

Размерные эффекты в электрохимии

О.А.Петрий, Г.А.Цирлина

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет
119899 Москва, Ленинские горы, факс (095)939–0171

Дана общая характеристика размерно-зависимых явлений в электрохимических системах. Особое внимание уделено методическим достижениям наноэлектрохимии — направления научных исследований, сформировавшегося в последние 15 лет. Прослежено развитие основных понятий электрохимии, инициированное потоком наноскопической информации. Рассмотрены перспективы локальных исследований процессов на заряженных межфазных границах, элементарных актов таких процессов, а также применения наноэлектродов и родственных систем в междисциплинарных областях.

Библиография — 198 ссылок.

Оглавление

I. Введение	330
II. Размерные эффекты в диффузионной кинетике. Микроэлектроды и микроячейки	331
III. Двойной электрический слой как наноразмерная структура	333
IV. Размерные эффекты в электрокатализе	335
V. Размерные эффекты в элементарном акте переноса заряда	337
VI. Размерные эффекты в процессах образования новой фазы в электрохимических системах	338
VII. Электрохимические нанотехнологии	340
VIII. Заключение	342

I. Введение

Предметами исследования электрохимии являются гомогенные конденсированные ионные системы (растворы, расплавы, твердые электролиты), а также гетерогенные системы, к которым относятся и заряженные границы раздела фаз. Пространственные масштабы гетерогенных электрохимических систем меняются в широких пределах (табл. 1). Соответственно, многочисленны и разнообразны реализующиеся в них размерные эффекты, для целого ряда которых можно проследить аналогии с размерными эффектами в гомогенных электрохимических системах. Последние, однако, ниже подробно обсуждаться не будут.

Характерные размеры общеизвестных составляющих гетерогенных электрохимических систем (электродов, электролитов и мембран) могут варьироваться в пределах 5–10 порядков величины. Нижние границы соответствующих интервалов близки к типичным размерам специфических

пространственных областей (слоев), возникающих только при осуществлении контактов электрод–электролит, электрод–мембрана или электролит–мембрана. Распределение концентраций компонентов электрохимической системы вблизи заряженных межфазных границ и в объеме различно. По мере удаления от межфазной границы это распределение

Таблица 1. Характерные масштабы фрагментов электрохимических систем и устройств.

Фрагменты	Интервал размеров, м	Компоненты
Электроды		Металлы, полупроводники, композиционные материалы
для практических приложений	0.1–10	
для исследований	10^{-3} – 10^{-2}	
микроэлектроды	10^{-5} – 10^{-4}	
ультрамикроэлектроды	10^{-8} – 10^{-6}	
тонкопленочные	$< 10^{-8}$	
Слои электролитов		Растворы, расплавы, твердые электролиты
электролизеры	0.1–10	
исследовательские ячейки	10^{-3} –0.1	
тонкослойные ячейки	10^{-6} – 10^{-5}	
микроячейки	10^{-7} – 10^{-6}	
Мембранны	10^{-7} – 10^{-2}	Полимеры, пористые неорганические материалы
Диффузионные слои	10^{-6} – 10^{-4}	Все компоненты электролита
Хемосорбционные слои	10^{-10} – 10^{-9}	То же
«Электронные хвосты» и приповерхностные слои в полупроводниках	$< 10^{-11}$	Электроны или другие носители заряда

О.А.Петрий. Доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой электрохимии химического факультета МГУ.

Телефон: (095)939–5501, e-mail: petrii@elch.chem.msu.ru

Область научных интересов: структура заряженных межфазных границ, электрохимическая кинетика, электродные материалы, зондовые методы в электрохимии.

Г.А.Цирлина. Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник той же кафедры. Телефон: (095)939–1321.

Область научных интересов: электрохристаллизация, кинетика элементарного акта электродных реакций, электрохимическая нанотехнология.

Дата поступления 21 ноября 2000 г.

меняется, т.е. в системе существуют неоднородные области. Строение таких областей рассмотрено в работах^{1–3}. Ниже даны лишь краткие комментарии к используемым в статье понятиям.

Если на межфазной границе протекает электродный процесс, то происходит обеднение приграничного слоя соответствующим реагентом и(или) его обогащение образующимися продуктами. Так как скорости диффузии конечны, всегда существует область, в которой концентрация одного или нескольких компонентов зависит от расстояния. Такая область называется диффузионным слоем и обычно рассматривается как составная часть электролита.

Равномерность распределения компонентов нарушается и в равновесных условиях. Возникающие при этом пограничные области принято называть «двойной электрический слоем» (ДЭС).[†] Заряженные частицы в ДЭС распределяются под действием различных электростатических взаимодействий: концентрации ионов снижаются или возрастают при удалении от границы. Если взаимодействие ионов с заряженным электродом гораздо сильнее, чем с зарядами изображения, то концентрационные распределения во многом аналогичны диффузному распределению зарядов в ионной атмосфере. Они могут быть охарактеризованы параметром, имеющим смысл дебаевской длины экранирования и эквивалентным эффективной толщине диффузной части ДЭС или ионного диффузного слоя.

Если для каких-либо компонентов системы возможны специфические взаимодействия с материалом электрода, то между поверхностью и диффузным слоем формируется хемосорбционный слой (плотная часть ДЭС). В подавляющем большинстве систем электрод–раствор плотный слой формируется с участием молекул растворителя или даже исключительно такими молекулами.

Согласно современным представлениям о строении межфазных границ, слои адсорбатов и «края» поверхностных атомов металлического электрода пространственно разделены, между ними имеется зазор, обусловленный выходом электронного газа («электронным хвостом»). В электрохимических системах свойства этого зазора зависят от потенциала (заряда) электрода. На полупроводниковых электродах пространственная дисперсия носителей заряда характерна и для приповерхностных слоев твердой фазы.

О свойствах электрохимических систем судят по электрохимическим откликам — различным зависимостям электрических сигналов (тока, потенциала, напряжения) от времени, а также от условий поляризации (например, от частоты и амплитуды модуляции при поляризации переменным током). Размерные эффекты возникают в тех случаях, когда параметры системы соизмеримы с характеристическими величинами, определяющими тот или иной отклик.

Можно выделить несколько основных групп размерных эффектов, обусловленных либо соизмеримостью масштабов двух или более подсистем, либо «собственными» размерно-зависимыми свойствами отдельных подсистем. Каждая из таких групп заслуживает специального рассмотрения (см., например,^{4–30}). В настоящем же обзоре дана общая характеристика и систематизация размерных эффектов в электрохимических системах, рассмотрены перспективы их использования для интенсификации электродных процессов, а также для технологических (в том числе нанотехнологических) приложений. Приведенная библиография не является исчерпывающей (иначе она стала бы чрезвычайно большой) и содержит, наряду с обзорными, лишь репрезентативные оригинальные работы последних лет.

[†] Это название связано с представлениями о металлической и ионной обкладках гипотетического конденсатора, которым моделировали межфазную границу.

Изучение размерных зависимостей термодинамических свойств электрохимических систем, относящихся к равновесиям с участием двумерных адсорбционных слоев и наноразмерных кристаллов, представляет собой междисциплинарную область исследований, граничную с коллоидной химией, химией поверхности и физикохимией твердого тела. Интеграционные тенденции все более заметны и в исследованиях других размерных эффектов в электрохимии, объединяемых формирующимся самостоятельным научным направлением — наноэлектрохимией. В развитии этой новой дисциплины, наряду с собственно электрохимическими методами, важнейшую роль играют зондовые методы локального исследования поверхности,^{14, 16, 17, 20, 21, 31–34} дифракционные,³⁵ а также оптические^{36, 37} и малоугловые рентгеновские³⁸ (в том числе *in situ*³⁹) методики.

Наноэлектрохимия первоначально складывалась главным образом на основе изучения классических размерных эффектов (например, зависимости поверхности проводимости от толщины пленок⁸), но в последнее десятилетие она все более активно вторгается в исследования квантовых размерно-зависимых явлений. Стимулирующее влияние на развитие наноэлектрохимии оказывает прогресс электронной техники, элементная база которой постоянно расширяется, в том числе благодаря внедрению микро- и наноэлектрохимических технологий. «Обратная связь» заключается в том, что расширение области масштабов электрохимических систем до нанодиапазона существенно усиливает методическую базу электрохимии и резко увеличивает возможности экспериментаторов.

Возможности экспериментального исследования микро- и наноэлектрохимических систем в значительной степени определяются техникой измерения малых токов и зарядов. Поскольку характерные времена отработки обычно составляют сотни микросекунд, даже при выходе в фемтоамперный диапазон нижний предел измеряемого заряда оказывается равным 10^{-16} – 10^{-15} Кл. Это примерно на три порядка выше, чем затраты заряда на электрохимические превращения единичных ионов или молекул. Уникальные измерения с наносекундным разрешением пока возможны лишь при значительном ограничении нижнего предела регистрируемого тока. Принципиальным препятствием для снижения указанного предела является соизмеримость характерных поляризационных емкостей микро- и наноэлектрохимических систем с собственными емкостями измерительных цепей.

II. Размерные эффекты в диффузионной кинетике. Микроэлектроды и микроячейки

Наиболее «крупномасштабные» среди размерно-зависимых свойств электрохимических систем — свойства, проявляющиеся в условиях диффузионных ограничений скоростей электродных процессов. Такие свойства подробно исследованы для систем, в которых размеры электродов или слоев раствора электролита сравнимы с толщинами диффузионных слоев (микрометровый диапазон, который может быть расширен в сторону больших размеров, благодаря, например, гравитационным эффектам). Поэтому при выделении в отдельный класс электрохимических систем микроэлектродов и микроячеек определение соответствующих верхних границ размеров (объемов) не всегда однозначно, так как оно зависит от конфигурации и условий конвекции.

Для большинства микроэлектродов такая граница составляет ~ 10 мкм. Для дисковых, сферических, полусферических, конических, а также для микрокапельных жидких электродов получены точные соотношения для зависимостей предельного диффузионного тока I_d от характерного размера r .^{40–42} Аналогичные границы размеров для микроячеек определяются условием перекрывания диффузионных слоев

двух электродов, через которые протекает ток.⁴³ Соответствующие количественные соотношения очень сложны, поэтому приложения микроячеек в большей степени связаны с *in situ* спектроскопией поверхности (так называемые тонкослойные ячейки для минимизации поглощения в объеме раствора), а также с микротехнологиями. При этом в объеме ячейки фактически отсутствуют области с постоянной концентрацией реагента и возникают различные нестационарные размерно-зависимые распределения компонентов раствора.

Важнейшее фундаментальное приложение микроэлектродов связано с определением кинетических параметров электродных процессов и ограничено соотношением соответствующих констант скорости и предельных токов подвода реагентов.

В качестве примера рассмотрим плотность предельного диффузионного тока i_d , отвечающую скорости электродного процесса в условиях медленного подвода реагента. Для электродов обычного (макроскопического) размера r , существенно превышающего толщину диффузионного слоя, i_d не зависит от конфигурации электрода и определяется только коэффициентом диффузии реагента D и его концентрацией c . Соответственно для электрода с площадью геометрической поверхности S диффузионный ток

$$I_d = i_d S = \text{const} \cdot c D^m r^2, \quad (1)$$

где показатель степени $m < 1$.

Значения константы и m определяются параметрами, характеризующими условия конвекции (скоростью вращения твердого электрода, скоростью вытекания жидкого металла из капилляра и т.п.), а также формой электрода и описываются строгими соотношениями, полученными в рамках модели планарной диффузии. Поскольку i_d и скорость стадии переноса электрона пропорциональны c , преодолеть диффузионные ограничения и определить константу скорости переноса электрона на электродах обычного размера для быстрых процессов трудно.

При соизмеримости толщины диффузионного слоя и линейного размера электрода модель планарной диффузии не применима, так как в этом случае значительную роль играют краевые эффекты. Например, для дискового микроэлектрода

$$i_d = \text{const}' \cdot c \sqrt{Dr}^{-1}. \quad (2)$$

Соответственно i_d оказывается пропорциональным r , а не r^2 , что влияет на зависимость омического скачка потенциала $I_d R$ от r (R — сопротивление слоя раствора между рабочим электродом и точкой измерения потенциала электродом сравнения). Основные тенденции изменения размерных зависимостей важнейших характеристик электрохимических систем представлены на рис. 1.

При быстром подводе реагента скорость электродного процесса независимо от размера электрода пропорциональна площади поверхности (если не проявляются размерные эффекты иного порядка, см. разделы IV и V). Поэтому при уменьшении r оказывается возможным преодоление диффузионных ограничений для все более быстрых реакций. На микроэлектродах удается количественно определять константы скорости порядка сантиметров в секунду, тогда как при использовании обычных вращающихся и струйных электродов верхний предел не превышает $10^{-2} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$.

Для определения констант скорости быстрых реакций широко используют также ансамбли микроэлектродов, в том числе проточные канальные системы с наборами микрополосных электродов.⁴⁴ Первым примером наборного электрода, в котором благодаря оптимальному гидродинамическому режиму удалось исследовать кинетику отдельных стадий электродных процессов, можно считать вращающийся дисковый электрод с кольцом.⁴⁵ Для электрохимических

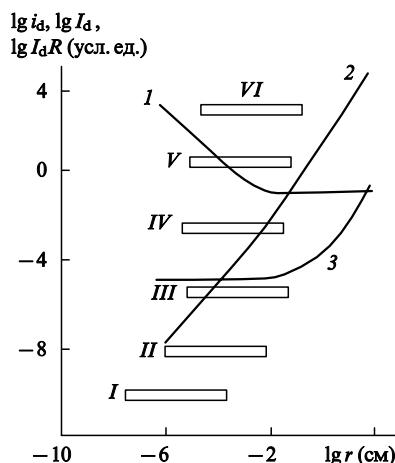


Рис. 1. Размерные зависимости электрохимических откликов (1–3) и типичные масштабы различных нанотехнологических процессов (I–VI).

1 — i_d , 2 — I_d , 3 — $I_d R$; I — наноструктурирование с помощью туннельного микроскопа, II — электронно-лучевые технологии, III — ионно-лучевые технологии, IV — голографическая литография, V — рентгеновская литография, VI — фотолитография. Построено по материалам работ^{19, 24}.

откликов наборных электродов характерны особые типы размерных зависимостей, определяемых взаимным расположением фрагментов (например, расстоянием между ними).

Микроэлектроды широко применяют в электроанализе,^{46, 47} особенно для решения задач экологии и биологии (например, для электрохимических измерений *in vivo* при мониторинге состава биологических сред, процессов распространения лекарственных препаратов и ядов, накопления глюкозы и т.п.). Эти приложения стимулировали дальнейшую миниатюризацию электрода, в результате которой появился большой класс так называемых ультрамикроэлектродов с площадью поверхности менее 1 $\mu\text{м}^2$ (см.^{48, 49}).

Современные методы изоляции поверхности металлических проволок и других изделий обеспечивают характерные размеры электродов $\sim 10 \text{ нм}$ (такие электроды иногда называют нанодами). Особую трудность представляет стандартизация геометрии (формы) нанодов. Эта задача может быть решена, если в качестве электрода использовать наноразмерные материалы с известной структурой, например углеродные нанотрубки.⁵⁰

Термин «наноэлектроды» иногда используют и в ином контексте, рассматривая явления в растворах монодисперсных коллоидных металлов. Например, в работе⁵¹ при стабилизации частиц коллоидного золота в дихлорэтане ферроценодержащими органическими молекулами регистрировали отклики редокс-превращений последних при контакте единичных частиц (наноэлектродов) с поляризующим макроэлектродом. В данном случае прослеживается аналогия с хорошо известными супензионными электродами, в которых макроэлектрод выполняет только роль токоотвода.⁵²

Новым импульсом развития технологии микроэлектродов и их приложений стало появление в конце 1980-х годов принципиально нового метода локального исследования поверхности процессов и явлений — сканирующей электрохимической микроскопии (SECM), предложенной Бардом с соавт.¹⁵ Метод основан на установлении зависимости тока зондового микроэлектрода от расстояния h между ним и исследуемой поверхностью электрода произвольного размера в растворах, содержащих редокс-систему с высокой константой скорости переноса электрона и известными коэф-

фициентами диффузии редокс-форм. В зависимости от соотношения потенциалов зонда и исследуемой поверхности при перекрывании двух диффузионных слоев (а оно происходит, если h соизмеримо или меньше r) возможны как ускорение, так и торможение процессов на обоих электродах. Соответствующие соотношения для нестационарных и стационарных токов в конфигурации SECM были получены в виде двумерных интегральных уравнений (см., например,²⁶) для систем с разнообразными геометриями зонда и исследуемой поверхности и для случаев протекания как гетерогенных, так и гомогенных процессов.

Поскольку граница диффузионного слоя в той или иной мере повторяет рельеф поверхности, метод SECM позволяет визуализировать последний с субмикронным разрешением. Сканирующая тунNELьная микроскопия (STM) на воздухе может рассматриваться как разновидность SECM, так как на исследуемой поверхности всегда образуется ультратонкая пленка сконденсированной влаги, играющая роль жидкого электролита.⁵³ Достигаемое разрешение в значительной степени зависит от радиуса кривизны острия зонда (даже при некоторой неопределенности его общей геометрии). Более того, размер зонда решающим образом влияет на искажения изображений фрагментов поверхности, собственные радиусы кривизны которых малы. Соответствующие размерные эффекты удается моделировать численно,⁵⁴ и имеется перспектива использования развитых моделей для различных конволюционных процедур (например, восстановление истинных изображений исследуемой поверхности и определение геометрии зонда по искажениям изображения эталонной поверхности). В ходе развития метода STM были предложены специальные методики подготовки хорошо охарактеризованных острий, общие для всех зондовых методов, включая SECM.^{55, 56}

Разрешение метода SECM повышается, если на неоднородной поверхности имеются участки различной природы, на которых локальные скорости процесса отличаются. Реализованы разнообразные специализированные версии SECM, например для исследования ферментативных процессов,⁵⁷ комбинированные методики (SECM – зондовая микроскопия⁴³), а также родственные методики исследования границ несмешивающихся жидкостей.

Уникальным результатом, полученным в конфигурации SECM, является регистрация откликов электрохимического превращения единичной молекулы.^{58–60} Это оказалось возможным благодаря накоплению сигнала при многократных последовательных обратимых превращениях реагента и продукта в ограниченном объеме раствора между углубленным зондовым ультрамикроэлектродом ($r \approx 10$ нм) и поверхностью подложки (рис. 2). Дальнейшее развитие этого

направления связано именно с локализацией малых порций растворов в микро- и наноячейках, объем которых в настоящее время удается довести до 10 нл, а также с реализацией опытов в системах с двумя ультрамикроэлектродами, расположеннымными вдоль одной оси на малом расстоянии друг от друга.⁶¹

Некоторые фундаментальные проблемы микроэлектрохимии, сформулированные лишь в последние годы,^{24, 26, 48} пока не решены. Они относятся к анализу распределения потенциала в условиях перекрывания диффузионных и диффузных слоев (в том числе диффузных слоев двух близко расположенных электродов), что реализуется, например, при работе электрохимических тунNELьных микроскопов (*in situ* STM). В этих условиях наблюдаются некоторые аномалии, не нашедшие пока однозначного объяснения.⁶² Например, происходит катодное осаждение фазы металла при потенциалах электрода, формально отвечающих термодинамическому запрету на такой процесс. Нельзя, таким образом, исключить нарушения эквипотенциальности поверхности вблизи тунNELьного зазора. Еще более вероятно, что в данном случае не обеспечивается корректное измерение скачка потенциала между рабочим электродом и электродом сравнения.

III. Двойной электрический слой как наноразмерная структура

Электрохимическая межфазная граница, как отмечено выше, характеризуется достаточно сложным пространственным распределением компонентов, обусловленным хемосорбционными и электростатическими факторами.^{23, 63, 64}

Важнейшей характеристикой ДЭС, связанной непосредственно с физическими свойствами электрода (такими, например, как работа выхода электрона), является потенциал нулевого заряда.⁶³ Его значение зависит как от природы материала электрода, так и от кристаллографической ориентации поверхности. Для тонкопленочных (особенно полупроводниковых) электродов можно реализовать толщины, на которых проявляется размерная зависимость работы выхода;⁶⁵ соответственно с изменением толщины пленки меняется и зависимость заряда электрода от потенциала.⁷

Модели строения ДЭС оперируют с пространственным распределением потенциала в плотной и диффузной частях. Для электродов с выраженной неоднородностью структуры и состава может иметь место некоторое распределение потенциала в ДЭС не только по нормали к поверхности, но и вдоль нее, причем как в плотной, так и в диффузной части. Подробно развиты феноменологические модели для размерно-зависимых параметров ДЭС на поликристаллических поверхностях, состоящих из участков граней с разными значениями потенциалов нулевого заряда.⁶⁶ При малом размере неоднородности можно в хорошем приближении описать ДЭС моделью с однородным диффузным слоем. При увеличении размера неоднородности между соседними участками различных по строению диффузных слоев возникают переходные области. Зондовые методы позволяют исследовать неоднородности распределения потенциала вблизи поверхности электрода и количественно охарактеризовать взаимодействие диффузных слоев электрода и зонда,⁶² что можно рассматривать как развитие подходов, основанных на взаимодействии скрещенных нитевидных электродов.⁶³

В общем случае ДЭС является многокомпонентной системой, в которой не только концентрации, но и состояния частиц могут отличаться от концентраций и состояния частиц в объеме. Примером служит адсорбция ионов с переносом заряда,⁶⁷ в результате которой латеральные кулоновские взаимодействия резко ослабляются и заполнения

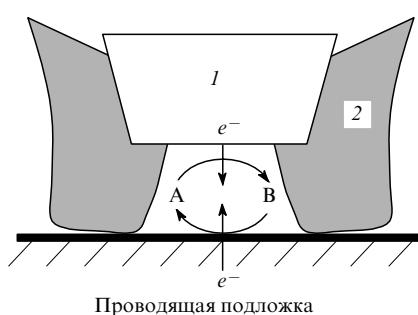


Рис. 2. Схема микроячейки для регистрации электрохимических превращений единичной молекулы.¹⁵

1 — ультрамикроэлектрод, 2 — изоляция, А и В — соответственно окисленная и восстановленная формы реагента.

поверхности могут достигать монослойных. Явление образования субмонослоев адатомов, стабилизированных за счет взаимодействия с подложкой, получило название *underpotential deposition* (UPD), поскольку оно обеспечивает осаждение до достижения равновесного потенциала для данной редокс-системы (например, осаждение адатомов M при потенциалах положительнее равновесного потенциала системы M/M^{n+}). Об отличии свойств монослоев адатомов и металлических фаз свидетельствуют также значения скоростей их образования и растворения. По-видимому, лишь начиная с осаждения третьего-четвертого монослоев можно говорить о приближении свойств слоя к свойствам фазы.

Молекулы органических адсорбатов, как и адатомы, образуют структурно-неоднородные адсорбционные слои. При сильных латеральных взаимодействиях на поверхности подложки возникают разнообразные домены, структуры которых зависят от ее геометрии и заряда, а также от присутствия других адсорбатов. Одним из ярких проявлений латеральных взаимодействий является двумерная конденсация,⁶⁸ типичная для производных адамантана, камфоры, а также для некоторых аминокислот. В случае адсорбции с неполным переносом (или без переноса) заряда формирование плотно упакованных монослоев может происходить благодаря соадсорбции анионов и катионов. Например, адсорбция высокозарядных поликометаллатных анионов сопровождается образованием так называемых солеподобных слоев.^{69–71}

Для многих адсорбатов надежно установлены преимущественная адсорбция на дефектных участках поверхности и специфика адсорбционного поведения по отношению к участкам поверхности с разной координацией.^{72,73} В качестве примера на рис. 3 приведены данные по адсорбции CO на высокониндексных гранях монокристалла платины. Размерный эффект проявляется в росте степени заполнения поверхности частицами CO при увеличении плотности ступеней (т.е. при уменьшении размеров террас). Для хорошо охарактеризованных систем удалось проанализировать вклады террас и ступеней в процессы обратимой адсорбции в рамках общего термодинамического подхода и установить, в частности, влияние кристаллографии поверхности на наблюдаемую величину потенциала нулевого полного заряда.⁷² Можно также предположить, что работа выхода электрона в разных точках поверхности не одинакова, и, по-видимому, имеет смысл использовать такое понятие, как локальная работа выхода (и, соответственно, локальный потенциал нулевого свободного заряда⁷⁴). Аргументом в пользу такого предпо-

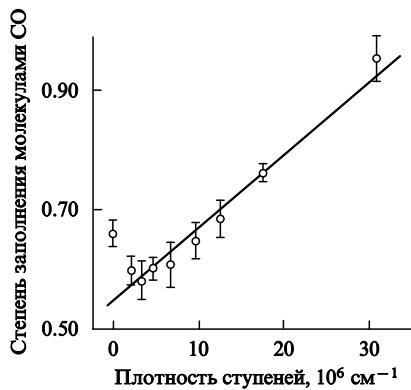


Рис. 3. Зависимость степени заполнения поверхности адсорбированными частицами CO, определенная по данным кулонометрии в растворе 100 мМ HClO_4 , от плотности атомных ступеней на поверхностях граней монокристалла $\text{Pt}[\eta(111) \times (111)]$.⁷²

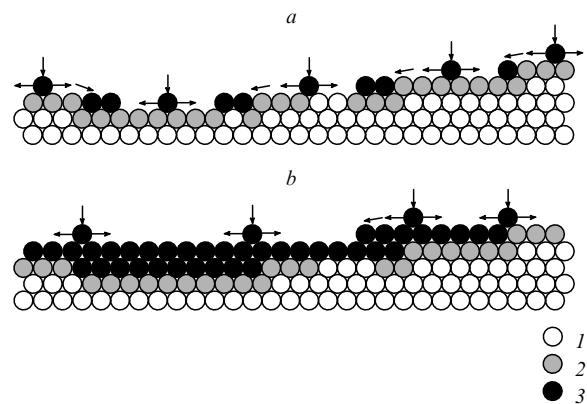


Рис. 4. Схема механизма осаждения серебра на поверхность Au(100).⁷⁵
a — начальные стадии, *b* — формирование многослойного осадка.
1 — атомы золота, 2 — адатомы серебра в равновесных состояниях, 3 — подвижные адатомы (со стрелками) и встроенные в решетку атомы серебра.

ложения можно считать отличия в адсорбционной способности поверхностей граней и ступеней.

Следует отметить, что на динамические характеристики процессов адсорбции наряду с равновесными свойствами адслоеv сильно влияют характерные размеры участков заданной конфигурации. Например, на основании данных STM с высоким разрешением по времени установлено, что при образовании второго слоя адатомов серебра на золотом электроде поверхностная диффузия на террасах является более быстрой, чем вблизи ступеней.⁷⁵ Поэтому вблизи ступеней происходит стабилизация адатомов, которая способствует сглаживанию рельефа на ранних стадиях осаждения (рис. 4). Динамика фрагментов слоев адатомов может быть прослежена в STM-экспериментах с высоким разрешением по времени.²⁴

Интересные наноразмерные структуры с барьерными свойствами образуются при адсорбции концевых тиольных групп, склонных к химическому (практически необратимому) взаимодействию с атомами металла.^{76–78} Например,



Изменяя длину алкильной цепи, можно с высокой точностью обеспечивать постоянную вдоль поверхности толщину прослойки с достаточно плотной упаковкой параллельно расположенных молекул (площадь, занятая одним тиольным центром, составляет $\sim 20 \text{ \AA}^2$). Емкости электродов, модифицированных алкантиолами, не превышают нескольких микрофарад на квадратный сантиметр и снижаются с увеличением длины алкильной цепи.⁷⁹ Это свидетельствует о практически полном вытеснении растворителя из плотной части ДЭС и формировании на межфазной границе однородной диэлектрической прослойки. Установлено, что алкильные цепочки расположены не по нормали к поверхности, а наклонены по отношению к ней под значительным (до 40°) углом. Особенности образования и свойства тиольных слоев чрезвычайно чувствительны к поверхностным дефектам,⁷⁷ что создает уникальную возможность для диагностики последних, например, по различным проявлениям барьерных свойств тиольных слоев в процессах транспорта заряда. Эти системы можно использовать и для исследования дискретного заряжения двойных слоев на малых частицах, функционирующих как наноэлектроды.⁸⁰

Существенный прогресс в изучении наноразмерных структур наметился при появлении возможности визуализации адсорбатов *in situ* зондовыми методами.^{17,76,81,82} Спе-

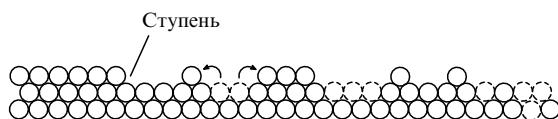


Рис. 5. Схема образования островков на поверхности Pt(111), индуцированного циклированием потенциала в области, включающей адсорбцию кислорода.⁸⁴

циально следует отметить возможности этих методов для исследования явлений, индуцированных адсорбцией, таких как возникновение поверхностных напряжений и реконструкция поверхности.^{83, 84} Последняя, например, по данным для граней монокристаллов платины и золота, может быть уже смоделирована на атомном уровне (рис. 5).

Однако проблема интерпретации данных STM из-за перекрытия и взаимного влияния двойных электрических слоев зондового электрода и сканируемой поверхности остается достаточно сложной.⁶²

Исследования строения ДЭС на атомном уровне имеют важное значение для количественного описания взаимодействия реагентов и продуктов с заряженной границей, т.е. при решении задач электрохимической кинетики. Они также могут пролить свет на микроскопическую природу эффектов дискретности при специфической адсорбции ионов, влияния гидрофильности металла на емкость плотного слоя и других интересных эффектов, до сих пор рассматривавшихся в рамках феноменологических подходов. Обзор современных подходов к физическому моделированию заряженных межфазных границ приведен в работе²³.

IV. Размерные эффекты в электрокатализе

Размерно-зависимые электрохимические явления имеют место в хемосорбционных и электрокатализических процессах, происходящих на высокодисперсных, низкоразмерных (например, ультратонких) и поверхностно-неоднородных электродах. В таких процессах становятся существенными характерные размеры неоднородностей, соизмеримые с толщинами или латеральными периодами адсорбционных слоев (нанометровый диапазон).

Многие активные электрокатализаторы представляют собой так называемые наноструктурированные материалы, характеризующиеся периодической неоднородностью не только на поверхности, но и в объеме.^{22, 85} Наноструктуры лишь в редких случаях равновесны, значительно чаще они метастабильны, но являются долгоживущими.

Наноразмерные материалы вошли в практику электрохимических исследований значительно раньше, чем стали доступны методы их структурной, морфологической и электронной характеристики. В первую очередь, это были электроды с сильно развитой поверхностью (отношение истинной поверхности S_{real} к геометрической S до 1000 и более), состоящие из нанокристаллов металлов платиновой группы.^{4, 6, 7} Экспериментально определяемые для них скорости электрокатализических процессов, заполнения адсорбатами и поляризационные емкости сопоставляли не с непосредственными характеристиками малых частиц и их ансамблей, а с величинами S_{real} .^{86, 87} Именно зависимость удельной (в расчете на S_{real}) активности от способа приготовления катализатора и была предметом наиболее многочисленных исследований, направленных на интенсификацию практически важных процессов, в основном реализующихся в топливных элементах.

Под влиянием представлений о родственных структурных (размерных) эффектах в гетерогенном катализе⁸⁸ применительно к дисперсным электродам также развивались

некоторые упрощенные представления, основанные на анализе «электронных» и «координационных» факторов. Примером последнего направления является митоэдрический подход,⁸⁹ получивший дальнейшее развитие в 1980–1990-е годы. В этот период стали доступны хорошо охарактеризованные электродные материалы одинакового состава, но с существенно разной поверхностной координацией: грани монокристаллов и поликристаллические материалы с выраженной преимущественной кристаллографической ориентацией.¹⁰ Предпринимались многочисленные попытки (см., например,^{4, 12}) описать активность малых металлических частиц в рамках аддитивного рассмотрения вкладов базисных граней. Обычно соотношение поверхностей граней рассчитывали для идеальных равновесных кристаллов (в нанометровом диапазоне оно сильно зависит от размера кристаллов).

Практически ни для одного из активно исследуемых процессов окисления органических веществ и водорода, а также восстановления кислорода до сих пор не удалось обосновать решающую роль кристаллографической ориентации поверхности в электрокатализе дисперсными материалами, несмотря на обнаружение ряда корреляций активность–поверхностная координация. Основной причиной различий экспериментальных и модельных зависимостей, безусловно, является неравновесность малых частиц реальных катализаторов. Существенно также, что размер частиц, использовавшийся в расчетах, не всегда определялся прямыми методами.

С помощью метода электронной микроскопии высокого разрешения^{90–92} удалось уточнить реальную геометрию наноразмерных частиц для ряда материалов. Однако этот метод ограниченно применим для анализа многослойных осадков и дисперсных подложек. Надежные результаты получены в основном для гладких углеродных подложек с малыми степенями заполнения катализатором. Отметим, что в этих системах поведение малых частиц существенно осложнено взаимодействиями с подложкой,^{6, 7} для описания которых пока нет адекватных моделей. Корреляции активность–размер частиц для разных электрокатализических процессов проанализированы в работах^{92–98}. Однако рассмотренные корреляции относятся к довольно узким интервалам изменения размеров частиц, причем технологические приемы получения катализаторов с разными размерами частиц не гарантируют постоянства ряда важных структурных характеристик. Имеются примеры как увеличения, так и снижения удельной активности с ростом размера частиц, причем не только в нанометровом, но и в субмикронном диапазоне, для которого трудно ожидать равновесных «координационных» (и тем более «электронных») размерных эффектов.

В настоящее время реализованы исследования различных дисперсных материалов на основе платины и палладия с нанометровым разрешением методом STM.^{99–101} Сравнительный анализ данных об истинной поверхности, пористости¹⁰² и характерных размерах фрагментов поверхности (определенных независимо разными методами) позволяет с относительно высокой достоверностью судить о реальной структуре наноразмерных электрокатализаторов: она включает сростки (глобулы), состоящие из частиц квазисферической формы. Для электроосажденных дисперсных катализаторов установлены достаточно широкие распределения частиц и глобул по размерам. Этот результат требует пересмотра большого числа корреляций свойство–размер, если последний был рассчитан из S_{real} : найденный таким образом размер частицы заведомо превышает размер, отвечающий максимуму распределения. При высокой степени экранирования (или срастания) частиц в глобулах указанные различия могут достигать порядка величины, как это имеет место для некоторых материалов из электролитически осажденного палладия.¹⁰¹

Вопрос о строении различных пограничных областей в наноразмерных электрокатализаторах, в первую очередь межзеренных границ в сростках кристаллов металлов, остается дискуссионным и крайне сложным для экспериментального исследования. Нельзя исключить, что именно эти высокодефектные области, как и в случае других наноструктурированных материалов,^{22,85} играют значительную роль в адсорбционных и электрокатализических явлениях. Феноменологический анализ,^{103,104} основанный на предположении о дефектности поверхности таких электрокатализаторов, позволяет в ряде случаев найти самосогласованный набор различных экспериментальных данных, хотя и не проливает свет на природу дефектных участков поверхности.

Еще один аспект размерных электрокатализических эффектов проявляется в масштабах молекулярных размеров и связан со строением хемосорбционных слоев. Подавляющее большинство электрокатализических процессов характеризуется механизмами с участием прочно связанных адсорбатов, при этом большую роль играют факторы соадсорбции и конкурентной адсорбции.⁹

Достаточно универсальный тип размерных эффектов в реакционных слоях реализуется в рамках механизма так называемого бифункционального катализа.⁹ Этот механизм реализуется на двух- или многокомпонентной поверхности, если медленной стадией процесса является химическое взаимодействие двух различных адсорбатов. Примерами таких процессов могут служить электрокатализическое гидрирование органических соединений с участием адатомов водорода или их окисление с участием адсорбированного гидроксил-радикала. Активность катализатора оказывается наиболее высокой при наличии на его поверхности одновременно двух компонентов, склонных к селективной хемосорбции частиц, участвующих в медленной стадии. При этом большую роль играет как взаимное расположение компонентов, так и соотношение их поверхностных концентраций. В частности, существует оптимальный (зависящий от строения реагентов) размер участков поверхности того или иного состава, при котором обеспечивается наибольшее число реакционных мест. Такой участок всегда соизмерим с частицей адсорбата. Типичными бифункциональными катализаторами являются гомогенные сплавы без выраженной сегрегации и субмикронные слои адатомов. На рис. 6 представлены зависимости скорости электрокатализического окисления этиленгликоля на платине при различных степенях заполнения ее поверхности адатомами олова от потенциала электрода.¹⁰⁵ Адатомы являются центрами адсорбции активных форм кислорода.

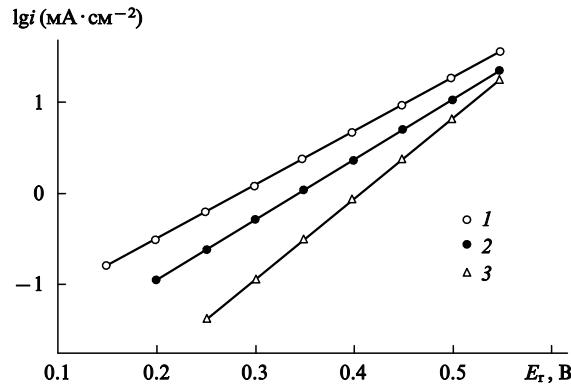


Рис. 6. Стационарные поляризационные кривые окисления этиленгликоля (0.5 M, в присутствии 1 M NaOH) на платинированной платине, модифицированной адатомами олова.¹⁰⁵ Степень заполнения поверхности адатомами: 1 — 0, 2 — 0.76, 3 — 0.48; E_r — потенциал по обратимому водородному электроду.

Максимальная активность таких частиц достигается при средних степенях заполнения поверхности адатомами олова.

Если медленной стадией процесса является рекомбинация атомов, то оптимизация электрокатализатора, наоборот, требует увеличения числа соседних адсорбционно-активных центров одинаковой природы. Наглядной моделью для исследования зависимости скорости процесса от геометрии и размеров реакционных мест для этого механизма может служить процесс выделения водорода на металлах платиновой группы, модифицированных различными адатомами. В зависимости от размера адатомы занимают одну, две или три соседние позиции, на которых мог бы адсорбироваться водород. В реальных системах не всегда удается обеспечить равномерное расположение модифицирующей добавки на поверхности, поэтому наблюдаемые эффекты торможения рекомбинации оказываются меньше чем ожидаемые. Этую ситуацию можно использовать для решения обратной задачи — исследования геометрии островковых структур.

Еще один типичный механизм электрокатализа (в первую очередь, для процессов с участием органических частиц на металлах платиновой группы) реализуется при параллельном протекании двух или более процессов хемосорбции реагента, один из которых приводит к формированию реакционно-неактивных прочносвязанных адсорбатов и блокировке части поверхности электрода. Для таких процессов с самонигибиением важным размерно-зависимым катализическим фактором является селективное торможение процесса адсорбции ингибитора. Обычно в системах с органическими реагентами блокирующий адсорбат занимает на поверхности несколько соседних мест, поэтому его образование препятствует модифицирование поверхности постоянными адатомами (так называемый «эффект третьего тела»⁹). На рис. 7 в качестве примера приведены данные по ускорению процесса окисления муравьиной кислоты на платине, модифицированной адатомами таллия, блокирующими, по оценкам, три соседних адсорбционных центра. Эффект «третьего тела» проявляется только на восходящей

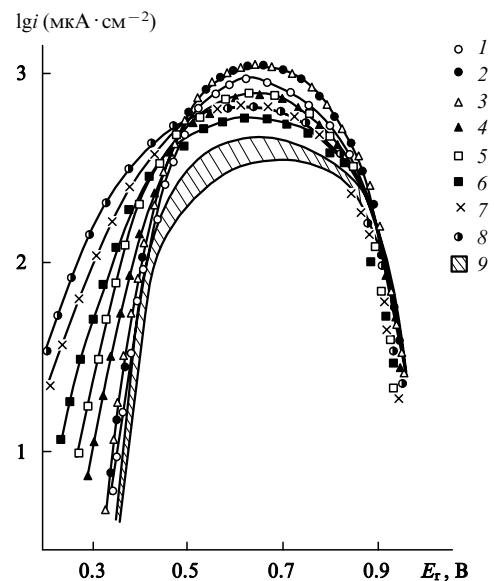


Рис. 7. Стационарные поляризационные кривые окисления муравьиной кислоты (1 M, в присутствии 0.5 M H₂SO₄) на платинированной платине, модифицированной адатомами таллия.¹⁰⁶ Концентрация добавки Tl⁺, мМ: 1 — 0.01, 2 — 0.033, 3 — 0.1, 4 — 0.33, 5 — 0.48, 6 — 0.96, 7 — 1.9, 8 — 4.8, 9 — 0. В области максимума происходят флюктуации тока, амплитуда которых соответствует заштрихованной области.

ветви кривой в области потенциалов ингибирования прочно-связанными частицами типа CO.

Блокирующие адсорбаты такого или близкого состава формируются как при деструктивной адсорбции многих органических молекул, так и непосредственно при адсорбции молекул CO. Поэтому проблема создания систем с выраженным эффектом «третьего тела» имеет первоочередное значение для решения важной прикладной задачи — создания CO-толерантных катализаторов.

К размерным, в принципе, можно отнести также макрокинетические эффекты в системах с пористыми катализаторами. Такие эффекты подробно рассмотрены в работе¹⁰⁷.

V. Размерные эффекты в элементарном акте переноса заряда

Размерные эффекты субнанометровых масштабов в настоящее время активно исследуют путем теоретического описания на молекулярном уровне электрохимических межфазных границ и протекающих на них процессов переноса заряженных частиц (см., например,^{108–112}). При таком рассмотрении существенное значение имеют размеры молекулярных подсистем (частиц реагентов и продуктов, участвующих в процессах переноса заряда, молекул растворителя, адсорбированных на электродах) и характерные масштабы распределения электронной плотности. Исследование явлений переноса заряда невозможно без квантово-механических подходов, что, в свою очередь, требует перехода от пространственно-временным масштабам.

Вероятность переноса электрона в системе электрод–реагент определяется рядом факторов, зависящих от характерных размеров реакционного слоя.¹⁰⁸ Наиболее «крупномасштабным» фактором является расстояние максимального приближения реагента к поверхности z_{lim} , которое определяется стерическими ограничениями, а также хемосорбционными и электростатическими взаимодействиями.

Обычно для ионных и молекулярных реагентов такие расстояния не превышают нескольких десятых долей нанометра. Если $z_{\text{lim}} > 1$ нм, говорят о «дальнем» переносе электрона. Границочное значение z_{lim} условно и определяется

существенным ослаблением электронного перекрывания электрод–реагент, обычно экспоненциально зависящим от расстояния z между ними. Эту зависимость с использованием трансмиссионного коэффициента K можно представить следующим образом:¹⁰⁸

$$K = \text{const}'' \cdot \exp\left(-\frac{b}{z}\right), \quad (3)$$

где параметр b зависит от степени электронной делокализации и имеет порядок сотых долей нанометра. Обычно решающее значение имеет делокализация электронов реагента, в частности, наибольшие значения b (< 0.1 нм) известны для комплексов переходных металлов, в которых перенос заряда осуществляется на орбитали смешанной природы.

В принципе, вклад в наблюдаемую скорость процесса переноса дают частицы реагента, находящиеся на любых расстояниях от поверхности, но преобладает вклад частиц в тонком приповерхностном слое, ограниченном z_{lim} . Часто вместо параметра b используют величину того же порядка δz , так называемую толщину реакционного слоя, например, в соотношении для плотности тока (скорости процесса)

$$i = \text{const}''' \cdot z_{\text{lim}} \delta z \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (4)$$

где E_a — энергия активации, R — универсальная газовая постоянная, T — температура. Для расчета δz при моделировании переноса электрона проводят интегрирование соотношения (4) в пределах от z_{lim} до бесконечности.

«Дальний» перенос реализуется в системах с барьерными слоями на поверхности электрода,^{79, 113, 114} наиболее подробно он исследован на примере тиольных систем. В частности, установлены однозначные зависимости скорости переноса от толщины барьерного слоя. Широко используют тиольные слои с концевыми редокс-активными заместителями, которые обеспечивают жесткую локализацию реагента.¹¹⁵ Интересным развитием этого подхода является введение в тиольную молекулу двух редокс-центров с переменным расстоянием между ними (рис. 8).

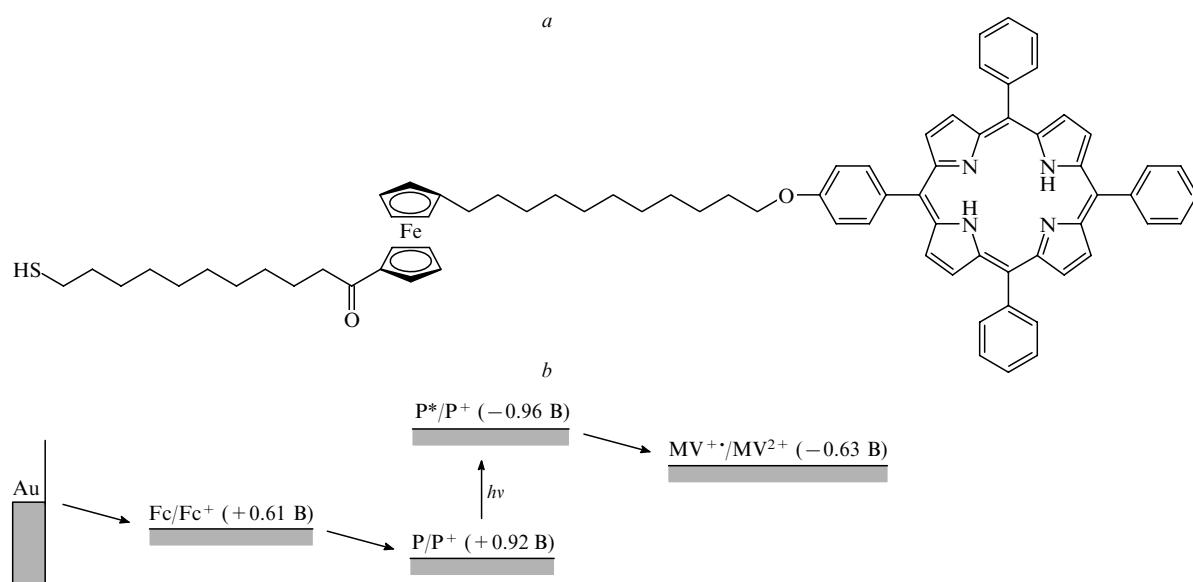


Рис. 8. Схема модельной системы с двумя фиксированными редокс-центрами — ферроценевым (Fc/Fc^+) и порфириевым (P/P^+) (a) и последовательность стадий переноса заряда на разные редокс-центры (b).¹¹⁶ Самоорганизованный слой замещенных тиолов иммобилизован на поверхности освещаемого золотого электрода, находящегося в растворе метилвиологена (редокс-пара $\text{MV}^+/\text{MV}^{2+}$); в скобках указаны равновесные потенциалы соответствующих систем.

«Дальний» перенос реализуется также при значительных собственных размерах частиц реагента и выраженной локализации переноса (металлопротеины,¹¹² полиядерные комплексы⁷¹). Следует отметить, что характерные расстояния выхода «электронного хвоста» (и, соответственно, электронное перекрывание) зависят от заряда электрода, однако теоретический анализ таких зависимостей возможен пока лишь в рамках упрощенных моделей.¹⁰⁹

Величина z_{\lim} влияет не только на перекрывание, определяющее предэкспоненциальный множитель в уравнении для константы скорости электродной реакции, но и на различные составляющие E_a : работы приближения реагентов и удаления продуктов (если соответствующие частицы заряжены, кулоновские взаимодействия ослабевают с расстоянием из-за непостоянства потенциала при удалении от межфазной границы), а также энергию реорганизации растворителя. Эта проблема детально рассмотрена на теоретическом уровне в исследованиях^{117, 118}.

Выраженные размерные эффекты удается наблюдать в фотоэлектрохимических процессах с участием изолированных от поверхности металла барьерными слоями полупроводниковых наночастиц. Размерные эффекты обусловлены смещением края поглощения при изменении диаметра частиц в интервале 10–20 нм.^{119, 120} При переходе от массивных к наноразмерным полупроводникам фотоэлектрохимические процессы существенно ускоряются. Это явление уже нашло практическое применение — в процессах фотоэлектролиза воды.¹²¹ Аналогичные «собственные» электронные размерные эффекты металлических частиц должны быть выражены слабее и могут проявляться при размерах частиц не более 5–7 нм; однако нет никаких принципиальных методических затруднений для их обнаружения в ближайшем будущем.

Прогнозирование кинетики процессов переноса электрона на основе учета всех размерно-зависимых факторов возможно только при построении адекватных ионно-молекулярных моделей реакционных слоев. Эта задача для ряда систем успешно решается с привлечением квантово-химических методов¹²² на основе квантово-механической теории элементарного акта процесса переноса заряда.¹²³ Наряду с классическими эффектами размера катиона, проявляющимися в процессах восстановления анионов на отрицательно заряженной поверхности,¹²⁴ следует специально упомянуть торможение переноса электрона при увеличении размера лиганда в рядах комплексов переходных металлов.¹²⁵ Для асимметричных реагентов следствием зависимостей такого рода являются разнообразные ориентационные эффекты в реакционных слоях.¹²⁶

Независимые (дополнительные) возможности экспериментального моделирования размерных эффектов квантовой природы обеспечивает проведение процессов переноса электрона в конфигурации STM при фиксированных туннельных напряжениях, регулирующих положение энергетических уровней переносимых электронов в металле.^{110, 127} Интересные аналогии STM- и электрохимических откликов прослеживаются для полиятомных реагентов с плотными наружными барьерными слоями, кластеров золота, в частности, стабилизованных алкантиолами.¹²⁸ В обоих случаях токовый отклик фиксирует проявления кулоновской блокады (до шести ступеней, разделенных интервалами потенциала ~0.3 В). Эта система, для которой удается проследить зависимость электрохимических откликов от размера кластера, рассматривается в литературе как «переходная»: при малом числе атомов в кластере фактически стираются различия между электрохимическим заряжением кластеров золота («nanoэлектроды») и электродным процессом с участием этого кластера как реагента в растворе.¹²⁹

VI. Размерные эффекты в процессах образования новой фазы в электрохимических системах

Сложная комбинация размерных эффектов разной природы реализуется в электрохимических процессах с образованием новой фазы, в частности, в процессах электрокристаллизации.²⁵

В процессах нуклеации на поверхностях электродов (как и в процессах зарождения новой фазы в гомогенных средах) ключевую роль играет пересыщение, которое определяется отклонением потенциала электрода от равновесного значения для данной редокс-системы (перенапряжением η). Компонент редокс-системы, образовавшийся в результате переноса n электронов, участвует в процессе нуклеации. Термодинамическое описание этого явления основано на анализе вероятностей образования и растворения зародышей новой фазы⁵ и приводит к следующим соотношениям для радиуса критического зародыша r_c (минимальный размер, для которого вероятность растворения образовавшегося зародыша не превосходит вероятность его дальнейшего роста):

$$r_c = \frac{\gamma A}{nF\eta} \quad \text{или} \quad r_c = \frac{2\sigma v}{nF\eta},$$

где γ — граничное натяжение двумерного зародыша, A — площадь, занимаемая одним молем вещества в моноатомном слое, F — число Фарадея, σ — поверхностное натяжение трехмерного зародыша, v — мольный объем. При оценках размера критического зародыша, если он очень мал, нельзя использовать значения σ , характерные для макроскопических образований, так как этот параметр в принципе является размерно- зависимым.

Чтобы анализ был корректным, необходимо также учитывать строение ионного ДЭС, участие хемосорбированных молекул растворителя и других компонентов раствора, а также адатомов. Все эти факторы влияют на поверхностную энергию зародыша и, следовательно, на его критический размер. Наряду с термодинамическими развиваются и нетермодинамические модели нуклеации на поверхности электродов.²⁵ Последние основаны на статистическом динамическом подходе или на квантово-химическом исследовании кластеров разного размера.

При описании стационарной и нестационарной кинетики процессов зарождения — роста частиц новой фазы на электродах отмеченные факторы также играют важную роль: во многих случаях под их воздействием меняется скорость процесса и даже природа лимитирующей стадии. Выражения для нестационарного тока нуклеации — роста единичного зародыша и ансамблей зародышей, относящиеся в основном к потенциостатическим условиям, подробно рассмотрены в многочисленных обзорах (см., например,^{5, 14, 130}). Изменяющийся во времени размер зародыша играет ключевую роль при выводе таких выражений; важными параметрами являются также число активных центров нуклеации, константа скорости нуклеации и величина, характеризующая кинетику лимитирующей стадии (коэффициент диффузии или константа скорости переноса электрона). При этом даже в простейших приближениях (например, образования сферических или полусферических зародышей на однородной плоскости) удается получить критерии для диагностики типа нуклеации: двумерный или трехмерный рост, диффузионный или кинетический контроль, соотношение скоростей нуклеации и роста. Для выявления типа нуклеации используют экспериментальные зависимости тока от времени (например,

степенные при малых временах) и анализируют формы максимума тока, отвечающего торможению роста при срастании соседних зародышей.

Используя соответствующие алгоритмы, по электрохимическим данным можно получить непрямую характеристику морфологии системы в любой момент осаждения (даже при размерах кристаллитов, сравнимых с атомными). Однако отличия свойств реальных и модельных систем обуславливают существенные отклонения рассчитанных величин от определенных экспериментально. Например, рассчитываемые концентрации активных центров часто оказываются на несколько порядков ниже, чем это следует по данным электронной микроскопии (прямая визуализация разросшихся кристаллитов).

Особый интерес представляют модельные системы, в которых активными центрами являются определенные участки поверхности, например дислокации, а скорость роста новой фазы ограничивается процессом, локализованным непосредственно на поверхности, — поверхностной диффузией.^{25, 130} При этом ключевым размерным фактором является расстояние между ступенями роста, в которые встраиваются медленно диффундирующие по поверхности атомы. Однако такие системы трудно реализовать, особенно с использованием реальных поликристаллических материалов, на которых активными центрами (наряду с точечными дефектами) становятся любые участки поверхности с малыми радиусами кривизны. Обмен атомами на ступенях роста фиксируется с помощью STM.²⁴

Решающее значение имеют методы независимого определения числа и размеров зародышей в разные моменты времени, особенно методы, не требующие извлечения электрородов из раствора. Этим требованиям удовлетворяет метод STM, реализуемый с атомным разрешением *in situ* в растворах электролитов.^{16, 17, 20, 73, 131–133} Однако до сих пор не удалось надежно исключить локальные изменения условий осаждения вблизи зонда, особенно для процессов нуклеации с диффузионным контролем. Имеются также сведения о неустойчивости наноразмерных кристаллитов в поле острия зонда в системах с невысокой адгезией (это, например, относится к важной группе модельных процессов осаждения металлов на базисную грань пирографита). Одним из конструктивных подходов к определению числа и размеров зародышей представляются опыты со сменой раствора осаждения на фоновый без размыкания цепи,⁷³ в которых подвод зонда к поверхности производится после завершения исследуемых этапов осаждения. Это, однако, резко снижает разрешение метода по времени.

Все большее значение приобретают методы атомно-силовой микроскопии в неконтактном режиме.^{32, 134} Преимуществом таких методов является возможность исследования объектов с низкой проводимостью, например при электроосаждении на широкозонные полупроводники,^{31, 32} структурных трансформациях осадков полимеров при дедопировании,¹³⁵ образовании наноразмерных барьерных оксидных слоев.¹³⁶ Активно развиваются комбинированные фотозондовые методы.^{21, 33} Необходимо отметить, что использование количественных данных, полученных методами зондовой микроскопии, применительно к наноразмерным частицам электролитических осадков (т.е. в случае, когда радиусы кривизны зонда и частицы сопоставимы) возможно только при использовании специальных конволюционных процедур, алгоритмы которых активно разрабатывают.^{54, 137, 138}

Количественное описание электрохимических откликов образования новой фазы осложнено возникновением так называемых зон экранирования, обусловленных процессами перекрытия соседних зародышей или соответствующих диффузионных слоев. Некоторые эффекты такого рода поддаются моделированию, при этом, однако, всегда увели-

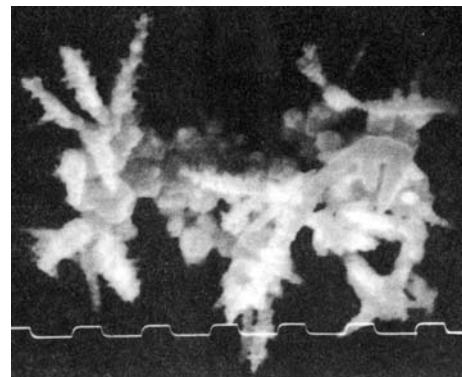


Рис. 9. Электронно-микроскопическое изображение осадка платины на углеродной подложке, приготовленного из раствора 40 мМ H_2PtCl_6 путем наложения катодных квадратно-волновых импульсов.¹⁴² Размер кадра по горизонтали 1 мкм.

чивается число параметров модели, что снижает ее диагностические возможности. В эксперименте можно избежать перекрытия, если расстояния между активными центрами составляют порядка микрометра: в этом случае на ультрамикроэлектроде удается осуществить рост только одного зародыша.^{139, 140} В таких опытах можно фактически наблюдать элементарные события, составляющие процесс нуклеации, а затем использовать полученную информацию при анализе роста ансамблей.

Экранирование в условиях замедленной диффузии можно также использовать для получения так называемых фрактальных осадков (см., например,¹⁴¹). Такие осадки формируются в тонкослойных ячейках, в том числе на границах двух несмешивающихся жидкостей или на границе раствор — воздух. Основной вклад в рост новой фазы вносят процессы вторичной нуклеации, которые можно интенсифицировать, используя импульсные режимы осаждения (рис. 9). Моделирование вторичной нуклеации, имеющей большое значение для многих систем, — очень сложная задача, которая не может быть решена аналитически без внесения значительных упрощений. В таких случаях привлекаются численные методы.¹⁴³

Технологический потенциал процессов электрокристаллизации чрезвычайно велик и до сих пор реализован лишь частично. Варьировать геометрию осадков на наноуровне можно в системах, в которых зарождение кристаллов происходит на поверхности первично сформированных субмикрослоев атомов. В этих слоях реализуются разнообразные двумерные фазовые переходы, и на доменах разной структуры инициируется трехмерный рост зародышей по различным механизмам.¹⁴⁴

Тонкое варьирование структуры на основе сопутствующих адсорбционных явлений возможно и при растворении металлов: процессы этой группы в общем виде могут быть рассмотрены как процессы электрокристаллизации с образованием и ростом пустотных зародышей.

На наноскопическом уровне исследований возможно и более тонкое управление процессами роста новой фазы в присутствии органических добавок, которые традиционно применяют в прикладной гальванике как блескообразователи, за счет варьирования соотношения скоростей роста наноразмерных кристаллов в разных направлениях.¹⁴⁵ Среди перспективных подходов следует упомянуть и осаждение необычных долгоживущих метастабильных материалов с выраженной дефектностью.^{146–148} Осаджение возможно благодаря формированию кристаллов на электродах в существенно неравновесных условиях. Родственное направление

связано с контролируемым изменением стехиометрии осаждаемых многокомпонентных фаз.^{149–151}

В связи с развитием нанотехнологий (см. следующий раздел) имеет смысл очертить круг материалов, осаждение или формирование которых возможно по электрохимическим механизмам. На инертных подложках можно осуществить катодные процессы осаждения металлов, сплавов и некоторых полупроводниковых материалов на основе серы, селена и теллура, а также твердых комплексных соединений (например, берлинской лазури и ее аналогов). Последние представляют интерес для электрохромных и сенсорных устройств. Путем анодного осаждения на инертные подложки получают оксиды и гидроксиды,¹⁵² разнообразные полимеры,^{153, 154} солевые фазы с варьируемыми электрофизическими свойствами.¹⁵⁵ При анодировании металлов в специально подобранных средах формируют наноразмерные слои пассивирующих оксидов, многие из которых обладают высокой фотохимической активностью.¹⁵⁶

Чрезвычайно важная группа процессов электрокристаллизации — образование интеркаляций. Кристаллизация новой фазы происходит в объеме электрода и, как правило, лимитируется диффузией в твердом теле. Деформации, обусловленные интеркаляцией, можно зафиксировать зондовыми методами.¹⁵⁷ Быстрые интеркаляционные процессы характерны для целого ряда оксогидроксидных фаз, они сопровождаются изменением кислородной стехиометрии, которое часто происходит с одновременным переносом протона. Высокие скорости интеркаляции могут быть достигнуты, например, в материалах на основе оксидов рутения¹⁵⁸ и олова¹⁵⁹ при определенном уровне дефектности их кристаллической решетки. В таких материалах, как и в гидридах металлов, при интеркаляции, по-видимому, формируются наноразмерные области разного состава. Принципиальное значение для обратимости и скорости интеркаляции имеет строение межзеренных границ, в том числе в связи с предотвращением растрескивания при локальном изменении состава зерен.²²

VII. Электрохимические нанотехнологии

Электрохимическое конструирование объектов с малыми размерами занимает важное место в системе химического материаловедения и дизайна новых материалов со специальными свойствами. В области электрохимической нанотехнологии главную роль играет природа процессов образования или удаления отдельных малых участков твердых фаз. Она остается не вполне ясной, что ограничивает использование важнейшего преимущества электрохимических методов формирования нанообъектов — контролируемости и текущего количественного мониторинга. Контролируемость обеспечивается проведением процессов при фиксированном потенциале (аналогичные режимы постоянного отклонения от равновесия практически невозможно реализовать в лучевых, а также CVD- и PVD-технологиях). Мониторинг осуществляется в общем случае путем регистрации тока и заряда, чувствительность к скорости накопления продукта определяется упомянутыми выше пределами измерения этих величин. Дополнительные возможности мониторинга появятся при использовании метода кварцевого микровзвешивания (микробаланса кристалла кварца), достаточно легко реализуемого в электрохимических системах, но пока не нашедшего практического применения.

Существующие нанотехнологии можно классифицировать как локальные³¹ и нелокальные.^{19, 160} Последние чаще всего представляют собой различные варианты литографических методов, т.е. многостадийные комбинированные технологии с использованием фотоиндуцированных процессов.

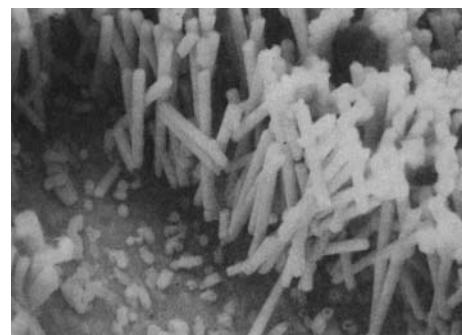


Рис. 10. Электронно-микроскопическое изображение набора золотых нанопроволок, полученных электроосаждением в поликарбонатную матрицу (после удаления матрицы).¹⁶⁶

Альтернативой литографии являются нелокальные нанотехнологии, основанные на различных процессах самоорганизации в электрохимических системах. Типичный пример — анодный электросинтез оксида алюминия, в котором упорядоченные цилиндрические поры диаметром порядка нескольких десятков нанометров характеризуются исключительно узким распределением по размерам.^{145, 161} Этот нанотрубчатый материал, представляющий интерес для катализа,¹⁶² широко используют в комбинированных технологиях как наноразмерную матрицу. В поры такой матрицы из оксида алюминия можно осаждать металлы^{163, 164} или углеродные материалы,¹⁶⁵ а затем удалить оксид алюминия при комнатной температуре, растворив его в щелочи или HF. Аналогичные процессы можно осуществить с использованием некоторых полимерных матриц (рис. 10).

Электроосаждение металла в пористые матрицы (темплейтный процесс) и соосаждение металла и матрицы (псевдотемплейтный процесс) лежат в основе технологий получения металлизированных проводящих полимеров.^{167, 168}

При определенных условиях явление образования упорядоченных зародышей новой фазы может быть использовано в нанотехнологиях и в отсутствие матрицы, например в процессах получения каталитически активных материалов с фиксированным размером частиц, а также в комбинированных низкотемпературных технологиях получения полупроводниковых наночастиц.^{169–172}

Отдельную группу составляют процессы электроосаждения слоистых биметаллических наноструктур, осуществляемые в различных ступенчатых режимах из электролита сложного состава или путем последовательного осаждения из разных растворов. Сплошные чередующиеся слои с толщинами от 2 нм удается воспроизвести получать в системах, для которых характерен двумерный рост. Послойное осаждение находит широкое практическое применение в технологиях получения магнитных биметаллических материалов.^{173–176} Путем послойного осаждения оксидных полупроводниковых фаз,¹⁷⁷ а также особых полимерных композиций¹⁷⁸ в перспективе можно получить полупроводниковые сверхрешетки.

Примером наноэлектрохимической технологии получения слоистых композиций, которая реализуется в простейшем гальваностатическом режиме, может служить катодное осаждение структур Cu/Cu₂O в присутствии органических комплексообразователей в слабощелочной среде.^{179–181} Чередование слоев наноразмерных толщин осуществляется благодаря самопроизвольному инициированию осцилляций потенциала, обусловленных периодическими изменениями pH и концентрации ионов меди в приэлектродном слое. В перспективе методика может быть распространена на другие осциллирующие электродные процессы.

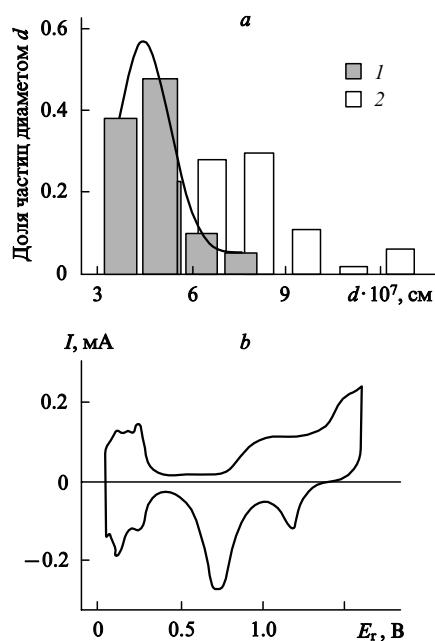


Рис. 11. Распределение частиц по размерам иммобилизованного цитратного коллоида платины на поликристаллическом золоте (а) и потенциодинамическая кривая иммобилизованного коллоида (б). Распределение построено по данным STM (1); для сравнения приведено более широкое распределение (2), отвечающее электролитической осадке платины.⁵⁴

Заслуживают специального упоминания методы диспергирования металлов путем анодного растворения. Впервые получение устойчивых коллоидов платины в водной среде было реализовано таким образом, по-видимому, авторами работ^{182–185} в электрической дуге; в менее жестких условиях аналогичный процесс возможен для палладия в неводных растворителях.¹⁸⁶ Актуальной, однако, является проблема стабилизации коллоидов, требующая в большинстве случаев введения органических добавок.

К электрохимическим нанотехнологиям следует также отнести процессы иммобилизации молекулярных ансамблей, кластеров и металлических частиц на электродных поверхностях. Связывание с поверхностью осуществляется на основе индуцированной потенциалом (зарядом) электрода адсорбции, в ряде случаев в условиях электрофоретического подвала, при этом часто применяется предварительная функционализация поверхности, например алкантиолами. Наиболее разработанными являются методы иммобилизации коллоидных частиц^{54, 187–189} обеспечивающие практически монодисперсные покрытия. При использовании слабых стабилизаторов, например цитратов, удается одновременно обеспечить узкое распределение частиц по размерам и их высокую адсорбционную способность (рис. 11).

Разнообразные локальные нанотехнологии могут быть реализованы с помощью зондовых микроскопов¹⁸ на основе различных процессов. Так, локальное осаждение полимеров и металлов можно осуществить с использованием реагента, находящегося в объеме раствора¹⁹⁰ или генерируемого с остряя зонда.¹⁹¹ Возможна также реализация переноса металла с зонда на модифицируемую поверхность в ходе кратковременного механического контакта.¹⁹² В этом процессе не происходит никаких электрохимических реакций, но адсорбционные явления на заряженной поверхности важны, по-видимому, для стабилизации образующихся кластеров. Схематически эта процедура представлена на рис. 12. Распространение получили также методы локального травления

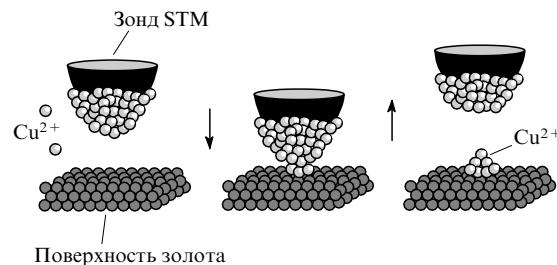


Рис. 12. Процедура локального модифицирования поверхности золота кластерами меди в конфигурации STM.²⁰

вблизи остряя зонда, осуществляемые в конфигурации STM (как *in situ*,¹⁹³ так и *ex situ*¹⁹⁴), когда роль электролита выполняет конденсированная влага воздуха.

В адсорбционных и родственных комбинированных нанотехнологиях, основанных на самоорганизации в двумерных слоях и самопроизвольном химическом осаждении, эффективно используют электрохимические методы как контролирующие ход процесса.¹⁹⁵

Электрохимической нанолитографией иногда называют локальное модифицирование поверхности в режиме сканирования с формированием достаточно стабильных ансамблей кластеров.^{192, 193} При существующем быстродействии зондовых микроскопов трудно ожидать реальной конкурентоспособности такой нанолитографии в плане изготовления изделий микрометровых масштабов, однако по мере развитияnanoэлектроники прикладное значение указанных электрохимических нанотехнологий будет, по-видимому, возрастать. Имеется уже немало примеров успешного функционирования островковых, слоистых и другихnanoструктур, сформированных с использованием электрохимических методов, в качестве квантовых ям, сверхрешеток, туннельных диодов и др.

Одно из главных направлений связано, по-видимому, с реализацией квантово-размерных и резонансных эффектов на электрохимически и адсорбционно-модифицированных остряя зондов, использующихся в STM,^{196, 197} в частности,

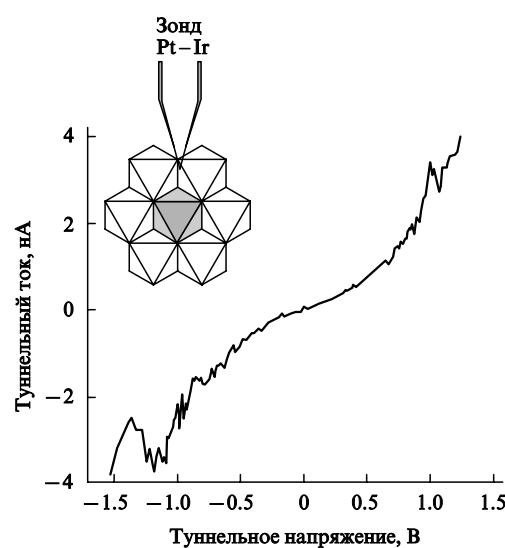


Рис. 13. Туннельная вольтамперная характеристика, демонстрирующая эффект отрицательного дифференциального сопротивления при использовании зонда, модифицированного гетерополимолибдатом.¹⁹⁷

поиск систем с отрицательным дифференциальным сопротивлением. На рис. 13 представлен пример такого отклика для локальной квазиодномерной наноструктуры.

VIII. Заключение

Изложенное выше не исчерпывает все направления исследования и использования размерных эффектов в электрохимии. Перспективы развития наноэлектрохимии представляются в данный момент отчасти фантастическими. Это связано с тем, что уже продемонстрированы принципиальные возможности контроля операций на атомном уровне. Однако такие достижения оказались реализованными лишь на пределе существующих аппаратурных возможностей.

Пожалуй, наиболее впечатляющим может оказаться наблюдение в режиме реального времени элементарных стадий электрохимического процесса переноса заряда, хотя и для относительно медленных реакций.²⁴ Но это потребует существенного увеличения быстродействия зондовых методов (к настоящему времени, по-видимому, рекордной является регистрация 50 изображений в секунду с атомным разрешением, однако пока не в жидкой фазе). По существу же, электрохимия поднимается на совершенно новую ступень развития, на которой требуется переосмысление многих привычных представлений и соотношений. Такой пересмотр уже происходит, в частности при модификации традиционного уравнения Нернста для равновесного потенциала применительно к наноразмерным материалам и соотношений классической теории электрокристаллизации. Что из предполагаемого и мыслимого останется в статусе фантастического проекта, а что войдет в обычную научно-техническую практику и когда именно это произойдет — зависит от многих факторов. Однако быстрый прогресс нанохимии в последние годы вселяет оптимизм.

Большие надежды связаны с интеграционными тенденциями различных физико-химических дисциплин. В процессе эксперимента исследователи уже вполне реально оперируют не только элементарными событиями, сопровождающими превращения единичных атомов и молекул, но и переходными состояниями.¹⁹⁸ Возможно, что в недалеком будущем удастся трансформировать аппаратурный и методологический опыт этих исследований с целью его адаптации к электрохимическим системам.

Обзор написан при финансовой поддержке Министерства промышленности, науки и технологий Российской Федерации и фонда «Интеграция» (ОУНЦ А0114). Авторы признательны члену-корреспонденту РАН Ю.М.Полукарову за обсуждение актуальных проблем нанохимии.

Литература

1. J.Goodisman. *Electrochemistry: Theoretical Foundation*. Wiley, Chichester, 1987
2. W.Schwickler. *Interfacial Electrochemistry*. Oxford University Press, Oxford, 1995
3. Б.Б.Дамаскин, О.А.Петрий. *Введение в электрохимическую кинетику*. Высшая школа, Москва, 1983
4. K.Kinoshita, P.Stonehart. In *Modern Aspects of Electrochemistry. Vol. 12*. (Eds J.O'M.Bockris, B.E.Conway). Plenum, New York, 1979
5. А.И.Данилов, Ю.М.Полукаров. *Успехи химии*, **56**, 1082 (1987)
6. V.S.Bagotsky, A.M.Skundin. *Electrochim. Acta*, **29**, 757 (1984)
7. V.S.Bagotsky, A.M.Skundin. *Electrochim. Acta*, **29**, 951 (1984)
8. Г.Н.Мансуров, О.А.Петрий, В.П.Недошивин, А.С.Блувштейн. В кн. *Электрохимия. Т. 27. (Итоги науки и техники)*. Изд-во ВИНИТИ, Москва, 1988. С. 62
9. О.А.Петрий, Г.А.Цирлина. В кн. *Электрохимия. Т. 27. (Итоги науки и техники)*. Изд-во ВИНИТИ, Москва, 1988. С. 3
10. О.А.Петрий, Г.А.Цирлина. В кн. *Электрохимия. Т. 34. (Итоги науки и техники)*. Изд-во ВИНИТИ, Москва, 1991. С. 3
11. S.Makerjee. *J. Appl. Electrochem.*, **20**, 537 (1990)
12. R.R.Adzic. In *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering. Vol. 13*. (Ed. H.Gerischer). Wiley-Interscience, New York, 1984. P. 159
13. A.Hamelin. In *Modern Aspects of Electrochemistry. Vol. 16*. (Eds J.O'M.Bockris, B.E.Conway). Plenum, New York, 1985. P. 1
14. А.И.Данилов. *Успехи химии*, **64**, 818 (1995)
15. A.J.Bard, D.E.Cliffel, C.Demaille, F.F.Fan, M.Tsionsky. *Ann. Chim.*, **87**, 15 (1997)
16. E.T.Yu. *Chem. Rev.*, **97**, 1017 (1997)
17. A.A.Gewirth, B.K.Niecke. *Chem. Rev.*, **97**, 1129 (1997)
18. R.M.Nyffenegger, R.M.Penner. *Chem. Rev.*, **97**, 1195 (1997)
19. J.W.Schultze, V.Tsakova. *Electrochim. Acta*, **44**, 3605 (1999)
20. D.M.Kolb, M.A.Schneeweiss. *Interface*, (1), 26 (1999)
21. L.F.Garfias-Mesias, W.H.Smyrl. *Electrochim. Acta*, **44**, 3651 (1999)
22. H.Gleiter. *Acta Mater.*, **48**, 1 (2000)
23. R.Guidelli, W.Schwickler. *Electrochim. Acta*, **45**, 2317 (2000)
24. D.M.Kolb. *Electrochim. Acta*, **45**, 2387 (2000)
25. E.Budevski, G.Staikov, W.J.Lorenz. *Electrochim. Acta*, **45**, 2559 (2000)
26. M.V.Mirkin, B.R.Horrocks. *Anal. Chim. Acta*, **406**, 119 (2000)
27. A.Kaifer, M.Gomez-Kaifer. *Supramolecular Electrochemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 1999
28. *Electrochemical Nanotechnology. In situ Local Probe Techniques at Electrochemical Interfaces*. (Eds W.J.Lorenz, W.Plieth). Wiley-VCH, Weinheim, 1998
29. R.Schuster, V.Kirchner, P.Allongue, G.Ertl. *Science*, **289**, 98 (2000)
30. K.Krischer. In *Modern Aspects of Electrochemistry. Vol. 32*. (Eds B.E.Conway, J.O'M.Bockris, R.E.White). Kluwer Academic Plenum, New York, 1999. P. 1
31. M.Cerisier, C.Van Haesendonck, J.-P.Celis. *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 1829 (1999)
32. J.V.Zoval, R.M.Stiger, P.R.Biernacki, R.M.Penner. *J. Phys. Chem.*, **B**, **100**, 837 (1996)
33. T.Miki, H.Yanagi. *Langmuir*, **14**, 3405 (1998)
34. J.Li, E.Wang. *Electroanalysis*, **8**, 107 (1996)
35. G.Lehmpfuhl, Y.Uchida, M.S.Zei, D.M.Kolb. In *Imaging of Surfaces and Interfaces. Frontiers in Electrochemistry. Vol. 5*. (Eds J.Lipkowski, P.N.Ross). Wiley-VCH, New York, 1999. P. 57
36. M.A.Lovell, M.J.Walters, D.Roy. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **1**, 1985 (1999)
37. P.Christensen, A.Hamnett. *Electrochim. Acta*, **45**, 2443 (2000)
38. Д.И.Кочубей. *EXAFS-Спектроскопия катализаторов*. Наука, Новосибирск, 1992
39. M.Fleischmann, B.W.Mao. *J. Electroanal. Chem.*, **229**, 125 (1987)
40. Q.Fulian, A.C.Fisher, G.Denuault. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 4387 (1999)
41. R.D.Martin, P.R.Unwin. *J. Electroanal. Chem.*, **439**, 123 (1997)
42. L.Koene, M.Sluyters-Rehbach, J.H.Sluyters. *J. Electroanal. Chem.*, **402**, 57 (1996)
43. C.E.Jones, J.V.Macpherson, Z.H.Barber, R.E.Somekh, P.R.Unwin. *Electrochim. Commun.*, **1**, 55 (1999)
44. P.B.Mills, W.J.Aixill, F.Prieto, J.A.Alden, R.G.Compton, M.Rueda. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 6573 (1998)
45. А.Н.Фрумкин, Л.Н.Некрасов. *Докл. АН СССР*, **126**, 115 (1959)
46. M.Koudelka-Hep, P.D.van der Wal. *Electrochim. Acta*, **45**, 2437 (2000)
47. M.J.Schöning, P.Schroth, S.Schütz. *Electroanalysis*, **12**, 645 (2000)
48. C.Amatore. *C. R. Acad. Sci.*, **323**, 757 (1996)
49. M.Fleischmann, B.S.Pons, D.R.Rolison, P.P.Schmidt. *Ultramicroelectrodes*. Datatech. Systems, Morganton, NC, 1987
50. J.K.Campbell, L.Sun, R.M.Crooks. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 3779 (1999)
51. S.J.Green, J.J.Stokes, M.J.Hostettler, J.Pietron, R.W.Murray. *J. Phys. Chem. B*, **101**, 2663 (1997)
52. О.А.Петрий, А.В.Лосев. В кн. *Электрохимия. Т. 14. (Итоги науки и техники)*. Изд-во ВИНИТИ, Москва, 1979. С. 120
53. С.Ю.Васильев, А.В.Денисов. *Журн. техн. физики*, **70**, 100 (2000)

54. С.Ю.Васильев, С.Н.Пронькин, Г.А.Цирлина, О.А.Петрий. *Электрохимия*, **37**, 523 (2001)
55. A.J.Nam, A.Teraen, T.A.Lusby, A.J.Melmed. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **13**, 1556 (1995)
56. B.Zhang, E.Wang. *Electrochim. Acta*, **39**, 103 (1994)
57. C.Kranz, G.Wittstock, H.Wohlschlager, W.Schuhmann. *Electrochim. Acta*, **42**, 3105 (1997)
58. F.-F.Fan, A.J.Bard. *Science*, **267**, 871 (1995)
59. A.J.Bard, F.-F.Fan. *Acc. Chem. Res.*, **29**, 572 (1996)
60. F.-F.Fan, A.J.Bard. *Science*, **277**, 1791 (1997)
61. R.Schuster, V.Kirchner, X.H.Xia, A.M.Bittner, G.Ertl. *Phys. Rev. Lett.*, **80**, 5599 (1998)
62. Z.-X.Xie, D.M.Koib. *J. Electroanal. Chem.*, **481**, 177 (2000)
63. А.Н.Фрумкин. *Потенциалы нулевого заряда*. Наука, Москва, 1982
64. М.А.Воротынцев, А.А.Корнышев. *Электростатика сред с пространственной дисперсией*. Наука, Москва, 1993
65. E.L.Nagaev. *Phys. Rep.*, **222**, 199 (1992)
66. М.Д.Леви, Б.Б.Дамаскин, И.А.Багоцкая. В кн. *Электрохимия. Т. 19. (Итоги науки и техники)*. Изд-во ВИНТИ, Москва, 1983. С. 3
67. О.А.Петрий, А.С.Лапа. В кн. *Электрохимия. (Итоги науки и техники). Т. 24*. Изд-во ВИНТИ, Москва, 1987. С. 3
68. А.Н.Фрумкин, Н.В.Федорович, Е.В.Стенина. В кн. *Электрохимия. Т. 13. (Итоги науки и техники)*. Изд-во ВИНТИ, Москва, 1978. С. 5
69. H.Matsumoto, I.Oda, J.Inukai, M.Ito. *J. Electroanal. Chem.*, **356**, 275 (1993)
70. Y.-G.Kim, S.-L.Yau, K.Itaya. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 393 (1996)
71. М.И.Борзенко, Г.А.Цирлина, О.А.Петрий. *Электрохимия*, **36**, 509 (2000)
72. V.Climent, R.Gomez, J.M.Feliu. *Electrochim. Acta*, **45**, 629 (1999)
73. S.Strobac, O.M.Magnussen, R.J.Behm. *Phys. Rev. Lett.*, **83**, 3246 (1999)
74. P.N.Ross. *J. Chim. Phys.*, **88**, 1353 (1991)
75. N.Ikemiya, K.Yamada, S.Hara. *Surf. Sci.*, **348**, 253 (1996)
76. G.E.Poirier. *Chem. Rev.*, **97**, 1117 (1997)
77. R.Yamada, K.Uosaki. *Langmuir*, **14**, 855 (1998)
78. D.Hobara, K.Miyake, S.Imabayashi, K.Niki, T.Kakiuchi. *Langmuir*, **14**, 3590 (1998)
79. K.Slowinski, R.V.Chamberlain, C.J.Miller, M.Majda. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 11910 (1997)
80. S.Chen, R.W.Murray, S.W.Feldberg. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 9898 (1998)
81. P.Sautet. *Chem. Rev.*, **97**, 1097 (1997)
82. T.C.Ta, V.Konda, M.T.McDermott. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 1295 (1999)
83. W.Haiss, J.K.Sass. *J. Electroanal. Chem.*, **386**, 267 (1995)
84. P.Christensen. *Chem. Rev.*, **92**, 197 (1992)
85. H.Gleiter. *Nanostruct. Mater.*, **6**, 3 (1995)
86. S.Trasatti, O.A.Petrii. *J. Electroanal. Chem.*, **327**, 353 (1992)
87. Т.Д.Гладышева, Б.И.Подловченко. *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*, **38**, 3 (1997)
88. С.З.Рогинский. *Гетерогенный катализ. Некоторые вопросы теории*. Наука, Москва, 1979
89. О.М.Полторак, В.С.Боронин. *Журн. физ. химии*, **40**, 153 (1969)
90. K.Shimazu, K.Uosaki, H.Kita, Yo.Nodosaka. *J. Electroanal. Chem.*, **256**, 481 (1988)
91. K.Shimazu, D.Weishaar, T.Kuwana. *J. Electroanal. Chem.*, **233**, 223 (1987)
92. Y.Takasu, N.Ohashi, X.-G.Chang, Y.Murakami, H.Minagawa, S.Sato, K.Yahikozawa. *Electrochim. Acta*, **41**, 2595 (1996)
93. K.Yahikozawa, Y.Yamashita, Y.Matsuda, Y.Takasu. *Chem. Express*, **7**, 597 (1992)
94. T.Frelink, W.Visscher, J.A.R.van Veen. *J. Electroanal. Chem.*, **382**, 65 (1995)
95. A.Kabbadi, F.Gloaguen, F.Andolfatto, R.Durand. *J. Electroanal. Chem.*, **373**, 251 (1994)
96. I.G.Gasella, E.Desmondi. *Electroanalysis*, **8**, 447 (1996)
97. M.Watanabe, I.Salyusa, P.Stonehart. *J. Electroanal. Chem.*, **271**, 213 (1989)
98. G.Kokkinidis, A.Papoutsis, D.Stoychev, A.Milchev. *J. Electroanal. Chem.*, **486**, 48 (2000)
99. M.E.Martins, C.F.Zinola, G.Andreasen, R.C.Salvarezza, A.J.Arvia. *J. Electroanal. Chem.*, **445**, 135 (1998)
100. О.А.Петрий, Г.А.Цирлина, С.Н.Пронькин, Ф.М.Спиридовон, М.Л.Хрущева. *Электрохимия*, **35**, 12 (1999)
101. М.Ю.Русанова, Г.А.Цирлина, О.А.Петрий, Т.Я.Сафонова, С.Ю.Васильев. *Электрохимия*, **36**, 517 (2000)
102. Т.Д.Гладышева, Е.И.Школьников, Ю.М.Вольфович, Б.И.Подловченко. *Электрохимия*, **18**, 435 (1982)
103. М.Л.Хрущева, Г.А.Цирлина, О.А.Петрий. *Электрохимия*, **30**, 755 (1994)
104. S.N.Pron'kin, O.A.Petrii, G.A.Tsirlina, D.J.Schiffri. *J. Electroanal. Chem.*, **480**, 112 (2000)
105. Н.В.Смирнова, О.А.Петрий. *Электрохимия*, **24**, 522 (1988)
106. Г.А.Цирлина, В.Н.Андреев, Ю.Б.Васильев, В.Е.Казаринов. *Электрохимия*, **23**, 556 (1987)
107. Ю.А.Чизмаджев, В.С.Маркин, М.Р.Тарасевич, Ю.Г.Чирков. *Макрокинетика процессов в пористых средах*. Наука, Москва, 1971
108. A.M.Kuznetsov. *Charge Transfer in Physics, Chemistry and Biology, Mechanisms of Elementary Processes and Introduction to the Theory*. Gordon and Breach, Berkshire, 1995
109. A.A.Kornyshev, A.M.Kuznetsov, J.Ulstrup. *J. Phys. Chem.*, **98**, 3832 (1994)
110. J.E.T.Andersen, A.A.Kornyshev, A.M.Kuznetsov, L.L.Madsen, P.Muller, J.Ulstrup. *Electrochim. Acta*, **42**, 819 (1997)
111. A.M.Kuznetsov, J.Ulstrup. *J. Inclusion Phenom. Macrocycl. Chem.*, **35**, 45 (1999)
112. Q.Chi, J.Zhang, E.P.Friis, J.E.T.Andersen, J.Ulstrup. *Electrochem. Commun.*, **1**, 91 (1999)
113. K.Slowinski, K.U.Slowinska, M.Majda. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 8544 (1999)
114. K.Slowinski, H.K.Y.Fong, M.Majda. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 7257 (1999)
115. V.Chechik, C.J.M.Stirling. *Langmuir*, **14**, 99 (1998)
116. K.Uosaki, T.Kondo, T.Kanai, K.Iso-o. *Z. Phys. Chem.*, **212**, 23 (1999)
117. Ю.И.Харкац. *Электрохимия*, **9**, 881 (1973)
118. А.М.Кузнецов, Э.Д.Герман. *Электрохимия*, **26**, 931 (1990)
119. M.Miyake, T.Torimoto, T.Sakata, H.Mori, H.Yoneyama. *Langmuir*, **15**, 1503 (1999)
120. S.Drouard, S.G.Hickey, D.J.Riley. *Chem. Commun.*, 67 (1999)
121. D.A.Tryk, A.Fujishima, K.Honda. *Electrochim. Acta*, **45**, 2363 (2000)
122. R.R.Nazmutdinov, G.A.Tsirlina, O.A.Petrii, Yu.I.Kharkats, A.M.Kuznetsov. *Electrochim. Acta*, **45**, 3521 (2000)
123. A.M.Kuznetsov, J.Ulstrup. *Electrochim. Acta*, **45**, 2339 (2000)
124. W.R.Fawcett. In *Electrocatalysis*. (Eds J.Lipkowski, P.N.Ross). Wiley-VCH, New York, 1998. P. 323
125. В.Ю.Котов, Г.А.Цирлина, О.А.Петрий. *Электрохимия*, **34**, 365 (1998)
126. Г.А.Цирлина, Ю.И.Харкац, Р.Р.Назмутдинов, О.А.Петрий. *Электрохимия*, **35**, 19 (1999)
127. C.Im, K.M.Engenhardt, S.Gregory. *Phys. Rev. B*, **59**, 3153 (1999)
128. R.C.Ingram, M.J.Hostetler, R.W.Murray, T.G.Schaaff, J.Khoury, R.L.Whetten, T.P.Bigioni, D.K.Guthrie, P.N.First. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 9279 (1997)
129. J.Pietron, J.F.Hicks, R.W.Murray. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 5565 (1999)
130. J.A.Harrison, H.R.Thirsk. In *Electroanalytical Chemistry. Vol. 5*. (Ed. A.J.Bard). Marcel Dekker, New York, 1971. P. 67
131. R.Q.Hwang, M.C.Bartelt. *Chem. Rev.*, **97**, 1063 (1997)
132. J.V.Zoval, J.Lee, S.Gorer, R.M.Penner. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 1166 (1998)
133. F.Gloaguen, J.M.Leger, C.Lamy, A.Marmann, U.Stimming, R.Vogel. *Electrochim. Acta*, **44**, 1805 (1999)
134. Q.Wu, D.Barkey. *J. Electrochem. Soc.*, **144**, L261 (1997)
135. Y.Kurima, J.Walton, G.E.Thompson, R.C.Newman, G.C.Wood, K.Shimizu. *Phylos. Mag. B, Phys. Condens. Matter Electron. Opt. Magn. Prop.*, **70**, 1 (1994)
136. M.Costa, F.Chao, E.Museux, C.Tian. *J. Chim. Phys.*, **92**, 939 (1995)

137. P.M.Williams, K.M.Shakesheff, M.C.Davies, D.E.Jackson, C.J.Roberts, S.J.B.Tendler. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **14**, 1557 (1996)
138. J.S.Villarubia. *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, **102**, 425 (1997)
139. A.Milchev, E.Michailova, R.Lacmann, B.Muller-Zulow. *Electrochim. Acta*, **38**, 535 (1993)
140. J.P.Sousa, S.Pons, M.Fleischmann. *J. Chem. Soc., Faraday Trans., 90*, 1923 (1994)
141. L.Zeiri, O.Younes, S.Efrima, M.Deutsch. *J. Phys. Chem. B*, **101**, 9299 (1997)
142. J.L.Zubimendi, G.Andreasen, W.E.Triaca. *Electrochim. Acta*, **40**, 1305 (1995)
143. J.Strutwolf, M.Wünsche, H.Meyer, R.Schumacher. *Z. Phys. Chem.*, **208**, 239 (1999)
144. T.A.Sorenson, D.W.Suggs, I.Nandhakumar, J.L.Stickney. *J. Electroanal. Chem.*, **467**, 270 (1999)
145. H.Natter, R.Hempelmann. *J. Phys. Chem. B*, **100**, 19525 (1996)
146. J.V.Zoval, P.R.Biernacki, R.M.Penner. *Anal. Chem.*, **68**, 1585 (1996)
147. M.Yu.Rusanova, M.Grden, A.Czerwinski, G.A.Tsirlina, O.A.Petrii, T.Ya.Safonova. *J. Solid State Electrochem.*, **5** (3) (2001)
148. O.A.Petrii, T.Ya.Safonova, G.A.Tsirlina, M.Yu.Rusanova. *Electrochim. Acta*, **45**, 4117 (2000)
149. Y.Mastai, G.Hodes. *J. Phys. Chem. B*, **101**, 2685 (1997)
150. G.A.Tsirlina, O.A.Petrii, S.Yu.Vassiliev. *J. Electroanal. Chem.*, **414**, 41 (1996)
151. G.A.Tsirlina, O.A.Petrii. *J. Electroanal. Chem.*, **404**, 33 (1996)
152. O.A.Petrii, G.A.Tsirlina. *Advances in Electrochemistry Sciences Electrochemical Engineering. Vol. 5*. Wiley-VCH, New York, 1998. P. 61
153. *Electroactive Polymer Electrochemistry. Pt 1.* (Ed. M.E.G.Lyons). Plenum, New York, 1994
154. *Electroactive Polymer Electrochemistry. Pt 2.* (Ed. M.E.G.Lyons). Plenum, New York, 1996
155. P.Batail, K.Boubekeur, M.Fournigue, J.-C.P.Gabriel. *Chem. Mater.*, **10**, 3005 (1998)
156. J.W.Schultze, M.M.Lohrengel. *Electrochim. Acta*, **45**, 2499 (2000)
157. D.Alliata, P.Häring, O.Haas, R.Kötz, H.Siegenthaler. *Electrochem. Commun.*, **1**, 5 (1999)
158. J.M.Miller, B.Dunn. *Langmuir*, **15**, 799 (1999)
159. Г.А.Цирлина, Ю.Е.Рогинская, Г.Г.Постовалова, С.Ю.Васильев. *Электрохимия*, **35**, 1385 (2000)
160. M.Datta, D.Landolt. *Electrochim. Acta*, **45**, 2535 (2000)
161. A.I.Vorobyova, V.A.Sokol, E.A.Outkina. *Appl. Phys. A, Solids Surf.*, **67**, 487 (1998)
162. G.Patermarakis, K.Moussoutzanis, J.Chandrinos. *Appl. Catal. A*, **180**, 345 (1999)
163. M.L.Sandrock, C.D.Pibel, F.M.Geiger, C.A.Foss. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 2668 (1999)
164. H.Matsuda, H.Tanaka, N.Baba. *Chem. Lett.*, 621 (1990)
165. T.Kyotani, B.K.Pradhan, A.Tomita. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **72**, 1957 (1999)
166. W.Kautek, S.Reetz, S.Pentzien. *Electrochim. Acta*, **40**, 1461 (1995)
167. Yu.M.Maksimov, B.I.Podlovchenko, T.L.Azarchenko. *Electrochim. Acta*, **43**, 1053 (1998)
168. C.-H.Yang, T.-C.Wen. *Electrochim. Acta*, **43**, 207 (1998)
169. G.S.Hsiao, M.G.Anderson, S.Gorer, D.Harris, R.M.Penner. *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 1439 (1997)
170. M.A.Anderson, S.Gorer, R.M.Penner. *J. Phys. Chem. B*, **101**, 5895 (1997)
171. S.Gorer, G.S.Hsiao, M.G.Anderson, R.M.Stiger, J.Lee, R.M.Penner. *Electrochim. Acta*, **43**, 2799 (1998)
172. S.Gorer, J.A.Ganske, J.C.Hemminger, R.M.Penner. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 9584 (1998)
173. T.Szczerk, T.Rausch, M.Schlesinger, D.D.Snyder, C.H.Olk. *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 1777 (1999)
174. Y.Jyoko, S.Kashiwabara, Y.Hayashi, W.Schwarzacher. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2**, 67 (1999)
175. G.Wouters, M.Bratoeva, J.-P.Celis, J.R.Roos. *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 397 (1994)
176. A.Cziraki, I.Gerochs, B.Fogarassy, B.Arnold, M.Reibold, K.Wetzig, E.Toth-Kadar, I.Bakonyi. *Z. Met.kd.*, **88**, 781 (1997)
177. J.R.Switzer, M.Shane, R.Phillips. *Science*, **247**, 444 (1990)
178. G.Inzelt, M.Pineri, J.W.Schultze, M.A.Vorontzov. *Electrochim. Acta*, **45**, 2403 (2000)
179. A.Bonnefont, R.Kostecki, F.McLarnon, J.C.Arrayet, L.Servant, F.Argoul. *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 4101 (1999)
180. E.W.Bohannan, L.-Y.Huang, F.S.Miller, M.G.Shumsky, J.A.Switzer. *Langmuir*, **15**, 813 (1999)
181. J.A.Switzer, B.M.Maune, E.R.Raub, E.W.Bohannan. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 395 (1999)
182. Н.А.Бах, Н.А.Балашова. *Журн. физ. химии*, **6**, 43 (1936)
183. Н.А.Бах, А.А.Раков. *Журн. физ. химии*, **10**, 18 (1937)
184. Н.А.Балашова, Н.А.Бах. *Журн. физ. химии*, **10**, 575 (1937)
185. Н.А.Бах, А.В.Зимин. *Журн. физ. химии*, **13**, 1064 (1939)
186. M.T.Reetz, W.Helbig. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 7401 (1994)
187. R.S.Ingram, R.W.Murray. *Langmuir*, **14**, 4115 (1998)
188. M.Giersig, P.Mulvaney. *Langmuir*, **9**, 3408 (1993)
189. Sh.K.Shaikhutdinov, F.A.Muller, G.Meste, R.J.Behm. *J. Catal.*, **163**, 492 (1996)
190. R.M.Nyffenegger, R.M.Penner. *J. Phys. Chem. B*, **100**, 17041 (1996)
191. W.Li, G.S.Hsiao, D.Harris, R.M.Nyffenegger, J.A.Virtanen, R.M.Penner. *J. Phys. Chem. B*, **100**, 20103 (1996)
192. D.M.Kolb, J.C.Ziegler, G.E.Engelmann. *Z. Phys. Chem.*, **208**, 151 (1999)
193. H.Sugimura, N.Nakagiri. *J. Vac. Sci. Technol. A, Vac. Surf. Films*, **14**, 1223 (1996)
194. F.P.Zamborini, R.M.Crooks. *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 9700 (1998)
195. K.Seshadri, A.M.Wilson, A.Guiseppi-Elie, D.L.Allara. *Langmuir*, **15**, 742 (1999)
196. G.A.Tsirlina, O.A.Petrii, S.Yu.Vassiliev. *Electrochim. Acta*, **41**, 1887 (1996)
197. А.М.Дыхне, С.Ю.Васильев, О.А.Петрий, А.Г.Рудавец, Г.А.Цирлина. *Докл. АН*, **368**, 467 (1999)
198. А.Л.Бучаченко. *Вестн. АН*, **69**, 833 (1999)

SIZE EFFECTS IN ELECTROCHEMISTRY

O.A.Petrii, G.A.Tsirlina

*Department of Chemistry, M.V.Lomonosov Moscow State University
Leninskie Gory, 119899 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)939-0171*

A general discussion of size-dependent phenomena in electrochemical systems is given. Primary attention is devoted to the methodical achievements of nanoelectrochemistry, a line of research formed during the last 15 years. The development of the main concepts of electrochemistry initiated by the stream of nanoscopic information is considered. The prospects for local studies of processes at electrified interfaces, elementary steps of these processes and applications of nanoelectrodes and related systems in interdisciplinary fields are discussed.

Bibliography — 198 references.

Received 21st November 2000