический лиганд, например 4-аминомети-тиридин или N-(4-никотин)-бензамид. На стеклоуглероде адсорбирован комплекс [(Ru(bipy)₂)₂L]²⁺²(PF₆)⁻, где L — дианион 1,5-дигидроксантрахинона [17]. Адсорбция более простых фенантрениевых и бипиридиевых комплексов, а также саленовых и корриновых комплексов кобальта изучена в работе [18]. Прочность их адсорбции невелика. Адсорбцию макрогетероциклических комплексов кобальта на углеродные материалы проводили из их растворов в бутаноле путем испарения органического растворителя [19]. Комpleксы удерживаются на поверхности электрода в широкой области потенциалов.

Адсорбционный метод модификации поверхности углеродных материалов белками и ферментами является самым распространенным при проведении электрохимических измерений. Уже первые работы по иммобилизации на углеродных материалах гидрогеназы, цитохрома с и лакказы показали, что они адсорбируются прочно, причем количество адсорбированного белка тем больше, чем выше степень окисленности углеродного материала [20–22]. Иммобилизация пероксидазы осуществлена на саже [23]; на стеклоуглероде адсорбировали глюкозооксидазу и цитохром b₂ [24, 25]. Адсорбцию цитохрома с на углеродных волокнах проводили после предварительной анодно-катодной обработки

поверхности в области потенциалов $+2,5 \div (-2,5)$ В¹. Это позволило наблюдать окислительно-восстановительные превращения цитохрома с [26].

Во всех случаях белки прочно удерживались на поверхности и сохраняли высокую катализическую активность. Активность фермента зависит от типа носителя и его удельной поверхности. Например, в случае лакказы, иммобилизованной на пирографите [2, 27], стационарный потенциал, устанавливающийся в атмосфере кислорода, не превышает 0,9 В; в то же время при адсорбции лакказы на саже наблюдается равновесный кислородный потенциал.

В работах [28, 29] предпринята попытка исследовать влияние природы углеродных сорбентов на их емкость по белку и на катализическую активность фермента-лакказы. На активность иммобилизованной лакказы оказывает влияние степень заполнения поверхности ферментом, которая в свою очередь зависит от степени окисленности поверхности сажи или от пористой структуры при использовании углей. Зависимость активности иммобилизованной лакказы от степени заполнения как в фенолоксидазной, так и в электрохимической реакциях проходит через максимум. Наибольшая емкость по белку отмечена для углей с высоко развитой поверхностью мезопор, таких как БМ-4 и Т-39. На основании адсорбционных измерений и данных порометрии высказано предположение, что для адсорбции белковых макромолекул доступны макро- и частично мезопоры.

Следует отметить, однако, что несмотря на высокую емкость по белку, активированные угли оказались менее удобным электродным материалом для иммобилизации лакказы, поскольку в ее присутствии устанавливается высокий анодный потенциал, вызывающий электрохимическую коррозию угля. Сажи имеют более высокую коррозионную стойкость и более перспективны для осуществления реакций при высоких анодных потенциалах с участием таких ферментов как лакказа, тирозиназа и пероксидаза.

Благоприятная и прочная адсорбция белков на углеродных материалах обусловлена кристаллохимической структурой их поверхности. Одним из факторов, определяющих прочную адсорбцию, может быть образование связей между поверхностными группами углеродного материала и аминокислотными остатками на поверхности белковой глобулы. Прочность адсорбции ряда аминокислот и пептидов, как показано в наших исследованиях, велика². Так, глицин и валин не удается десорбировать с поверхности углеродных материалов в области потенциалов их электрохимической устойчивости. Заметный вклад в адсорбционное взаимодействие белка с углеродной поверхностью вносят, вероятно, и гидрофильно-гидрофобные взаимодействия. Их влияние на сохранение нативности иммобилизованных белков отмечено в [30].

Следует учитывать также соотношение между изоэлектрической точкой белка, определяющей заряд поверхности белковой глобулы, и строением двойного электрического слоя на границе углеродный материал — электролит.

Таким образом, благодаря исключительным свойствам углеродных материалов уже при адсорбционной иммобилизации можно осуществить прочное привязывание модифицирующих веществ, сохранив их высокую катализическую активность.

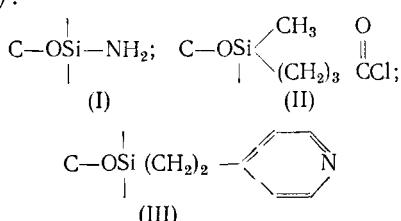
3. Химическое модифицирование

Химические методы модификации поверхности углеродных материалов основаны на различных реакциях органического синтеза.

¹ Здесь и далее, за исключением особо оговоренных случаев, значения потенциалов приведены относительно водородного электрода в том же растворе.

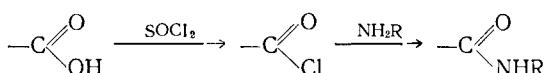
² Александрова Л. Р., Андреев В. И., Богдановская В. А., Сафонов Л. Ю. Электрохимия. 1987, в печати.

Наиболее общим методом химического привязывания модифицирующих агентов к поверхности является ее предварительная силанизация [31]. При модификации углеродной поверхности могут быть использованы органосиланы, такие как алкиламины (I), хлоркислоты (II), производные пиридина (III):



Полученные в результате силанизации активные центры используют для последующей «пришивки» разнообразных электрокаталитически активных групп или комплексов [32, 33]. Применительно к углеродным материалам может быть использован и метод ионного обмена [34], который заключается в образовании, например, нерастворимого соединения между поверхностными атомами и лигандом.

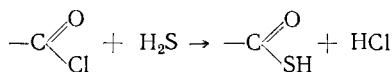
Весьма общим приемом, применяемым для модификации углеродных материалов, является реакция с тионилхлоридом [34] или ацетилхлоридом [35] с промежуточным образованием хлоркислородных соединений:



Для повышения концентрации кислородсодержащих групп углеродный материал предварительно окисляют на воздухе или обрабатывают кислородной плазмой. Активные группы вводят реакцией с аминами или спиртами. Эта методика была использована для приготовления различных модифицированных материалов с пиридиновыми и порфириновыми лигандами [36–38]. Иммобилизованный лиганд может быть затем металлизован с получением электрокаталитически активных комплексов.

В работе [39] осуществлено привязывание к кислородсодержащим группам углеродных материалов аминов. Это открывает принципиальную возможность последующей пришивки любой функциональной группы.

Промежуточные хлоркислородные соединения на поверхности углеродных материалов могут быть использованы для введения различных гетероатомов [40], например:



Другое направление создания поверхности модифицированных углеродных материалов связано с использованием поверхности, свободной от оксидов, которая может быть получена механической зачисткой стеклоуглерода в атмосфере азота или обработкой его плазмой аргона [41]. В присутствии винилпиридина или винилферроцена такая поверхность модифицируется.

Показана возможность присоединения к графиту бутил-катиона или CO_2 с помощью катодной обработки в диметилформамиде [42].

4. Осаждение пленки

Специальной и особенно быстро развивающейся областью создания новых электродных материалов является модификация полимерами. В этом случае используют адсорбционные, химические, электрохимические и радиационные методы привязывания. Толщина полимерных пленок может изменяться от единиц до сотен нанометров. В зависимо-

сти от типа реакционных или координирующих групп в полимерной пленке возможно ее дополнительное модификаирование ионами металлов или комплексами.

Образование поливинилпиридинового комплекса меди на различных углеродных материалах методом осаждения пленки полимера из его раствора в метаноле подробно изучено в [43]. Степень дисперсности углеродного материала влияет на активность комплекса, что объясняется посадкой полимера в различной конформации. Осаждение полимерной пленки использовали также для получения поверхности, модифицированной полистиролом с различными функциональными группами [44].

Описано получение пленок полиакрилонитрила на платине, стеклоуглероде, нержавеющей стали и поливинилпиридина на платине в тлеющем разряде при 250°С [45–47].

На металлических электродах применяют γ -радиационную свивку алкилфенольных пленок [48], а также ряда других полимеров, которые адсорбируются в мономерном состоянии, а затем полимеризуются.

Интенсивно развиваются методы электрохимического осаждения полимерных пленок, которые обладают рядом преимуществ по сравнению с традиционными, поскольку позволяют исключить ряд промежуточных стадий, таких как образование полимера, растворение его и т. п. При электрохимическом осаждении пленок можно регулировать толщину и химический состав получаемого покрытия. С другой стороны, электрохимическая поляризация позволяет осуществить свивку уже нанесенной на электрод пленки [49].

В условиях катодного инициирования получены пленки полиакриламида [50]. Полимерные осадки могут быть получены электрохимически из растворов, содержащих ненасыщенные карбоновые кислоты, некоторые альдегиды, спирты [51]. Как правило, электрохимическое осаждение полимерных пленок проводят на металлические электроды. Использование полимерных электролов в различных целях, в том числе в электрокатализе и фотопроцессах, описано в обзоре [51].

III. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОВЕРХНОСТЕЙ

Исследование свойств поверхностных слоев на модифицированных электродах включает вопросы природы связи модификаторов с поверхностью, их ориентации, степени заполнения поверхности, толщины слоя, редокс-реакций привязанных поверхностных групп и взаимодействия частиц на поверхности.

Среди неэлектрохимических методов исследования поверхностных групп модифицированных электролов следует назвать спектроскопию на оптически прозрачных электродах [52], спектроскопию зеркального отражения [53], а также ИК- и рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию [54, 55]. Два первых метода служат для исследования редокс-превращений привязанных групп, а два последних обеспечивают доказательства осуществления тех или иных стадий реакции присоединения.

Трудность измерения спектров модифицированных поверхностей *in situ* заключается в необходимости получать спектральные характеристики молекул, количество которых не превышает монослойного. В ряде работ [57–59] обнаружены аномальные значения коэффициентов экстинкции при адсорбции комплексных соединений с сопряженной системой π -электронов. Все они включают эффект усиления, обусловленный шероховатостью поверхности. При получении спектров комбинационного рассеивания это явление наблюдали многократно, его возможные причины рассмотрены в [56]. В случае электронных спектров явление аномального увеличения коэффициентов экстинкции наблюдали впервые в [57] при адсорбции хлорофилла на амальгамированном золотом электроде. Позднее аналогичное явление было отмечено при адсорбции

тетрасульфированных комплексов кобальта и железа на платине и пирографите [58] и бипиридильных комплексов рутения на SnO_2 [59].

Это свидетельствует, по-видимому, о весьма прочной хемосорбционной связи модифицирующей группы с электродной поверхностью.

1. Окислительно-восстановительные превращения модифицирующих комплексов

Потенциодинамические и дифференциальные импульсные измерения позволяют исследовать редокс-превращения активных групп поверхности модифицированных электродов и сопоставить их с окислительно-восстановительными свойствами комплексов в растворах. Возможность протекания редокс-реакций ковалентно привязанных групп зависит от их ориентации на углеродной поверхности [60, 61]. Из двух изомеров – 1- и 2-аминоантрахинона – отчетливо выраженным редокс-превращением подвергался только первый изомер, который может ориентироваться параллельно плоскости поверхности, что обеспечивает максимальную степень электронного взаимодействия и облегчает перенос электрона. Метиламинопропильтиоген, привязанный к поверхности через цианурхлорид, электрохимически активен и стабилен в течение длительного времени [54]. Редокс-потенциалы различных производных ферроцена, привязанных к графиту, мало отличаются от соответствующих значений для производных, находящихся в растворенном состоянии в ацетонитриле [40].

Большое внимание уделяется исследованию электродов, модифицированных комплексами рутения, присоединенными к полимерам или непосредственно к углеродной поверхности. В ряде случаев [13, 16] редокс-потенциалы адсорбированных или химически привязанных комплексов рутения близки к нормальному потенциалу комплекса в растворе. При образовании комплексов металлов с полимерными пленками в работе [60] наблюдали редокс-переходы, количество которых зависело от того, координирован ли металл с одним или двумя пиридиновыми кольцами.

На потенциодинамических кривых, полученных в присутствии адсорбированных фенантролиновых комплексов меди [18], наблюдаются максимумы, которые можно связать с протекающим на поверхности электрода переходом $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$, так как редокс-потенциал пары $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ в соответствующем лигандном окружении близок к потенциалам редокс-превращений в растворе. По мере заполнения поверхности электрода комплексом наблюдается закономерное увеличение количества электричества, соответствующего данному редокс-процессу. Изменение ориентации комплекса на поверхности проявляется при адсорбции его из растворов различной концентрации. Большая упорядоченность адсорбционного слоя, которая выражается в том, что весь комплекс восстанавливается и окисляется при близких потенциалах, наблюдается при адсорбции из разбавленных растворов. Результаты потенциодинамических измерений показывают, что редокс-процесс с участием комплексов кобальта и меди протекает в условиях, близких к обратимым. Для комплексов фенантролинового ряда предельное заполнение поверхности приближается к монослоиному.

При слабой адсорбции модифицирующих агентов [61] редокс-потенциалы комплексов меди, кобальта и железа на поверхности пирографита, по данным потенциодинамических измерений, также совпадают с соответствующими величинами в растворе.

Анализ всех известных данных об окислительно-восстановительных потенциалах различных групп, привязанных к углеродным носителям, приводит к заключению о близости их свойств в иммобилизованном состоянии и при нахождении в растворе. Это свидетельствует о весьма большой скорости переноса электрона с электрода на модифицирующий комплекс.

2. Влияние полимерного покрытия на электрохимическое поведение углеродного материала

Окислительно-восстановительные реакции полимерных слоев на различных электродных материалах описаны в [62–64]. Основные результаты могут быть суммированы следующим образом. При скоростях развертки <1 В/с циклические кривые близки к тем, которые наблюдаются в случае типичных поверхностных реакций. Кривые симметричны и ток в максимуме пропорционален скорости наложения потенциала. Эти данные свидетельствуют об отсутствии транспортных ограничений. Однако при высоких скоростях наложения потенциала [65], особенно в случае относительно толстых пленок [41, 66], наблюдается расхождение потенциалов анодного и катодного максимумов. Подобные явления при снижении температуры и увеличении размеров ионов электролита отмечены в [64].

Как правило, даже в случае симметричных максимумов их параметры отличаются от параметров, соответствующих равновесным электронным переходам. Так, ширина максимума на половине высоты тока пика только в нескольких случаях [60] равнялась 0,09 В, что должно иметь место для обратимого одноэлектронного перехода. Чаще эта величина составляет от 0,15 до 0,54 В. Расширение максимумов приписывают отталкивательным взаимодействиям [64] или распределению частиц по потенциалам редокс-реакции, обусловленному существованием электрохимически незэквивалентных мест в полимерной пленке [3]. Несимметричный характер потенциодинамических I,E -кривых в случае полимерных покрытий может быть обусловлен медленной перестройкой (конформацией), происходящей при окислении или восстановлении полимерного комплекса [66–68]. Возможно также набухание полимеров. Так, отмечены существенные различия в поведении полимеризованного винилферроцена в ацетонитриле и в воде [68].

На углеродных материалах подробно изучено электрохимическое поведение поливинилипиродина (ПВП), поликапроамида и поливинилипиродина меди [69, 70]. На рис. 2 представлены потенциодинамические кривые, полученные на пирографитовом электроде с нанесенной на него пленкой ПВП. Аналогичный вид имеют I,E -кривые в присутствии пленки поликапроамида. Отмечено, что существенное влияние на величину поляризационной емкости оказывает катионный состав электролита. При этом относительное увеличение поляризационной емкости растет в ряду $\text{Na} < \text{K} < \text{Ba}$ в присутствии пленки ПВП и падает в ряду $\text{K} > \text{Cs} > \text{Ba}$ в присутствии поликапроамида.

При введении в пленку поливинилипиродина ионов меди из ее спиртового раствора образуется устойчивый комплекс — Си-поли-4-винилпиродин (Си-П-4ВП), о чем свидетельствует возможность получения квазистационарных потенциодинамических кривых в области потенциалов $1,2 \div 0,0$ В³. На потенциодинамических кривых наблюдается редокс-переход Cu^2/Cu^+ . Последовательное изменение этих кривых в процессе циклирования позволило высказать предположение о возможной конформационной перестройке комплекса в ходе редокс-превращений и во времени. Стабильность полимерного покрытия достаточно высока и не зависит от степени окисленности ионов меди. В отличие от этого комплексы кобальта разрушаются при переходе металла в двухвалентное состояние. Устойчивость полимерного медного комплекса, по-видимому, можно объяснить образованием попаречно сшитых структур [71], как в случае комплексов рутения [60].

Анализ потенциодинамических кривых при различных скоростях наложения потенциала и при варьировании амплитуды развертки позволил высказать предположение о наличии по крайней мере двух типов координации меди в зависимости от расстояния иона меди от поверхности электрода [43]. Один из них отвечает редокс-процессам на границе

³ Орлов С. Б., Тарасевич М. Р., Богдановская В. А., Пшежецкий В. С. Электрохимия, 1986, т. 22, с. 768.

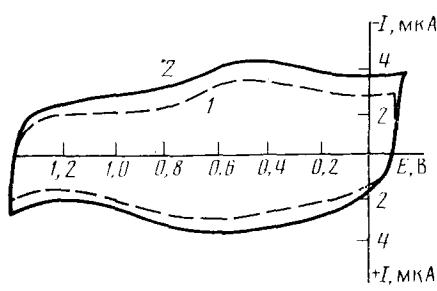


Рис. 2. Потенциодинамические I, E -кривые, полученные на пирографитовом электроде (1) и на пирографитовом электроде с осажденной пленкой ПВП (2) при $v=0,05$ В/с и pH 7,0 [69, 70]

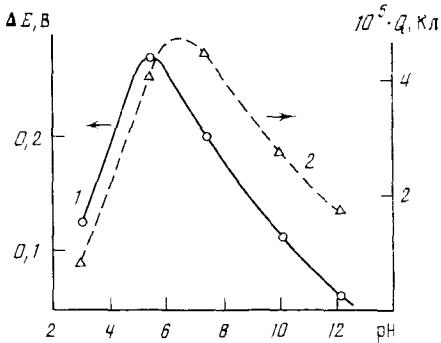
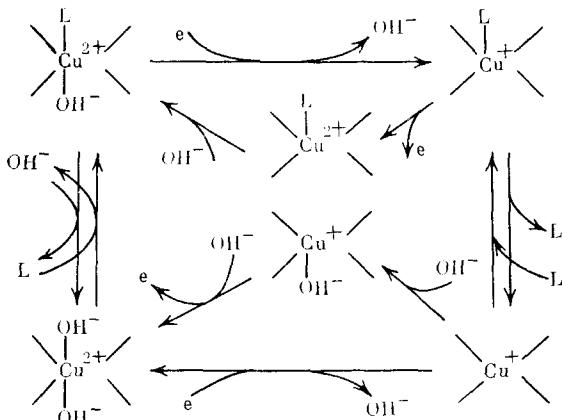


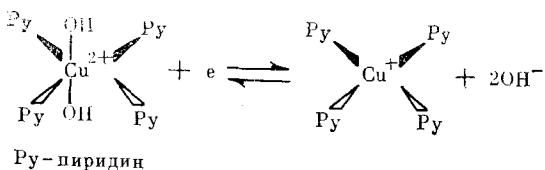
Рис. 3. Зависимость от pH сдвига поляризационной кривой электровосстановления кислорода по отношению к фоновой кривой при $I=0,03$ мА (1) и (2) — суммарного количества электричества (Q) под I, E -кривой, полученной на пирографите, модифицированном Си-П-4ВП, в интервале потенциалов 1,2–0,0 В [43]

раздела электрод — полимерный комплекс (медь типа I), а второй — процессам, протекающим в объеме полимерной пленки (медь типа II). Редокс-превращения меди типа I на основании полученных данных описаны следующей схемой:



В качестве лиганда L могут выступать поверхностные группы пирографита или H_2O . Существенной особенностью этой схемы является важность реакций протонирования — депротонирования.

Величина тока в максимуме для редокс-превращений меди типа II не является линейной функцией скорости наложения потенциала. Вероятнее всего этому процессу отвечает реакция:



Интересно отметить, что анодная поляризация при $E=1,2$ В снижает высоту анодных и катодных максимумов. Механизм этого явления можно представить, исходя из представления о различном электростатическом отталкивании между соседними ионами меди в окисленной и восстановленной формах, что приводит к сжатию и расширению ионосодержащей

полимерной пленки в ходе редокс-превращений, причем лимитирующей стадией оказывается релаксация полимерной цепи.

Если при отсутствии в полимерном покрытии ионов меди влияние на характер I, E -кривых оказывают катионы электролита, то в случае ПВП, содержащего Си, форма потенциодинамических кривых зависит от анионного состава электролита. Так, замена ионов PO_4^{3-} на Cl^- позволяет получить более симметричные потенциодинамические кривые. В соответствии с представлениями, развитыми в [72], наблюдаемое явление можно объяснить облегчением переноса заряда через полимерный слой за счет миграции, скорость которой определяется размером диффундирующего противоиона (в данном случае Cl^- , OH^- или PO_4^{3-}).

Зависимость от pH общего количества электричества под I, E -кривой, отражающая устойчивость полимерного комплекса, представлена на рис. 3 (кривая 2). Сопоставление этой зависимости с данными [73, 74] показывает, что электрохимически активны тетрапиридинатные комплексы, образующиеся при pH 5–6, а дипиридинатные комплексы (pH 3–4) электрохимически не активны. Уменьшение количества электричества в щелочных растворах ($\text{pH} > 7$) связано с образованием гидроокиси меди.

Сложный характер полученных кинетических параметров электрохимического поведения полимерных электродов указывает на необходимость привлечения других физико-химических методов для развития детальных представлений о механизме редокс-превращений. Можно только отметить, что редокс-потенциалы для целого ряда полимерных комплексов в растворе и в иммобилизованном состоянии [75, 76] мало меняются при необратимом взаимодействии с электродом. Это свидетельствует об отсутствии сильных ионных пар [77] и указывает на то, что окружение иона меди на электроде близко к его окружению в водном растворе [78, 79].

3. Способность белковых макромолекул к окислительно-восстановительным превращениям в иммобилизованном состоянии

Необходимость изучения электрохимического поведения белковых макромолекул обусловлена перспективами использования белков и ферментов для целей электрокатализа.

Первые работы по изучению редокс-превращений белков и ферментов выполнены на ртутных электродах [2, 80, 81]. Однако взаимодействие белка со ртутью приводит к частичному или полному разворачиванию белковой глобулы, и окислительно-восстановительным превращениям подвергается либо денатурированный белок, либо белок, адсорбированный во втором слое [2]. Кроме того, при взаимодействии со ртутью серусодержащие белки образуют соединения типа $(\text{HgS})_2$ и потенциодинамические кривые отражают именно их редокс-превращения [81]. Установлено, что потенциал окислительно-восстановительных превращений этих соединений совпадает с редокс-потенциалом перехода $\text{HgS} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + \text{S}^{2-}$, обнаруженного для серусодержащей аминокислоты — цистеина.

Углеродные материалы в этом отношении выгодно отличаются от ртутных. Прежде всего показано [2, 14, 27], что при адсорбции на углеродном носителе белки и ферменты сохраняют свою катализическую активность, а следовательно, их денатурация не происходит. Некоторое снижение активности может быть объяснено ограничением подвижности при образовании связей поверхностных групп белковой глобулы с соответствующими группами сорбента.

Редокс-превращения цитохрома *c* на углеродных волокнах описаны в работах [26, 82]. Показано, что цитохром *c* окисляется и восстанавливается практически обратимо. Проведенные нами исследования⁴ на пи-

⁴ Богдановская В. А., Кузнецов А. М., Тарасевич М. Р., Герман Э. Д., Гаврилова Е. Ф. Электрохимия, 1987, в печати.

рографитовом электроде, предварительно подвергнутом анодно-катодной активации в области потенциалов $2,0 \div (-2,0)$ В показали, что цитохром с окисляется и восстанавливается при потенциалах, близких к окислительно-восстановительному потенциалу белка. Скорость восстановления белка в интервале $5\text{--}20^\circ\text{C}$ не зависит от температуры. Расчет, проведенный в предположении, что на восстановление активного центра цитохрома с расходуется один электрон, показал, что заполнение поверхности пирографита белком не превышает монослоистого.

В работе [83] отмечается, что в электрохимических системах с электродами из углеродных материалов наряду с редокс-превращениями активного центра может происходить окисление некоторых аминокислот, например, тирозина. Однако такое предположение кажется маловероятным, поскольку окисление аминокислот при потенциале $+0,66$ В относительно хлорсеребряного электрода вряд ли возможно; этому противоречат данные по электрохимическому окислению аминокислот [84–86].

Электрохимические реакции ферментов на углеродных материалах изучены в работах [81, 87, 88]. Показано [81], что пероксидаза не подвергается редокс-превращениям в исследованной области потенциалов. В то же время при денатурации пероксидазы выделившийся гем дает практически обратимые максимумы. Имеется указание на то, что лакказа восстанавливается на саже при потенциале 0,75 В [87]. Возможность окисления — восстановления глюкозооксидазы отмечается в работе [88]. Однако систематические исследования окислительно-восстановительных свойств ферментов до настоящего времени не проводились. Одной из причин этого могут быть достаточно высокие редокс-потенциалы ферментов, что требует применения специальных электродных материалов, устойчивых при этих потенциалах. Ртутные электроды растворяются при достаточно низких потенциалах, а углеродные материалы корродируют при потенциалах положительнее 1,0 В.

IV. ПЕРЕНОС ЗАРЯДА И ВЕЩЕСТВА В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ

Адекватное описание механизма переноса заряда и вещества в поверхностном слое на границе между электропроводной подложкой и объемом электролита, является главной фундаментальной задачей в проблеме модифицированных электродов. Только на основании данных о механизме и кинетике транспортных стадий можно оценить возможные пределы ускорения электрохимических реакций и оптимизировать электрокатализический эффект.

Основными направлениями в изучении процессов переноса являются: расчет скорости переноса заряженных частиц; поиски феноменологических моделей представления экспериментальных данных; непосредственное экспериментальное исследование стадии переноса электрона (заряда).

В случае монослоистого покрытия транспортные стадии как таковые отсутствуют, а механизм переноса электрона между металлом и субстратом определяется характером электронного взаимодействия металла, катализически активной группы и субстрата. При распределенном катализически активном слое редокс-превращение субстрата может происходить во всем его объеме, а транспорт электронов осуществляется по перескоковому или медиаторному механизмам при одновременной диффузии противоионов. В зависимости от морфологии активной пленки необходимо учитывать также диффузию субстрата в порах или через пленку (рис. 4).

Как показано выше, редокс-потенциалы соединений, иммобилизованных на электродах, мало отличаются от соответствующих значений в растворе. Это свидетельствует о быстром переносе электрона в тех случаях, когда устанавливается непосредственное электронное взаимодействие активной группы и подложки в результате перекрытия соответствующих электронных орбиталей. В серии работ [3, 67, 89] проведено количественное рассмотрение потенциодинамических I,E -кривых на по-

верхностно модифицированных электродах с учетом взаимодействия нейтральных и заряженных поверхностных групп, гетерогенных свойств поверхности и эффекта перестройки поверхностного слоя во времени. Зависимости потенциала максимума и тока в максимуме от скорости развертки потенциала описываются довольно сложными уравнениями. Путем численных расчетов на ЭВМ удается достаточно хорошо «подогнать» форму расчетной I, E -кривой к экспериментальной. Однако ввиду

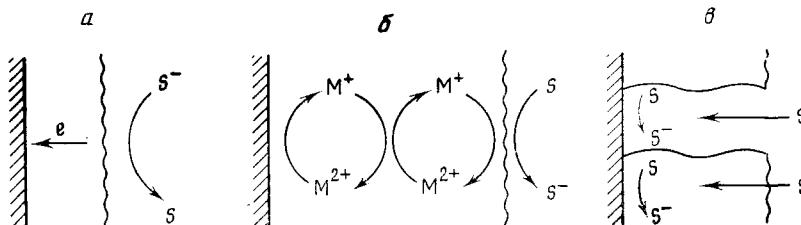


Рис. 4. Способы осуществления редокс-превращений субстрата (S) на поверхности модифицированных электродах: *а* — инжекция заряда в пленку; *б* — медиаторный транспорт (M — медиатор); *в* — диффузия через пленку или в порах [5]

большого количества исходных предположений это вряд ли может служить доказательством их правильности.

Общие закономерности перескока электронов по тунNELльному механизму⁵ рассмотрены в работах [90–93]. Проанализировано влияние степени взаимодействия адсорбата с поверхностью на тунNELльный перенос электрона в системе электрод/адсорбат/редокс-пара. Для очень сильного взаимодействия предсказана вулканообразная зависимость тока обмена от работы выхода электрона из металла [92]. Высота потенциального барьера и время существования электрона в промежуточном состоянии определяют, является ли перенос электрона двух- или много-канальным.

ТунNELльный перенос электрона имеет место при редокс-реакции иммобилизованного ферроцена [94], находящегося на расстоянии 8 Å от поверхности электрода. Зависимость скорости реакции от температуры следует уравнению Аррениуса. Изменение скорости реакции на два порядка при переходе от сульфолана к ацетонитрилу связано с изменением энергии активации от 44 до 34 кДж/моль. Используя модель эластичного тунNELирования, авторы [94] исходят из того, что общая энергия активации электронного перехода для данной системы складывается из энергий реорганизации растворителя и изменения длины связи. Это допущение, однако, произвольно, так как первый процесс протекает адиабатически, а второй — нет.

ТунNELльный перенос электрона рассматривается в качестве транспортной стадии для углеродных электродов, модифицированных ферментами [95–97]. В работе [95] исследована зависимость скорости катодного восстановления кислорода на сажевом электроде с ферментом — лакказой от толщины прослойки липида между белковой глобулой и подложкой. При толщине прослойки больше 20 Å скорость реакции резко

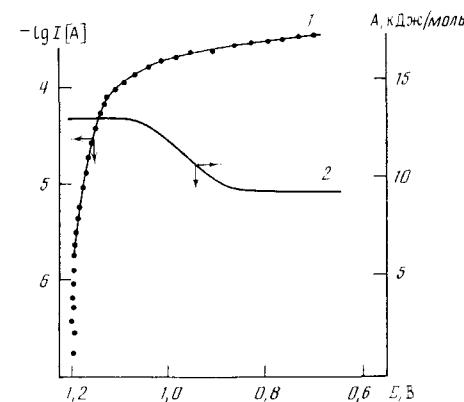


Рис. 5. Зависимость скорости реакции электровосстановления кислорода (1) и энергии активации этой реакции (2) от потенциала на электроде из сажи с иммобилизованной лакказой [97]

⁵ Поскольку число работ, посвященных тунNELльному переносу, невелико, мы будем использовать данные независимо от типа электропроводной подложки.

падает, что обусловлено, по мнению авторов, снижением эффективности туннельного переноса электрона. Оценки возможного расстояния туннельного переноса электрона, проведенные в [95, 97], основаны на предположении о быстром переносе электрона между электродом и активным центром и лимитированнии процесса скоростью ферментативной реакции.

Детальные исследования кинетических характеристик и температурной зависимости скорости реакции [97] позволили углубить представления о механизме биоэлектрокатализической реакции восстановления кислорода. В области относительно малых поляризаций скорость электровосстановления кислорода лимитируется стадией передачи электрона и описывается тафелевской зависимостью тока от потенциала (рис. 5). В области предельного тока процесс контролируется стадией, характерной для ферментативного катализа.

В области малых поляризаций энергия активации A низка, причем ускорение реакции в значительной степени обусловлено изменением предэкспоненциального множителя v в уравнении

$$i = v \exp(-A/kT),$$

Привлечение современной квантовой теории [98] позволило сделать вывод, что в системе иммобилизованная лакказа — углеродный электрод возникает коллективизированное состояние системы адсорбент — адсорбат. Локализация электронной плотности на активном центре фермента не происходит, поскольку взаимодействие его с растворителем невелико. Ток электровосстановления кислорода

$$i \sim \int d\epsilon \rho_a(\epsilon) f(\epsilon) W(\epsilon) \sim \rho_a(\epsilon^*) f(\epsilon^*) W(\epsilon^*)$$

где $f(\epsilon)$ — функция Ферми распределения энергии электронов, $W(\epsilon)$ — вероятность электронного перехода с уровня ϵ на активном центре на молекулу субстрата, $\rho_a(\epsilon)$ — плотность электронных состояний, связанная с активным центром, ϵ^* — значение энергии, при которой вклад в полный ток максимальен. Поскольку активный центр фермента находится на расстоянии около 10 Å от электрода, их потенциалы различны. При этом зависимость предэкспоненциального множителя от потенциала обусловлена влиянием последнего на энергию электронного уровня активного центра лакказы.

При рассмотрении переноса заряда⁶ в полислоистых (в том числе полимерных) электродах, содержащих активные центры, учитывают три возможных механизма: перескок электронов, обмен электронами между активными центрами и диффузию противоионов. Обычно принимают, что процесс переноса электрона через полимер аналогичен диффузии [99]:

$$D_{\text{акп}} = D_0 + \pi k \delta^2 c / 4 \quad (1)$$

где D_0 характеризует действительный вклад диффузии: k — константа скорости электронного обмена между редокс-центрами в слое полимера, c — концентрация частиц, восстанавливавшихся на электроде, δ — расстояние, на которое переносится электрон.

С целью выяснения механизма переноса электрона исследуют влияние на него температуры, типа растворителя, природы электролита, степени сшивки полимера и концентрации зарядов. Определение величины кажущегося коэффициента диффузии ($D_{\text{акп}}$), проведенное в [101] для полимера нафионаового типа на пирографитовом электроде, показало, что механизм переноса заряда зависит от типа внедренного катиона. На рис. 6 схематически представлена зависимость величины $D_{\text{акп}}$ от концентрации активных групп для полимеров двух типов, отличающихся прочностью присоединения активных центров. Примером системы типа (а) является сополимер, содержащий ионы рутения и осмия [102];

⁶ Электронные свойства самих полимеров, в том числе допированных электрохимически, рассмотрены в обзоре [100] и монографии [101].

система (б) реализуется в случае полимера, содержащего ионы $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{3+/2+}$ [101]. Участок 2 в обоих случаях описывается приведенным выше уравнением (1). В области 3 скорость переноса определяется подвижностью полимерной решетки или полимерных цепей. В области 1 (а) ионы раздвинуты дальше, чем на характерное диффузионное расстояние, и скорость переноса снижается. Область 1 (б) соответствует простой диффузии ионов. Сопоставление коэффициента диффузии и скорости тушения люминесценции $\text{Ru}(\text{bipy})_3^{3+}$ [103] приводит к выводу, что медленной стадией является движение противоионов. Диффузионный механизм имеет основное значение в случае толстых пленок и при наличии существенного различия в потенциалах субстрата и закрепленного медиатора.

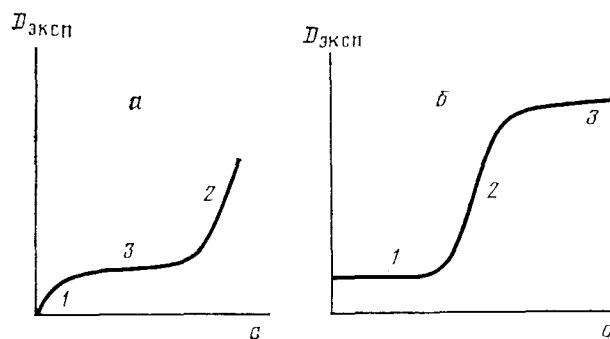


Рис. 6. Схематические зависимости $D_{\text{эксп}}$ от концентрации активных групп для полимеров с химически привязанными (а) и электростатически присоединенными (б) ионами; характеристику участков 1—3 см. в тексте [101]

В литературе описан ряд экспериментальных фактов, выходящих за рамки сформулированных выше представлений. Так, обнаружено [104], что при внедрении ионов меди в полифенолоксидные пленки при концентрациях Cu^{2+} выше критической имеет место лавинное увеличение скорости перехода электронов. В работах [69, 70] описано ранее не известное явление увеличения поляризационной емкости в системе пирографит — полимер — электролит. Величина эффекта зависит от природы катиона и уменьшается с уменьшением радиуса гидратированного катиона. Полагают, это связано не с допированием полимера катионами электролита, а с экранированием катионным зарядом свободных электронов подложки, выходящих в полимерный слой.

Представления о механизме транспорта заряда используют для решения двух основных задач: анализа и количественного описания редокс-превращений в поверхностном слое и оценки электрокаталитических эффектов, которые могут быть достигнуты с применением электродов рассматриваемого типа. При интерпретации формы I, E -кривых исходят из представления о медленном гетерогенном переносе электрона и данных о кинетике реорганизации пленки и взаимодействия внутри пленки [67, 105].

Была сделана попытка оценить эффективность электрокатализа на поверхностно модифицированных электродах в сравнении с гомогенным катализом. Показано [89], что при одинаковой энергии активации гомогенный катализ эффективнее электрокатализа в условиях, когда концентрация активных центров соответствует монослоиному покрытию. В случае внешнесферного механизма электрокатализа, учитывая влияние двух- и трехмерных столкновений, а также электростатической работы двойного слоя и слоя отражения, и нельзя ожидать больших эффектов. Это подтверждают расчеты, выполненные для поверхностно модифицированного дискового электрода [89].

При оценке электрокаталитического эффекта в случае электродов с распределенным активным слоем необходимо учитывать скорость пере-

носа как электронов, так и субстрата к активным центрам. В работах [106, 107] теоретически и экспериментально исследованы различные случаи электроокисления на полимерных электродах с редокс-центрами. Если стадия переноса электрона является быстрой (по электрохимической шкале), то полимерные или полислойные покрытия полезны тогда, когда транспортная стадия относительно медленна, а пленки хорошо проникаемы. Однако этот вывод вряд ли справедлив, если полимер обладает электронной проводимостью [108] или в пленке введен электропроводный наполнитель, например частицы угля.

В работах [89, 109] рассмотрены стационарные уравнения диффузии для дискового электрода, покрытого полимерной электрохимически активной пленкой. В этом случае толщина диффузационного слоя δ заменяется величиной $\delta' = l + (D_{\text{пл}}/D_p)\delta$, где $D_{\text{пл}}$ и D_p — коэффициенты диффузии в пленке и в свободном растворе. Если скорость диффузии в растворе значительно меньше, чем в пленке ($D_p/\delta \ll D_{\text{пл}}/\delta$), то получаются обычные вольтамперные кривые. При обратном соотношении система становится более обратимой, чем на «чистом» электроде. Это проявляется, однако, не в возрастании общего тока, а в приближении потенциала полуволны к обратному значению.

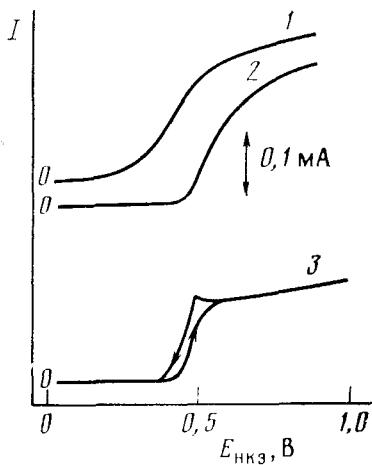


Рис. 7. Поляризационные кривые окисления Fe^{2+} (концентрация 4 мМ) при $\text{pH} 1,5$ и $v=0,0075 \text{ В/с}$ на вращающемся пирографитовом электроде (1) и на пирографитовом электроде, модифицированном ПВП (2) и комплексом ПВП с $\text{Mo}(\text{CN})_6^{4-}$ (3) [110]

рующий поверхность, а пленка модификатора плохо проникаема для реагирующего вещества, то процесс идет на внешней границе при редокс-потенциале модификатора. Если редокс-потенциалы модификатора и реагирующего вещества равны, то реакция протекает так же, как на немодифицированной поверхности. Наиболее интересен третий случай, когда модификатор окисляется легче, чем субстрат, и его перенос становится доминирующим. Такой механизм наблюдали в [110]. Комплекс $\text{K}_4\text{Mo}(\text{CN})_8$, внедренный в пленку поливинилпиридина на пирографите, может действовать и как окислитель и как восстановитель. Схема протекающих в системе процессов приведена на рис. 7, б. Редокс-потенциал перехода $\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-/3-}$ для комплекса, внедренного в пленку, составляет $+0,52 \text{ В}$, а для системы $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ он равен $+0,49 \text{ В}$. Близость этих редокс-потенциалов позволяет ускорить как окисление Fe^{2+} , так и восстановление Fe^{3+} . Подтверждением высказанных предположений служат кривые (рис. 7), полученные на электродах трех типов: немодифицированном, модифицированном ПВП и модифицированном ПВП с комплексом $\text{K}_4\text{Mo}(\text{CN})_8$.

Второй причиной интереса к некatalитическим реакциям на модифицированных электродах является возможность изучения протекающих

V. НЕЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

В простых окислительно-восстановительных реакциях, не сопровождающихся перераспределением связей или прочным координированием молекул, модифицирующие группы служат медиаторами в процессах переноса электрона. Скорость реакций такого типа, после введения поправок на изменения в строении двойного слоя, не зависит от природы электродного материала, но данные об их кинетике позволяют получить ряд сведений, необходимых для понимания механизма электроокислительных реакций.

Возможны три вида некаталитических реакций на поверхностно модифицированных электродах. Если вещество окисляется легче, чем модификатор, модифици-

на них редокс-реакций белков. Особый интерес вызывают исследования электрохимических превращений их активных центров. В таких системах модифицирующие агенты выполняют роль медиаторов и одновременно являются субстратами ферментов, что и позволяет осуществить редокс-превращения активных центров. Как правило, редокс-превращения белков исследуют на модифицированных металлических электродах. Так, иммобилизация метил- или бензилвиологена на золоте позволяет осуществить окислительно-восстановительные превращения миоглобина [111], а поливинилвиологена — восстановление цитохрома *c* [112]. Цитохром *c* может быть электрохимически окислен и восстановлен на золотых и платиновых электродах с адсорбированным на них 4,4'-дипиридилем [113].

На углеродной поверхности редокс-превращения белков наблюдали как при модификации электрода, так и после предварительной электрохимической обработки поверхности. На пирографите, модифицированном полимерным метилвиологеном [114], восстанавливается цитохром *c*, на стеклоуглероде — пероксидаза, глюкозооксидаза и ксантинооксидаза, а также некоторые другие ферменты [115, 116]. Электрохимические превращения лакказы имеют место в присутствии целого ряда модификаторов, причем положение потенциалов максимумов зависит от их природы. При модификации 2,9-диметилфенантролином максимум находится при +0,64 В, а при модификации 4,4'-дипиридилем — при +0,74 В (н. в. э.) [115, 117].

В результате анодно-катодной обработки на поверхности может возникать большое число кислородсодержащих групп, которые выступают в роли модифицирующих агентов. На электрохимически обработанных углеродных материалах наблюдали редокс-превращения цитохрома *c* [26]. Наиболее вероятно, что кислородсодержащие группы, в том числе и хинон-гидрохинонные, осуществляют окислительно-восстановительные превращения активных центров белков по медиаторному механизму.

VI. МЕХАНИЗМ ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Поверхностно модифицированные электроды благодаря возможности целенаправленного создания активного слоя находят все более широкое применение при осуществлении целого ряда электрокатализических реакций, поскольку они обладают повышенной селективностью и высокой каталитической активностью.

1. Активация органических молекул

Реакции окисления органических молекул, как правило, протекают при высоких анодных потенциалах на электродах из металлов платиновой группы. Использование поверхностно модифицированных электродов в ряде случаев позволяет исключить применение благородных металлов или даже осуществить реакции, которые невозможны на других электродах.

С использованием модифицированного пирографита осуществлен синтез сульфоксида [118], хлорирование анизола и толуола [119]. На графитовом электроде, модифицированном аминами, выход целевых продуктов, карбинола и пинакола, зависел от природы поверхностных окислов [119]. В присутствии основных окислов преимущественно синтезировался пинакол, а на поверхности, покрытой кислотными группами, карбинол. Можно предположить, что важную роль играет прочность связи модифицирующий амин — электродная поверхность.

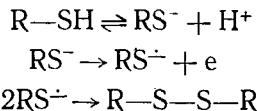
В [55] приводятся данные по ускорению окисления аскорбиновой кислоты на пирографитовых электродах с химически привязанным бензидином. Следует отметить, что предварительная обработка плазмой приводит к увеличению истинной поверхности пирографитового электрода, поэтому действительный эффект ускорения является не слишком большим. Наиболее эффективны в этой реакции графитовые электроды,

Потенциалы полуволны ($E_{1/2}$) и потенциалы максимума (E^*) окисления НАДН на электродах, модифицированных различными соединениями при рН 7,0 [121].

Тип модифицирующего агента	Хинон	ПД	ПФМС	ПФЭС
$E_{1/2}$, В	+0,16	+0,12	-0,16	-0,21
E^* , В	+0,26	+0,21	-0,05	-0,10

модифицированные винилферроценом [120]. Электрокаталитический ток ограничивается скоростью диффузии аскорбиновой кислоты в полимерной пленке. Графитовый электрод, модифицированный хиноном [54], ускоряет электроокисление НАДН в НАД⁺. Еще в большей степени окисление НАДН ускоряется в присутствии полимерных пленок допамина (ПД), феназинметасульфата (ПФМС) и феназинэтасульфата (ПФЭС) [121]. Данные об ускорении реакции в присутствии названных соединений сопоставлены в таблице. Следует отметить, что приведенные значения потенциала полуволны ($E_{1/2}$) и максимума тока (E^*) окисления НАДН (таблица) еще далеки от редокс-потенциала пары НАДН/НАД⁺, равного -0,56 В (н.к.э.).

Высокая каталитическая активность в окислении некоторых органических молекул отмечена для пирографита, модифицированного тетрасульфированными водорастворимыми фталоцианинами железа и кобальта [122]. Фталоцианин кобальта ускоряет окисление цистеина в цистин. Как в кислых, так и в щелочных растворах наклон тафелевской кривой близок к $2 \cdot 2,3 RT/F$. В области $pH < 8,5$ значение $\partial \lg i / \partial pH \approx 1$, а при больших pH близко к нулю. Эти кинетические параметры отвечают следующему возможному механизму реакции:



Использование углеродных электродов, модифицированных ферментами, для окисления различных органических субстратов достаточно полно рассмотрено в [96]. Ферменты класса оксидаз — цитохром b_2 , пероксидаза, глюкозооксидаза, ксантинооксидаза, галактозооксидаза — осуществляют превращение своих субстратов в иммобилизованном на электроде состоянии. На биферментных электродах на основе глюкозооксидазы и пероксидазы последовательно протекают две реакции:



Возможно применение в биферментных электродах ксантинооксидазы или уриказы. Анализ экспериментальных данных показывает, что лимитирующей стадией общего процесса является первая реакция [123], т. е. окисление глюкозы, гипоксантина или мочевой кислоты. Эффективность действия таких электродов весьма низка и наиболее реальной областью их применения является создание электрохимических датчиков для индикации различных субстратов.

Для окисления органических субстратов могут быть использованы иммобилизованные ферменты класса дегидрогеназ. Как правило, для их функционирования необходима регенерация коферментов, которая может быть осуществлена с помощью ферментов. Регенерацию НАД проводили в присутствии алкогольдегидрогеназы и лактатдегидрогеназы [124].

Однако такая система слишком сложна и использование ее вряд ли перспективно.

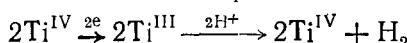
Ферментные электроды на основе гидролаз, иммобилизованных на графитовом пастовом электроде или стеклоуглероде, рассмотрены в [96]. Ферменты удерживаются вблизи электродной поверхности с помощью мембран. Действие таких электродов основано на том, что гидролаза, например холинэстераза, осуществляет типичную для нее реакцию расщепления ковалентной связи субстрата, а в электрохимической реакции участвует продукт ферментативной реакции. Таким способом было осуществлено окисление моноортфосфата пирокатехина, индоксилацетата и других субстратов [96].

Механизм реакций электроокисления на электродах, поверхностно модифицированных ферментами, изучен мало. Как правило, авторы ограничиваются сопоставлением ферментативной и электрокаталитической активности и расчетом константы Михаэлиса. На основании этих данных делается вывод о кинетической или диффузионной природе лимитирующей стадии [96]. Более подробно изучены системы, в которых сопряжение электрохимической и ферментативной реакций осуществляют с помощью медиаторов. По существу такие системы не относятся к поверхностно модифицированным электродам, поскольку фермент, иммобилизованный на электроде, осуществляет ферментативную реакцию, а ускорение электродной реакции обусловлено суммарным эффектом всех процессов, протекающих в системе.

Проведенные нами исследования по окислению модельных соединений лигнина — гидрохинона, гвяякола, сирингола, вератрола — на электроде из сажи, модифицированном лакказой, показали принципиальную возможность окисления этих соединений⁷. По данным хроматографического анализа продукты электрохимического окисления на немодифицированном и модифицированном лакказой электродах из сажи различны.

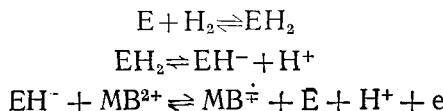
2. Ускорение реакции выделения водорода

Для активации водородной реакции в [39] были использованы углеродные материалы, модифицированные соединениями титана: C—OTiCl(O₂H₅)₂ или C—OTiCl(OH)₂. На потенциодинамических кривых, полученных на таких электродах, наблюдается анодный максимум в области потенциалов $-0,3 \div -0,4$ В после катодной поляризации до $E = -0,6$ В. При длительном циклировании форма кривых не изменяется, что свидетельствует о достаточно прочном привязывании соединений титана. С увеличением количества привязанного соединения скорость выделения водорода возрастает. Реакция на модифицированном углеродном материале может быть представлена следующим образом:

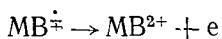


Обратная реакция анодного окисления молекулярного водорода в данной системе не ускоряется. Это согласуется с данными работы [125], в которой показано, что уголь, модифицированный соединениями титана, не катализирует реакцию гидрирования ароматических соединений молекулярным водородом.

Углеродные материалы с иммобилизованным ферментом гидрогеназой были использованы [2, 126] для ускорения электроокисления водорода. В качестве медиатора в этой системе использовали метилвиологен (МВ). Редокс-потенциал пары $\text{MB}^{2+}/\text{MB}^+$ составляет $+0,011$ В, т. е. весьма близок к равновесному водородному потенциалу. Суммарным результатом совокупности реакций является окисление молекулярного водорода:



⁷ Богдановская В. А., Тарасевич М. Р., Воробьев В. Г. В кн.: Новости электрохимии органических соединений, Москва, Львов, 1986, с. 65.



Е — фермент

Активность иммобилизованной гидрогеназы и скорость реакции тем выше, чем больше фермента адсорбировано на саже. Это может быть обусловлено тем, что при малых заполнениях имеет место сильное взаимодействие фермента с носителем, приводящее к частичной денатурации белка. При увеличении заполнения взаимодействие фермента с подложкой уменьшается, молекулы ориентируются наиболее благоприятным образом и фермент по своей активности приближается к нативному.

Проведены кинетические исследования водородной реакции в условиях прямого переноса электронов с активного центра фермента на электрод [127]. Однако анализ электрохимических данных относится к области потенциалов, где процесс носит концентрационный характер, и найденная величина стехиометрического числа не дает информации о механизме кинетической стадии.

Использование для активации водородной реакции электродов, модифицированных полимерами и комплексами на их основе не описано.

3. Кислородная реакция

Большинство работ по использованию поверхности модифицированных электродов в электрокатализе связано с восстановлением молекуллярного кислорода. В настоящее время разрабатывается несколько способов создания модифицированных электродов для этой цели: привязы-

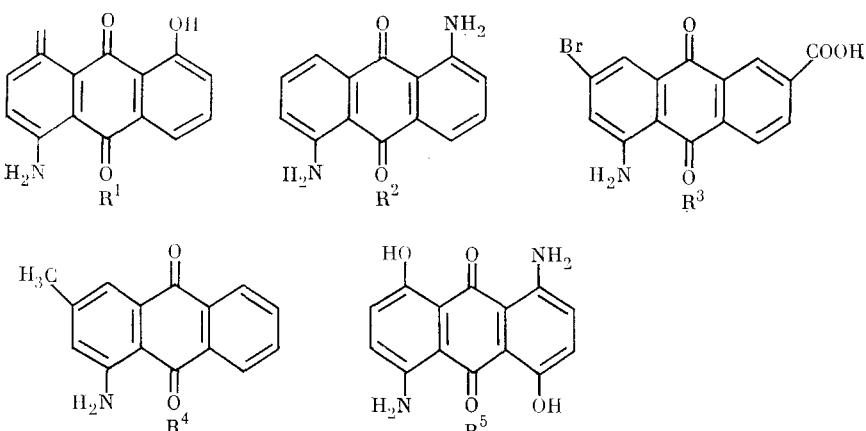


Рис. 8. Различные типы хинонов, использованных для поверхностной модификации углеродных материалов [39]

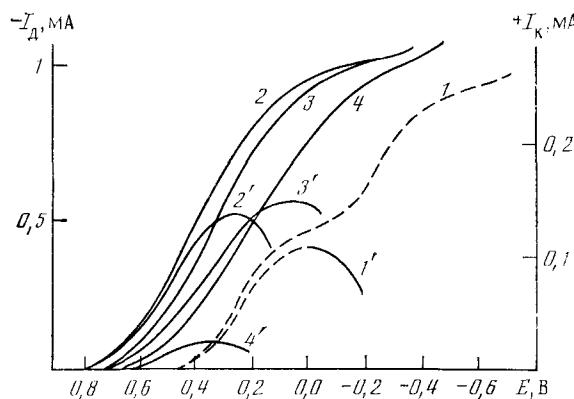
вание хинонов, фенантролиновых и дипиридиловых комплексов, N₄-комплексов; «сборка» на электродной поверхности полимерных систем разных типов и, наконец, модификация поверхности электродов ферментами.

На рис. 8 представлена группа хинонов, которые были использованы для ускорения процесса восстановления кислорода в нейтральных электролитах [39]. При адсорбции хинонов R³ и R⁴ с несимметричными заместителями имеют место стерические затруднения, и они обладают слабым каталитическим действием. Напротив, в случае R² и R⁵, содержащих по две группы NH₂, реализуется, по-видимому, плоское расположение молекул на поверхности, и в их присутствии на угле устанавливается наиболее высокий стационарный потенциал E = 1,02–1,05 В. При токе 0,25 мА/г смещение потенциала электровосстановления кислорода в положительную сторону составляет более 0,3 В.

В [18] была изучена большая группа относительно простых комплексов Cu, Co, Mn, Fe, NN'-бис(салцилоден)этилендиамина, адсорби-

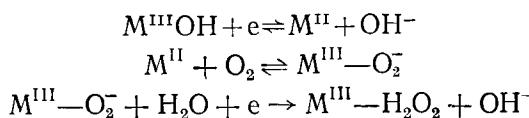
рованных на пирографитовом электроде. α, α' -Дипиридил и ортофенантролин известны как лиганды полифункционального действия и обеспечивают возможность участия в резонансном переносе электронов за счет системы сопряженных связей. Кроме того, они являются эффективными катализаторами окисления различных субстратов молекулярным кислородом в гомогенных системах [128, 129]. На рис. 9 представлены поляризационные кривые, полученные на дисковом и кольцевом электродах при приблизительно монослоистом заполнении поверхности дискового электрода исследуемым комплексом. В присутствии комплексов кобальта (кривые 2, 2', 3, 3') наблюдается смещение потенциала полуволны в положительную сторону, но восстановление кислорода протекает только через образование пероксида водорода. При нанесении мед-

Рис. 9. Поляризационные кривые электровосстановления кислорода на дисковом (1—4) и окисления пероксида водорода на кольцевом платиновом электроде (1'—4') в отсутствие (1) и в присутствии адсорбированного на дисковом электроде комплекса: (2) — Со Сален; (3) — Со-декаметилоктадегидрокоррин; (4) — $[\text{Cu}(\text{5NO}_2\text{phen})]\text{Cl}_2$ [18]



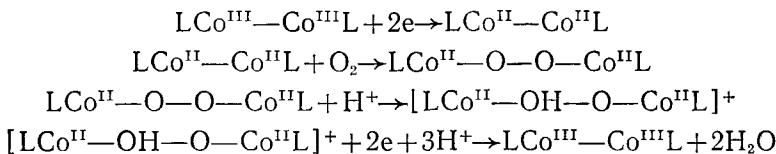
ных комплексов (кривые 4, 4') реакция протекает как через промежуточное образование пероксида водорода, так и напрямую до воды, причем соотношение констант $K_1/K_2 = 0,23$ для $[\text{Cu}(\text{5NO}_2\text{phen})]\text{Cl}_2$. Активность комплексов меди зависит от степени заполнения ими поверхности и от типа заместителей. Активность максимальна при малом заполнении и снижается при его увеличении. Такой характер зависимости можно объяснить, если по аналогии с гомогенным катализом [129] предположить, что субстрат (O_2) и поверхность электрода находятся в *цис*-конформации по отношению к центральному иону адсорбированного комплекса. В этих условиях возможна синхронная передача двух электронов на молекулу кислорода. При увеличении степени заполнения возможность реализации такой конформации уменьшается и активность падает. Таким образом, в случае фенантролиновых комплексов меди непосредственно проявляется роль подложки — углеродного материала. Работа [18] является первым исследованием, в котором удалось осуществить электрокатализ кислородной реакции органическими комплексами меди.

Заметную электрокатализическую активность в реакции катодного восстановления кислорода проявляют тетрасульфированные фталоцианины железа и кобальта [15, 130], гемин и хлорин e_b железа [21], порфирины железа и кобальта [131]. Механизм восстановления ими кислорода мало отличается от того, который реализуется на углеродных материалах, покрытых толстыми слоями N_4 -комплексов [130]. Адсорбированный фталоцианин кобальта ускоряет только двухэлектронную реакцию, а фталоцианин железа способствует протеканию прямой реакции до воды [130]. В области больших поляризаций наклон зависимостей в координатах $-\lg I, E$ близок к $2,2,3 RT/F$, что соответствует замедленному присоединению первого электрона. При малых поляризациях $\partial E/\partial \lg I$ составляет от $2,3 RT/2F$ до $2,3 RT/F$. По мнению авторов [130, 131], это обусловлено приближением в щелочных электролитах при малых поляризациях к равновесию O_2/HO_2^- . Согласно [130], такие малые наклоны могут объясняться также осуществлением различных вариантов редокс-механизма:



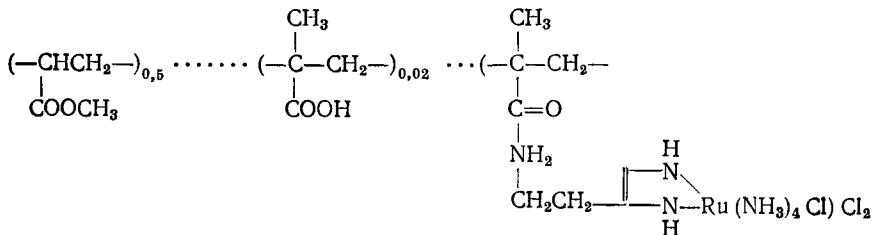
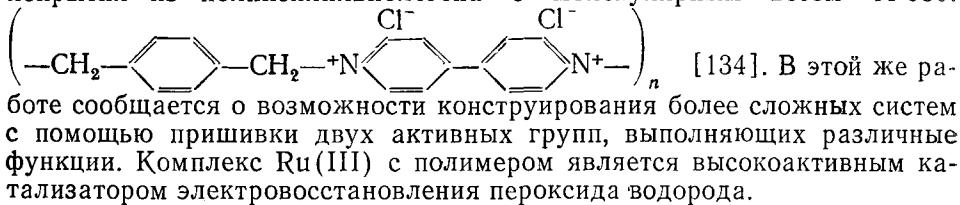
К сожалению, отсутствие данных о заполнении N_4 -комплексами поверхности электрода затрудняет количественное сопоставление электрокаталитических свойств комплексов на молекулярном уровне и выяснение роли углеродной подложки.

В последнее время [132] для модификации углеродной поверхности были использованы биядерные комплексы — ковалентно связанные (*«face to face»*) порфирины. Активация кислорода на этих комплексах может быть представлена следующей схемой:



4-х атомная соединительная цепочка между лигандами соответствует, по-видимому, оптимальным условиям координирования молекулы кислорода между двумя атомами Со. При адсорбции на пирографите мономера и биядерного димера кобальта с соединительной цепочкой из шести атомов реакция восстановления кислорода в кислой среде ($0,5\text{ M HClO}_4$ или CF_3COOH) ускоряется по сравнению с чистым пирографитом, но протекает через промежуточное образование пероксида водорода. Величина $\delta E/\delta \lg I \approx 2,3 \cdot 2 RT/F$ согласуется с представлением о замедленном переходе первого электрона.

Исключительно перспективным направлением является использование в электрокатализе углеродных электродов, модифицированных полимерами. На их основе могут быть созданы полифункциональные электрокатализаторы, обеспечивающие одновременный перенос более чем одного электрона в медленной стадии, оптимальное гидрофобно-гидрофильное окружение в активном центре и обратимость реакции протонирования. Однако в настоящее время, несмотря на наличие огромного числа работ по электрохимическим свойствам полимерных электродов, существуют только единичные исследования, посвященные электрокатализу на таких электродах. В [133] исследованы свойства полимерных пленок акрилонитрила на стеклоуглероде и платине в кислородной реакции. Некоторое ускорение электровосстановления кислорода наблюдается на пирографитовом электроде в присутствии полимерного покрытия из поликсиливиологена с молекулярным весом 11 000:



Комплекс растворим в воде, но становится нерастворимым при концентрации электролита выше 0,1 М. Это позволяет получить устойчивое покрытие полимером поверхности пирографита. К иммобилизованному

полимеру присоединяется комплекс $[\text{Cu}(\text{o-phen})_2(\text{ClO}_4)_2]$, который является высокоеффективным катализатором двухэлектронной реакции. Таким образом, одновременное привязывание к пирографитовому электроду двух активных групп позволяет создать электрокатализатор восстановления кислорода до воды.

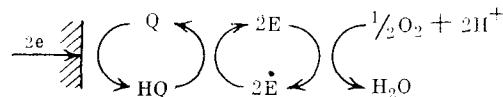
Высокую каталитическую активность в реакции катодного восстановления кислорода проявляет поливинилпиридиновый комплекс меди. Исследование электрокатализических свойств комплекса, адсорбированного на пирографитовом электроде, показало, что он проявляет активность в реакции катодного восстановления кислорода [43]. Однако его активность быстро падает. Так, в начальный момент зафиксирован потенциал без тока 1,15 В. Затем потенциал смещается в катодную сторону и стабилизируется вблизи 0,9 В. Стационарный потенциал, который устанавливается на углях, модифицированных комплексом, выше, чем на пирографитовых электродах, и достигает 1,2 В.

Существует корреляция между степенью насыщения полимера ионами меди и электрокатализической активностью, мерой которой является смещение поляризационной кривой по сравнению с фоновой. Экстремальный вид зависимости активности модифицированного электрода от pH (см. рис. 3, кривая 1) можно объяснить, приняв во внимание данные по устойчивости полимерного комплекса. В [73, 74] показано, что при pH 3—4 образуются моно- и дипиридинатные комплексы меди, которые переходят в тетрапиридинатные при pH 5—6. В связи с этим можно заключить, что каталитическую активность проявляют тетрапиридинатные комплексы меди. Зависимость от pH общего количества электричества, соответствующего редокс-переходам для модифицированного электрода (см. рис. 3, кривая 2), также носит экстремальный характер, что подтверждает предположение об электрохимической активности тетрапиридинатных комплексов меди. Уменьшение количества активного комплекса при щелочных pH можно объяснить распадом каталитического комплекса с образованием гидроксида меди.

С увеличением размера частиц высокодисперсных углеродных материалов каталитическая активность комплекса при малых поляризациях увеличивается [43]. Сопоставив этот результат с данными о том, что высокомолекулярный полимер (молекулярная масса 160 000) в 2,5—4,0 раза менее активен, чем более низкомолекулярный (50 000), можно предположить, что в зависимости от соотношения размеров полимерной глобулы и частиц носителя характер адсорбции меняется [43]. Различие в каталитической активности может быть обусловлено неодинаковыми макрокинетическими характеристиками высокодисперсных углеродных катализаторов с нанесенными на них полимерами разной молекулярной массы.

Наиболее стабильные значения равновесного кислородного потенциала получены при использовании в качестве модификаторов углеродной поверхности ферментов [2, 22, 23, 27—29, 135].

Медиаторный механизм ускорения реакции электровосстановления кислорода:



был осуществлен при использовании целого ряда ферментов, иммобилизованных на углеродных материалах: пероксидазы [136], цитохром-с-оксидазы [137], тирозиназы [135] и лакказы [26].

В случае электрон-транспортного белка цитохрома с [21], а также ферментов тирозиназы [135] и лакказы [22, 26] удалось реализовать безмедиаторный механизм ускорения этого процесса в нейтральных растворах. Наиболее воспроизводимые данные получены с лакказой. Адсорбция фермента на электродах из сажи практически необратима. Значения параметров $\partial E / \partial \text{pH}$ и $\partial E / \partial \lg p_{\text{O}_2}$ для такого электрода соответ-

ствуют коэффициентам уравнения Нернста для пары O_2/H_2O . Небольшое отклонение от теоретического значения равновесного потенциала, по-видимому, вызвано локальным увеличением рН в слое адсорбированного белка по сравнению с рН в объеме раствора.

Детальное исследование механизма электрокатализитического восстановления молекулярного кислорода иммобилизованной лакказой проведено в [97]. Полученные зависимости скорости реакции от рН, давления кислорода (рис. 10), концентрации ингибиторов лакказы (рис. 11)

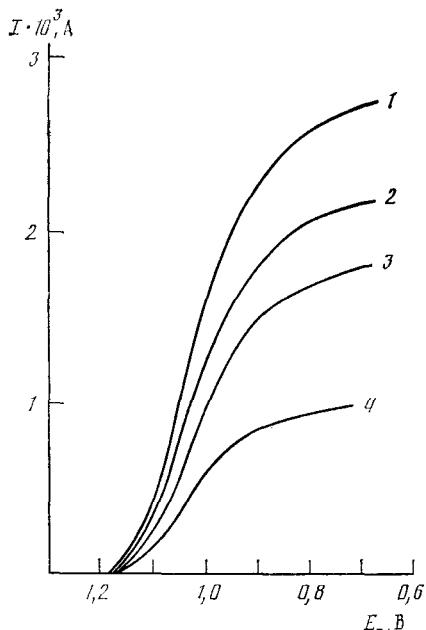


Рис. 10

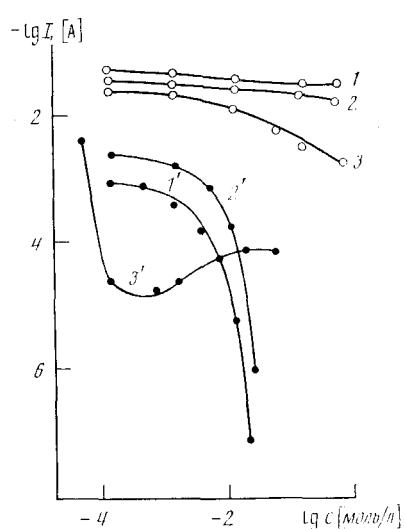
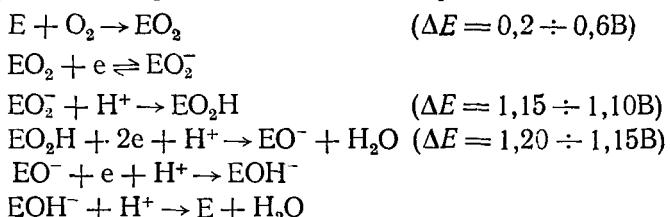


Рис. 11

Рис. 10. Поляризационные кривые электровосстановления кислорода на электроде с иммобилизованной лакказой при рН 4,5 и различных парциальных давлениях кислорода (атм): 1 — 1; 2 — 0,3; 3 — 0,25; 4 — 0,12 [97]

Рис. 11. Влияние концентрации ингибиторов на электрокатализическую активность электрода с иммобилизованной лакказой в реакции восстановления кислорода при рН 4,5; кривые 1—3 получены при $E = 0,8$ В; 1'—3' — при $E = 1,15$ В в присутствии ионов иода I, I' ; ионов хлора — 2, 2' и ионов фтора — 3, 3' [97]

и температуры позволили предложить следующий механизм активации молекулярного кислорода в системе электрод/лакказа/кислород:



На основании всей совокупности данных можно считать вполне обоснованным утверждение, что в области малых поляризаций скорость электровосстановления кислорода лимитируется стадией передачи электрона, а в области предельного тока — стадией, характерной для ферментативного катализа. В последнем случае зависимости скорости электрохимической реакции от рН, давления кислорода и концентрации ингибиторов должны быть аналогичны таким же зависимостям для ферментативной реакции, что и наблюдалось в эксперименте [97] (рис. 10, 11). В области малых поляризаций наблюдается тафелевская зависимость

скорости реакции от потенциала, что указывает на медленность стадии переноса электрона.

Существенное значение для выяснения механизма реакции катодного восстановления кислорода на ферментном электроде имеет температурная зависимость. Прежде всего следует отметить, что во всей области потенциалов сохраняется аррениусовская зависимость скорости реакции от температуры. Энергия активации в изученной области потенциалов изменяется от 14,0 до 9,0 кДж/моль при смещении потенциала в катодную сторону (см. рис. 5) [97]. В рамках предложенного механизма электрокатализа восстановления кислорода на электроде с иммобилизованной лакказой стадией, определяющей скорость процесса в области больших поляризаций, является стадия характерная для ферментативной реакции, возможно это связывание (адсорбция) молекуларного кислорода с активным центром лакказы. Энергия активации, найденная в этой области потенциалов, практически совпадает с энергией активации фенолоксидазной реакции солюбилизированного фермента (10 кДж/моль). Энергию активации солюбилизированного фермента определяли по скорости окисления гидрохинона кислородом воздуха в той же области температур, что и в электрохимической реакции. Таким образом, подтверждается вывод об одинаковой замедленной стадии в ферментативной реакции и в реакции биокаталитического восстановления кислорода в области потенциалов отрицательнее 0,8 В.

В области малых поляризаций энергия активации также мала. Лимитирующей стадией, как было показано выше (гл. IV), является перенос электрона с активного центра фермента на молекулу кислорода.

Описаны и другие примеры электрокатализа на углеродных электродах, модифицированных ферментами. В присутствии пероксидазы, адсорбированной на пирографите или саже [23], в растворе пероксида водорода устанавливается стационарный потенциал от 1,05 до 1,24 В. Поскольку активный центр пероксидазы, гемин, ускоряет восстановление H_2O_2 в незначительной степени, в качестве электрокатализатора выступает пероксидаза, которая сохраняет при иммобилизации свою целостность и каталитическую активность.

Сопоставление данных по применению химически модифицированных углеродных электродов в электрокатализе показывает, что наиболее существенные результаты достигнуты в случае ферментных электродов. Вероятно, в ближайшем будущем можно ожидать создания активных поверхностно модифицированных электродов на основе синтетических полимерных систем. Серьезным пробелом, однако, является отсутствие методов создания таких электродов, обладающих достаточной химической и электрохимической устойчивостью и активностью в анодной реакции выделения кислорода и в других анодных реакциях электрохимического синтеза при высоких анодных потенциалах. Эта задача является одной из наиболее актуальных в электрохимии.

Анализ имеющихся данных убеждает в том, что наибольшие перспективы имеет создание электродов на основе полимерных систем, наиболее близких к макромолекулярным биологическим системам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Shell K. D., Keenan A. G. Chem. Soc. Rev., 1979, № 2, p. 259.
2. Tarasevich M. R., Bogdanovskay V. A. In: Topics in Bioelectrochemistry and Bioenergetics. L.: J. Wiley and Sons, 1983, p. 261.
3. Murray R. W. In: Electroanalytical chemistry. A series of advances, v. 13/Ed. by Bard A. J. N. Y.—Basel: Marcel Dekker, 1984, p. 191.
4. Murray R. W. Accounts Chem. Res., 1980, v. 13, № 2, p. 135.
5. Тарасевич М. Р. Электрохимия углеродных материалов. М.: Наука, 1984.
6. Кофлин Р. У. В кн.: Основы предвидения катализитического действия. Т. 2. М.: Наука, 1970, с. 298.
7. Тарковская И. А. Окисленный уголь. Киев: Наук. думка, 1981.
8. Глушченко В. Ю. В кн.: Адсорбция и пористость/Под ред. Дубинина М. М., Серпинского В. В. М.: Наука, 1976, с. 35.
9. Mrozowski S., Gutsze A. Carbon, 1977, v. 15, № 5, p. 335.

10. Андреева Г. А., Поляков Н. С., Дубинин М. М., и др. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, с. 2188.
11. Абидор И. Г., Шимшевич Я. Б., Багоцкий В. С. Электрохимия, 1973, т. 9, с. 186.
12. Дрибинский А. В., Мокроусов Л. Н., Абидор И. Г. и др. Там же, 1977, т. 13, с. 284.
13. Brown A. P., Koval C., Anson F. C. J. Electroanal. Chem., 1976, v. 72, № 3, p. 379.
14. Tarasevich M. R., Bogdanovskay V. A. Bioelectrochem. and Bioenergetics, 1975, v. 2, № 1, p. 69.
15. Zagal J., Sen R. K., Yeager E. J. Electroanal. Chem., 1977, v. 83, № 1, p. 207.
16. Brown A. P., Anson F. C. Ibid., 1977, v. 83, № 1, p. 203.
17. Pool K., Buck R. P. Ibid., 1979, v. 97, № 2, p. 241.
18. Вольгин М. Е., Тарасевич М. Р., Орлов С. Б. и др. Электрохимия, 1981, т. 17, с. 1327.
19. Базанов М. И., Богдановская В. А., Кохова Л. В. и др. Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1986, т. 29, № 7, с. 43.
20. Богдановская В. А., Варфоломеев С. Д., Тарасевич М. Р., Ярополов А. И. Электрохимия, 1980, т. 16, с. 763.
21. Тарасевич М. Р., Богдановская В. А. Там же, 1975, т. 11, с. 914.
22. Березин И. В., Богдановская В. А., Варфоломеев С. Д. и др. Докл. АН СССР, 1978, т. 240, с. 615.
23. Ярополов А. И., Маловик В., Варфоломеев С. Д., Березин И. В. Там же, 1979, т. 249, с. 1399.
24. Guilbault G. G., Lubrano G. J. Anal. Chim. Acta, 1973, v. 64, № 3, p. 439.
25. Kulys J. J., Cenas N. K. Ibid., 1982, v. 138, № 1, p. 19.
26. Arnold D. J., Gerchario K. A., Anderson C. W. J. Electroanal. Chem., 1984, v. 172, № 2, p. 379.
27. Lee C. W., Greu H. R., Anson F. C., Malmstrom B. G. Ibid., 1984, v. 172, № 2, p. 289.
28. Богдановская В. А., Гаврилова Е. Ф., Тарасевич М. Р. Электрохимия, 1986, т. 22, с. 742.
29. Богдановская В. А., Гаврилова Е. Ф., Ярополов А. И. и др. Там же, 1985, т. 21, с. 1147.
30. Тарасевич Ю. И., Монахова Л. И., Юрасова В. А. Укр. хим. журн., 1984, т. 50, № 10, с. 1032.
31. Elliott C. M., Murray R. W. Anal. Chem., 1976, v. 48, № 8, p. 1247.
32. Untereker D. L., Lennox J. C., Wier L. W. et al. J. Electroanal. Chem., 1977, v. 81, № 2, p. 309.
33. Theodoridou E., Besenhard J. O., Fritz H. P. Ibid., 1981, v. 124, № 1, p. 87.
34. Watkins B. F., Behling J. R., Kariv E., Miller L. L. J. Amer. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 3549.
35. Rocklin R. D., Murray R. W. J. Electroanal. Chem., 1979, v. 100, № 1, p. 271.
36. Lennox J. C., Murray R. W. Ibid., 1977, v. 78, № 2, p. 395.
37. Sharp M., Montgomery D. D., Anson F. C. Ibid., 1985, v. 194, № 2, p. 247.
38. Sharp M. Electrochim. acta, 1978, v. 23, № 3, p. 287.
39. Богдановская В. А., Тарасевич М. Р., Хидекель М. Л. и др. Электрохимия, 1983, т. 19, с. 1401.
40. Oyama N., Yap K., Anson F. C. J. Electroanal. Chem., 1979, v. 100, № 1, p. 233.
41. Nowak R., Schultz F. A., Umana M. et al. Ibid., 1978, v. 94, № 3, p. 219.
42. Bernard G., Simonet J. Ibid., 1980, v. 112, № 1, p. 117.
43. Орлов С. Б., Тарасевич М. Р., Богдановская В. А., Пищежецкий В. С. Докл. АН СССР, 1987, в печати.
44. Breembar W., Meinders H. C., Challa N. J. Mol. Catal., 1981, v. 10, p. 285.
45. Facci I., Murray R. W. Anal. Chem., 1982, v. 54, p. 772.
46. Rolisson D. R., Umana M., Burgmayer P., Murray R. W. Inorg. Chem., 1981, v. 20, p. 2996.
47. Heider G. H., Gelbert M. B., Yacynych A. M. Anal. Chem., 1982, v. 54, p. 322.
48. Techniques and Application of Plasma Chemistry/Ed. by Hollahan J. R., Bell A. T. N. Y.: Wiley, 1974.
49. Skorobogaty A., Smith T. D. Coord. Chem. Revs., 1984, v. 53, p. 55.
50. Шаповал Г. С., Городынский А. В. Успехи химии, 1973, т. 42, № 5, с. 854.
51. Макаров К. А., Зытнер Я. Д., Мышиленникова В. А. Электрохимические полимерные покрытия. Л.: Химия, 1982.
52. Scott N. S., Oyama N., Anson F. C. J. Electroanal. Chem., 1980, v. 110, № 3, p. 303.
53. Jester C. P., Rocklin R. D., Murray R. W. J. Electrochem. Soc., 1980, v. 127, № 9, p. 1979.
54. Tse D. C. S., Kuwana T., Royer G. P. J. Electroanal. Chem., 1979, v. 98, № 2, p. 345.
55. Dautartas M. F., Evans I. F., Kuwana T. Anal. Chem., 1979, v. 51, № 1, p. 104.
56. Nakamizo M., Honda H., Inagaki M. Carbon, 1978, v. 16, № 4, p. 281.
57. Ханова Л. А., Тарасевич М. Р., Захаркин Г. И. Электрохимия, 1979, т. 15, с. 1377.
58. Nikolic B. Z., Adzic R. R., Yeager E. J. Electroanal. Chem., 1979, v. 103, № 2, p. 281.
59. Pickup P. G., Seddon K. R. Chem. Phys. Letters, 1982, v. 92, p. 548.
60. Oyama N., Anson F. C. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 3450.
61. Фалькенгоф А. Т., Богдановская В. А., Тарасевич М. Р. и др. Докл. АН СССР, 1984, т. 245, с. 388.
62. Moses P. R., Murray R. W. J. Electroanal. Chem., 1977, v. 77, № 2, p. 393.
63. Lenhard J. R., Murray R. W. Ibid., 1977, v. 78, № 1, p. 195.
64. Kuo K., Moses P. R., Lenhard J. R. et al. Anal. Chem., 1979, v. 51, p. 725.

65. Kerr J. B., Miller L. L. J. *Electroanal. Chem.*, 1979, v. 101, № 2, p. 263.
 66. Kaufman F. B., Engler E. M. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v 101, p. 547.
 67. Laviron E. J. *Electroanal. Chem.*, 1981, v. 122, № 1, p. 37.
 68. Pierce P. J., Bard A. J. *Ibid.*, 1980, v. 114, № 1, p. 89.
 69. Богдановская В. А., Орлов С. Б., Тарасевич М. Р., и др. Электрохимия, 1986, т. 22, с. 985.
 70. Тарасевич М. Р., Богдановская В. А., Орлов С. Б. и др. Там же, 1986, т. 22, с. 1117.
 71. Agnew N. H. J. *Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 1976, v. 14, p. 2819.
 72. Shigehara K., Oyama N., Shimomura T., Anson F. C. J. *Electroanal. Chem.*, 1980, v. 112, № 2, p. 265, p. 271.
 73. Скуратов Ю. И., Кокорин А. И., Травин С. О. и др. Высокомолекуляр. соединения, 1982, т. 24А, с. 1874.
 74. Полинский А. С., Пшеницкий В. С., Кабанов В. А. Там же, 1984, т. 26А, с. 129.
 75. Ohasaka T., Oyama N. *Electrochim. Soc. Japan*, 1984, v. 52, № 1, p. 55.
 76. Lenhard J. R., Rocklin R., Abruna H. et al. J. Amer. Chem. Soc., 1978, v. 100, p. 5213.
 77. Lowry S. R., Mauritz K. A. *Ibid.*, 1980, v. 102, p. 4665.
 78. Bruce J. A., Wrighton M. S. *Ibid.*, 1983, v. 105, p. 2811.
 79. Martin Ch. R., Rubinstein I., Bard A. J. *Ibid.*, 1982, v. 104, p. 4817.
 80. Kuznetsov B. A., Mestechkina N., Shumakovitch G. *Bioelectrochem. and Bioenerg.*, 1977, v. 4, p. 1.
 81. Yaropolov A. I., Tarasevich M. R., Varfolomeev S. D. *Ibid.*, 1978, v. 5, p. 18.
 82. Bowden E. F., Hawkridge F. M., Chlebowski J. F. et al. J. Amer. Chem. Soc., 1982, v. 104, p. 7611.
 83. Armstrong F. A., Hill H. A. O., Oliver B. N., Walton N. J. *Ibid.*, 1984, v. 106, p. 921.
 84. Reynaud J. A., Malfoy B., Canesson F. J. *Electroanal. Chem.*, 1980, v. 114, № 1, p. 195, p. 213.
 85. Brabec V., Mornstein V. *Biophys. Chem.*, 1980, v. 12, p. 159.
 86. Сафонов А. Ю., Тарасевич М. Р., Богдановская В. А., Черняк А. С. Электрохимия, 1983, т. 19, с. 421.
 87. Ярополов А. И., Бачурин С. О. В кн.: Биотехнология. Итоги науки и техники, Т. I. М.: Изд-во ВИНИТИ, 1983, с. 195.
 88. Sonawat H. H., Ratna S., Phadke, Govil G. *Biotechnology and Bioengineering*, 1984, v. 26, p. 1066.
 89. Andrieux C. P., Dumas-Bouchiat J. M., Saveant J. M. J. *Electroanal. Chem.*, 1981, v. 123, № 1, p. 17.
 90. Замараев К. И. Хим. физика, 1982, № 2, с. 156.
 91. Кузнецов А. М., Ульструп Е. Электрохимия, 1983, т. 19, с. 147.
 92. Schmickler W. J. *Electroanal. Chem.*, 1980, v. 113, p. 159.
 93. Dogonadze R. R., Ulstrup J., Kharkats Y. I. *Ibid.*, 1972, v. 39, p. 47.
 94. Sharp M., Petersson M. *Ibid.*, 1981, v. 122, p. 409.
 95. Ярополов А. И., Сухомлин Т. К., Калякин А. А. и др. Докл. АН СССР, 1981, т. 260, с. 1192.
 96. Кулис Ю. Ю., Разумас В. И. Биокатализ в электрохимии органических соединений. Вильнюс: Мокслас, 1983.
 97. Богдановская В. А., Кузнецов А. М., Тарасевич М. Р., Гаврилова Е. Ф. Электрохимия, 1987, в печати.
 98. Muscat F., Newns D. N. *Progr. Surf. Sci.*, 1978, v. 9, p. 1.
 99. Electronic Properties of Polymers/Ed. by Most J., Pfister G. N. Y.: Wiley, 1982.
 100. Dahms H. J. *Phys. Chem.*, 1968, v. 72, p. 362.
 101. Bultry D. A., Anson F. C. J. *Electroanal. Chem.*, 1981, v. 130, p. 333.
 102. Facci J. C., Schmehl R. H., Murray R. W. J. Amer. Chem. Soc., 1982, v. 104, p. 4959.
 103. Majda M., Faulkner L. R. J. *Electroanal. Chem.*, 1982, v. 137, № 1, p. 149.
 104. Pham M.-Ch., Tourillon G., Lacaze P. C., Dubois J. E. *Ibid.*, 1980, v. 111, № 2, p. 385.
 105. Pickup P. G., Leidner G. R., Denisevich P., Murray R. W. *Ibid.*, 1984, v. 164, № 1, p. 39.
 106. Lovric M. *Ibid.*, 1983, v. 144, № 1, p. 45.
 107. Ikeda T., Leidner C. R., Murray R. W. *Ibid.*, 1982, v. 138, № 2, p. 343.
 108. O'Brien R. N., Sundareson N. S., Santhanam K. S. V. J. *Electrochim. Soc.*, 1984, v. 131, p. 2028.
 109. Delamar M., Pham M.-Ch., Lacaze P. C., Dubois J. E. J. *Electroanal. Chem.*, 1980, v. 108, № 1, p. 1.
 110. Oyama N., Sato K., Matsuda M. *Ibid.*, 1980, v. 115, № 1, p. 149.
 111. Elliot C. M., Martin W. S. *Ibid.*, 1982, v. 137, № 2, p. 377.
 112. Landrum H. L., Salmon R. T., Hawkridge F. M. J. Amer. Chem. Soc., 1977, v. 99, p. 3154.
 113. Eddowes M. J., Hill H. A. O. *Ibid.*, 1979, v. 101, p. 4461; 7113.
 114. Haladjian J., Bianco P. *Bioelectrochem. and Bioenerg.*, 1983, v. 11, p. 319.
 115. Cenac N. K., Pocius A. K., Kulys Yu. Yu. *Ibid.*, 1983, v. 11, p. 61.
 116. Ianello R. M., Lindsay T. J., Yacynych I. *Anal. Chem.*, 1982, v. 54, p. 1098.
 117. Lee C. W. J. *Electroanal. Chem.*, 1984, v. 179, p. 289.
 118. Firth B. F., Miller L. L., Mitani M. et al. J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 8271.
 119. Matsue T., Fujihira M., Osa T. J. *Electrochim. Soc.*, 1981, v. 128, № 7, p. 1473.
 120. Dautartas M. F., Evans J. F. J. *Electroanal. Chem.*, 1980, v. 109, № 3, p. 301.
 121. Degrand C., Miller L. L. J. Amer. Chem. Soc., 1980, v. 102, p. 5728.

122. Zagal J., Fierro C., Rozas R. J. *Electroanal. Chem.*, 1981, v. 119, № 2, p. 403.
123. Scheller F., Pfeiffer D. *Anal. Chim. Acta*, 1980, v. 117, p. 383.
124. Кулес Ю. Ю., Разумас В. И., Малинаускас А. А. Докл. АН СССР, 1979, т. 245, с. 394.
125. Абалаева В. В., Войструб Т. Г., Колечиц И. В. и др. В кн.: Каталитические реакции в жидкой фазе. Материалы IV Всесоюз. конф. по каталитическим реакциям в жидкой фазе. Алма-Ата: Наука, 1974, ч. 3, с. 680.
126. Тарасевич М. Р., Богдановская В. А., Багоцкий В. С. и др. Электрохимия, 1977, т. 13, с. 892.
127. Ярополов А. И., Каракин А. А., Гоготов И. Н. и др. Докл. АН СССР, 1984, т. 274, с. 1434.
128. Гужкова Н. В., Новодарова Г. Н., Колосова Е. М., Вольгин М. М. Биохимия, 1979, т. 44, с. 1369.
129. Травин С. О., Скурлатов Ю. И., Горбунова Н. В., Пурмаль А. П. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, № 7, с. 1480.
130. Zagal J., Bindra P., Yeager E. J. *Electrochim. Soc.*, 1980, v. 127, № 7, p. 1506.
131. Durand R. R., Anson F. C. J. *Electroanal. Chem.*, 1982, v. 134, № 2, p. 273.
132. Collman J. P., Denisevich P., Konai Y. et al. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1980, v. 102, p. 6027.
133. Doblhofer K., Notte D., Ulstrup J. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1978, B. 82, № 4, S. 403.
134. Martigny P., Anson F. C. J. *Electroanal. Chem.*, 1982, v. 139, № 2, p. 383.
135. Богдановская В. А., Гаврилова Е. Ф., Тарасевич М. Р., Стом Д. И. Электрохимия, 1980, т. 16, с. 1596.
136. Yaropolov A. I., Varfolomeev S. D., Berezin I. V. et al. *FEBS Letters*, 1976, v. 71, № 2, p. 306.
137. Березин И. В., Побочин А. С., Куприянов В. В., Лузиков В. И. Биоорган. химия, 1977, т. 3, с. 892.

Институт электрохимии
им. А. Н. Фрумкина АН СССР,
Москва