

Электрохимия наноструктурированного углерода

А.Г.Кривенко, Н.С.Комарова

Институт проблем химической физики Российской академии наук

142432 Черноголовка Московской обл., просп. Акад. Семенова, 1, факс (496)522–3507

Рассмотрены результаты исследований электрохимического поведения электродов, состоящих из наноструктурированного углерода (одно- и многослойных нанотрубок, нанобумаги, нановолокон), и традиционных электродов, модифицированных такими наноформами. Выявлены специфические особенности протекания электродных реакций на модифицированных электродах, не связанные с большой величиной их удельной поверхности.

Библиография — 159 ссылок.

Оглавление

I. Введение	995
II. Структура нанотрубок и эмиссионные токи	995
III. Электродные реакции на нанотрубных электродах	998
IV. Адсорбционные свойства нанотрубок	1007
V. Заключение	1009

I. Введение

В конце прошлого века многие исследователи начали декларировать перспективность применения нанотрубных углеродных материалов в электрохимии. Наиболее привлекательными областями их применения считали следующие: в суперконденсаторах,^{1–4} литиевых батареях,^{5–7} в качестве накопителей водорода,^{8–10} электрохимических сенсоров.^{11–13} Также предполагалось использование таких материалов в качестве электродов с электрокаталитическими свойствами.^{14,15} Поэтому исследование электрохимии нанотрубных электродов было включено в тематику многих научных центров. По истечении ~10 лет можно подвести промежуточные итоги.

В данном обзоре основное внимание уделено специфическим особенностям протекания реакций, обусловленным эффектами, не связанными с большой величиной удельной поверхности, на электродах, содержащих наноструктурированный[†] углерод различной морфологии. К таковым, в частности, можно отнести снижение перенапряжения, изменение механизмов электровосстановления (ЭВ) и электроокисления (ЭО) органических и неорганических деполаризаторов, электрокатализ, увеличение чувствительности

электрохимического детектирования микропримесей. Представляется очевидным, что причинами этих эффектов, отсутствующих в случае обычных углеродных материалов, могут быть либо наличие на поверхности наноструктурированных электродов участков с большой кривизной (обусловленной присутствием линейных и точечных топологических дефектов, открытых концов нанотрубок и т.д.), либо функционализация углеродных наноматериалов.

Боковая поверхность нанотрубок, особенно однослойных, также имеет большую кривизну, однако, по мнению большинства авторов, электрохимические свойства бездефектной боковой поверхности не отличаются от аналогичных свойств обычных углеродных материалов. В частности, для обнаружения и идентификации дефектов используется эффект существенного снижения перенапряжения восстановления серебра на дефектной поверхности нанотрубок по сравнению с перенапряжением на бездефектной поверхности.¹⁶ В обзоре проведен краткий анализ влияния строения поверхности нанотрубок на их физические параметры, которые могут отразиться на электрохимических характеристиках. В отсутствие такого влияния электрохимия наноструктурированного углерода сведется к одному из многочисленных разделов электрохимии углеродных материалов.

II. Структура нанотрубок и эмиссионные токи

К настоящему времени синтезировано большое количество типов углеродных нанотрубок. Наиболее распространенными являются однослойные нанотрубки (ОСНТ), состоящие из одной плоской атомной сетки графита (графена),

А.Г.Кривенко. Доктор физико-математических наук, заведующий лабораторией лазерной электрохимии ИПХФ РАН.

Телефон: (496)522–1404, e-mail: krivenko@icp.ac.ru

Н.С.Комарова. Кандидат химических наук, научный сотрудник той же лаборатории. Телефон: (496)522–1404

Область научных интересов авторов: механизмы электрохимических реакций, органические радикалы, фотоэмиссия, термоэмиссия, автоэлектронная эмиссия.

Дата поступления 4 апреля 2008 г.

[†] В представленном обзоре под наноструктурированным углеродом будем понимать различные типы углеродных нанотрубок и нановолокон, используемые для изготовления электродов.

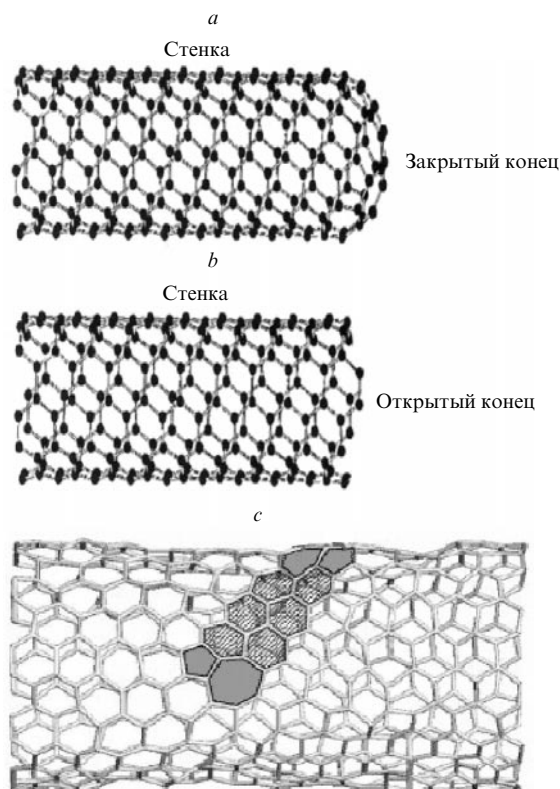


Рис. 1. Схематическое изображение закрытой (a) и открытой (b) однослойных нанотрубок, а также точечного дефекта, возникающего при растяжении углеродной нанотрубки (c).¹⁷

бесшовно свернутой в цилиндрическую трубку (рис. 1, a, b), и многослойные нанотрубки (МСНТ), включающие от 2 до 50 коаксиально вложенных графеновых цилиндров или конусов, расстояние между которыми составляет ~ 0.34 нм (см.^{18, 19}). На концах закрытых нанотрубок находятся «шапочки» конической или полусферической формы, которые в отличие от боковых поверхностей содержат не только шести-, но и пятичленные углеродные циклы.

Следует отметить, что кроме полых цилиндрических нанотрубок в зависимости от условий синтеза могут образовываться нанотрубки конические, спиралевидные, роговидные, бамбуковидные (состоящие из отдельных продолговатых закрытых секций), составленные из чередующихся конусов, а также L-, T- и Y-образные структуры. Кроме этого, в последнее время получены так называемые «наностручки» — нанотрубки, содержащие внутри фуллерены C_{70} или C_{60} .

Как правило, в многослойных нанотрубках больше дефектов, чем в однослойных. Дефекты графеновых слоев, судя по экспериментальным и расчетным данным, могут существенно влиять на электронные, механические и химические свойства нанотрубок. Линейные топологические дефекты — это содержащиеся в графеновом слое четырех-, пяти-, семи- или восьмичленные углеродные циклы вместо обычных шестичленных. Например, при изгибе нанотрубки с вогнутой стороны образуется семичленный цикл, а с выпуклой — пятичленный. В сформировавшихся нанотрубках под действием механических или иных воздействий могут появиться точечные дефекты. Примером может служить дефект Стоуна–Вэлса, который возникает при растяжении

углеродной нанотрубки (рис. 1, c).¹⁹ Следует отметить, что реакционная способность прямых нанотрубок отличается от реакционной способности изогнутых нанотрубок с топологическими дефектами.²⁰

Известно, что уникальной особенностью нанотрубок, характеризующихся высоким значением отношения длины к диаметру ($l/d \geq 1000$) и хорошей электронной проводимостью, является наличие предельно «острой» (порядка атомного размера) кромки, на которой под действием внешнего поля могут создаваться весьма высокие ($10^3 - 10^4$ В·мкм⁻¹) напряженности электрического поля, вызывающие полевую (автоэлектронную или туннельную) эмиссию электронов. Фундаментальные и прикладные аспекты полевой эмиссии в вакуум из углеродных наноструктур (как чистых, так и допированных различными веществами) широко обсуждаются в литературе.^{21, 22} Несомненно, интерес к этой проблеме стимулируется тем, что на большом числе лабораторных моделей продемонстрирована возможность применения нанотрубок в качестве материала для автоэмиссионных катодов.^{23–25} Однако до настоящего времени литературные данные относительно эффективности использования разных типов нанотрубок, несмотря на весьма высокий уровень экспериментальной техники, часто носят противоречивый характер. По-видимому, это обусловлено высокой чувствительностью структуры углеродных наноматериалов к малейшим нюансам их производства, а также сильной зависимостью эмиссионных характеристик от этой структуры. Определенной проблемой является и отсутствие четких общепринятых стандартов описания объектов исследования.

Структурные свойства нанотрубок (наличие одного или многих слоев, открытые или закрытые концы,[‡] дефектность и т.д.), способы получения, а также наличие (либо отсутствие) преимущественной ориентации относительно подложки определяют их эффективность в различных приложениях. Например, в вакуумных холодных эмиттерах тока рекордные значения пороговой разности потенциалов начала полевой эмиссии ($0.8 - 1.0$ В·мкм⁻¹) и плотности тока эмиссии (~ 4 А·см⁻²) показали однослойные углеродные нанотрубки;²⁶ для многослойных нанотрубок наблюдаются существенно более низкие значения тока полевой эмиссии вследствие уменьшения напряженности электрического поля из-за близости эквипотенциальных поверхностей коаксиальных графеновых слоев.

Необходимо отметить, что эмиссионные свойства зависят не только от геометрии, но и от того, в каком окружении находится индивидуальная нанотрубка. Установлено, что происходит экранирование электрического поля на ее кончике соседним эмиттером, если расстояние между ними меньше удвоенной длины нанотрубки.²⁷ Однако в электрохимических приложениях нанотрубок этот эффект элиминируется экранирующим действием полярного раствора электролита и поэтому в данном обзоре не рассматривается.

Полевая эмиссия описывается уравнением Фаулера–Нордгеймера, согласно которому наблюдается сверхэкспоненциальная зависимость эмиссионного тока (J) от электрического поля (F):

$$J = AF^2 e^{-(B\phi^{3/2}/F)}, \quad (1)$$

[‡] Как правило, раскрытие концов нанотрубок достигается в процессе их обработки концентрированными кислотами.

где A и B — константы, мало зависящие от электрического поля; ϕ — работа выхода электрона. Параметр F связан с напряженностью приложенного поля (V) выражением

$$F \approx 0.2 \frac{V}{r},$$

r — характерный радиус кривизны поверхности.

График уравнения Фаулера–Нордхеймера строится в координатах $\ln(JV^{-2})$ от V^{-1} . Линейный ход данной зависимости указывает на туннельный механизм эмиссии электронов; зная угол наклона графика и точки его пересечения с осями координат, можно определить площадь эмитирующей поверхности и работу выхода электрона при известном значении V .²² Принято считать, что график уравнения Фаулера–Нордхеймера линеен при низких токах, но отклоняется от линейности при больших значениях V и J из-за омического падения напряжения в нанотрубках.²⁸

По мнению большинства исследователей (см., например,^{29,30}), именно острия углеродных наноструктур становятся источниками эмиссии электронов при приложении электрического поля. Так, при исследовании эмиссии электронов из открытых и закрытых конических нанотрубок, образованных графеновыми слоями, авторы работы³¹ пришли к выводу, что основной вклад в эмиссионный ток дает испускание электронов из внешней границы конца конической трубки. Это согласуется с результатами работы³², в которой показано, что электрическое поле значительно усиливается вблизи вершины открытой нанотрубки из-за большого разброса напряженности локального поля, что обуславливает нелинейную зависимость тока в координатах уравнения Фаулера–Нордхеймера.

Авторы статьи³³, исследуя эмиссию из образцов, содержащих удлиненные и открытые нанотрубки, пришли к выводу, что также не наблюдается линейности графика уравнения Фаулера–Нордхеймера. Этим, по их мнению, подтверждается тот факт, что предельный ток эмиссии не описывается стандартной теорией туннелирования. Однако в работах^{34,35} экспериментально получены линейные зависимости $\ln(JV^{-2}) - (V^{-1})$.

Общепринято, что источником автоэлектронной эмиссии углеродной наноструктуры является ее кончик, в окрестности которого напряженность поля максимальна, однако в обзоре²² предположено, что и боковая поверхность нанотрубок также может служить эффективным эмиттером. При определенных ориентациях нанотрубки относительно направления внешнего электрического поля вклад эмиссии с боковой поверхности в полный ток может оказаться определяющим, так как боковая поверхность заметно больше поверхности кончика.

В то же время утверждается,³⁶ что: 1) эмиссия осуществляется ограниченным числом центров относительно небольшого размера; 2) для соответствия экспериментальных и вычисленных в рамках теории Фаулера–Нордхеймера зависимостей эмиссионных токов из углеродных наноструктур от внешнего электрического поля напряжение последнего должно быть больше на несколько порядков, чем действующие (использованные в эксперименте) значения, а величина работы выхода электрона из материала ниже общепринятой; 3) эмиссионные токи из углеродных нанотрубок, расположенных нормально к вектору электрического поля, выше, чем токи из трубок, ориентированных параллельно направлению внешнего поля.

Кроме того, авторы работы³⁶ предложили оригинальную теоретическую модель, с помощью которой можно описать механизм автоэлектронной эмиссии. Согласно этой модели, из-за возникающего вследствие температурного градиента локального внутреннего поля в углеродных наноструктурах, представляющих собой комбинацию графитоподобных (sp^2 -гибридизованные атомы углерода) и алмазоподобных (sp^3 -гибридизованные атомы углерода) фаз, уменьшается работа выхода. Температурный градиент возникает при прохождении тока через sp^2 - и sp^3 -фазы, причем последний выполняет роль охладителя.³⁷ При квантово-механическом моделировании распространения заряда и электростатического потенциала вдоль однослойной нанотрубки в процессе полевой эмиссии показано,³⁸ что на концах нанотрубки происходит усиление поля. В соответствии с расчетами, потенциальные барьеры на боковых стенках гораздо шире и выше, чем на вершинах нанотрубок, для которых определены минимальные параметры энергетического барьера эмиссии. Понижение высоты барьера, приводящее к значительному усилению туннельного тока, обусловлено проникновением внешнего поля к концам исследуемых структур.

Таким образом, представленный выше краткий обзор публикаций показал, что большинство исследователей считают основной причиной высоких токов эмиссии из углеродных наноструктур в вакуум особенности морфологии их поверхности — наличие острий и дефектов, приводящих к появлению участков с атомарными радиусами кривизны. В ряде работ обнаружено уменьшение высоты и ширины потенциального барьера выхода электрона из нанотрубок при наличии на эмитирующей поверхности адсорбированных атомов и молекул, в том числе воды.^{39–46}

По мнению авторов настоящего обзора, указанные особенности морфологии наноструктурированного углерода наряду с уникальной спецификой его электронного строения должны отразиться и на электрохимических характеристиках материалов, которые будут принципиально отличаться от характеристик обычных углеродных материалов. В пользу этого неочевидного предположения можно привести следующие экспериментальные факты. При исследовании фотоэмиссии на границе металл–электролит однозначно установлен факт существенного уменьшения работы выхода электрона в конденсированные среды, чем в вакуум. В частности, для водных растворов электролитов она уменьшается на 1.5–2.5 эВ в зависимости от потенциала электрода (E) (для всех металлов работа выхода в конденсированные среды составляет ~ 3.5 эВ при потенциале $E = 0.0$ В отн. нас.к.э. и линейно уменьшается при смещении потенциала в катодную область).^{47,48}

Показано также, что фотоэмиссионные свойства электродов на основе ОСНТ и металлических электродов аналогичны: в обоих случаях зависимость фототока от потенциала описывается степенной зависимостью с показателем, близким к 2.5. Это означает, что для электродов на основе ОСНТ, как и для металлов, работа выхода уменьшается на ~ 2.0 эВ при $E = 0.0$ В отн. нас.к.э., и главное — при сдвиге потенциала в катодную область происходит ее дальнейшее линейное уменьшение.⁴⁹

С одной стороны, если предположить, что на границе нанотрубка–раствор (аналогично тому, как на границе нанотрубка–вакуум) на атомарно острых участках наноструктур происходит уменьшение высоты и ширины энергетического барьера выхода электрона, то комбинация этого эффекта и существенного уменьшения работы выхода, зави-

щей от потенциала электрода, может привести к появлению заметных туннельных токов перехода электронов в раствор в катодной области. С другой стороны, в большинстве случаев перенапряжение двух(или много)электронных необратимых реакций обусловлено образованием энергоемких интермедиатов на стадии гетерогенного переноса первого электрона.⁵⁰ Однако в случае туннельного переноса в растворе появляются сольватированные электроны (e_s^-), которые обладают высокой реакционной способностью, либо электроны переносятся непосредственно на молекулы акцептора, находящиеся вблизи участка поверхности электрода с большой кривизной. Иными словами, существует возможность генерировать радикалы и ион-радикалы, минуя этап создания их высокоэнергетических предшественников. При этом принципиально изменится механизм электродных реакций.

Что касается анодной области потенциалов, то особенности электронной структуры нанотрубных материалов, заключающиеся в наличии незанятых электронных состояний, могут привести к ускорению электронного переноса и в реакциях электроокисления.

III. Электродные реакции на нанотрубных электродах

Одна из первых работ по электрохимии нанотрубных электродов появилась в 1996 г.⁵¹ С тех пор число публикаций, посвященных исследованию электрохимии углеродных нанотрубок, постоянно возрастает. Согласно информации, полученной с помощью базы данных⁵², общее число публикаций по электрохимии наноструктурированного углерода за 10 лет превысило 1800, в том числе опубликовано более 90 обзоров. Распределение публикаций по годам представлено на рис. 2. В то же время число публикаций по нанотрубным электродам уступает числу публикаций по электрохимии фуллеренов (за первые 10 лет их исследований число работ превысило 2000).⁵³ Вероятно, это обусловлено более выигрышными, с точки зрения электрохимиков, характеристиками фуллеренов: строго определенной молекулярной структурой, растворимостью в органических рас-

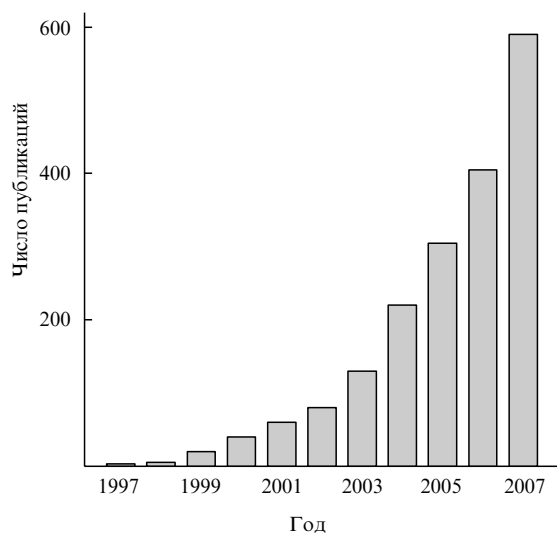


Рис. 2. Распределение числа публикаций, посвященных электрохимическим исследованиям нанотрубок углерода, по годам.⁵²

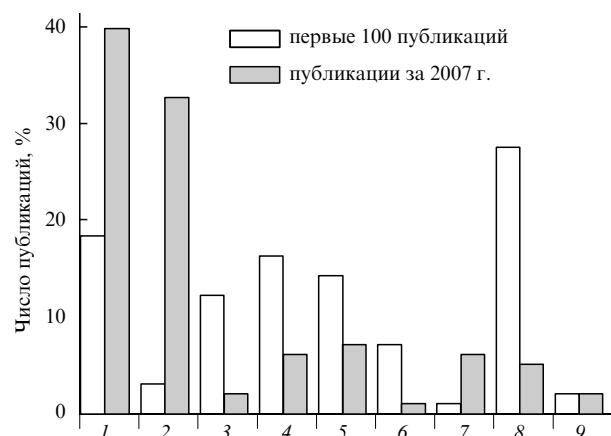


Рис. 3. Распределение публикаций по тематикам.⁵²

1 — кинетика, электрокатализ; 2 — сенсорика; 3 — накопление водорода; 4 — синтез, покрытия, пленки; 5 — суперконденсаторы; 6 — исследование физических свойств; 7 — топливные элементы; 8 — литиевые батареи; 9 — прочие области.

творителях, огромным числом химических производных, а также уникальными свойствами фуллеренов как деполяризаторов.

Из диаграммы распределения публикаций по направлениям исследований для первых 100 работ и за 2007 г. (рис. 3) видно, что наибольший интерес проявляется к исследованиям электрохимической кинетики и электрокатализа, далее следует применение нанотрубных электродов в качестве сенсоров, в основном для биоэлектрохимических приложений. Наиболее полными недавними публикациями по последнему направлению можно считать обзоры^{54–58}. Обращает на себя внимание уменьшение доли работ, посвященных аккумулярованию водорода, литиевым батареям и суперконденсаторам, т.е. по тематикам, доминировавшим в 2001–2002 годах. Вероятно, это связано с достижением приемлемых удельных характеристик на углеродных материалах и без использования нанотрубок различной морфологии, а также с решением научных проблем, предшествующих практическому применению нанотрубок.^{59, 60} В то же время работы по использованию углеродных нанотрубок в топливных элементах и по созданию полимер-углеродных наноструктурированных композиционных материалов с высокой электропроводностью являются весьма актуальными, и число публикаций по этим направлениям увеличивается.^{61–64}

По-видимому, первой работой, посвященной изучению электрохимического поведения нанотрубного электрода, была статья⁶⁵. Ее авторы исследовали мало охарактеризованную многослойную нанотрубку длиной ~ 5 мкм и диаметром ~ 200 нм. Циклические вольтамперограммы (ЦВА) восстановления $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ на нанотрубном электроде и цилиндрических микроэлектродах оказались близкими. С учетом этого был сделан вывод, что электрохимические свойства боковой поверхности нанотрубки аналогичны свойствам аморфного углерода. Форма вольтамперных кривых была близка к идеальной «нернстовской». В работе⁶⁶ в качестве электродов использовали пучки МСНТ ($d \approx 30$ нм, $l \approx 3$ мкм) в виде пористых колончатых структур. Исследовалась редокс-реакция гексацианоферрата калия (эталонного теста на обратимость системы), широко используемого при изучении электрохимических свойств различных углеродных электродов, для которых редокс-пара $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$

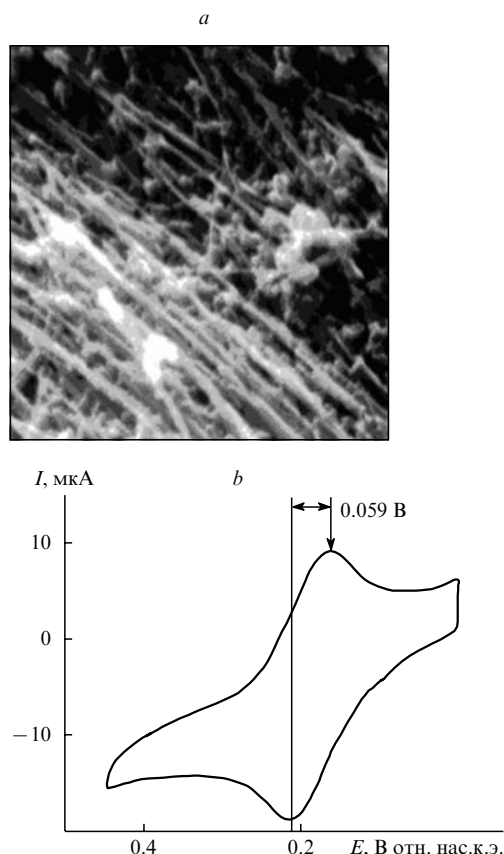


Рис. 4. Изображение МСНТ ($d = 2\text{--}5$ нм, $l = 2\text{--}6$ мкм) в электронном микроскопе (а) и циклические вольтамперограммы электрода на основе этих МСНТ (б).⁶⁶ Электролит — водный $5 \cdot 10^{-3}$ М раствор $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$.

является близкой к идеальной обратимой системе. Разность пиков ЦВА составила 0.059 В (для сравнения, на гладкой платине разность равна 0.088 В) и не зависела от скорости развертки потенциала (v) при ее изменении в диапазоне от 0.02 до $0.5 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$. Это полностью соответствует обратимому процессу с весьма высокой константой скорости $k_0 \approx 0.5 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ (рис. 4). По мнению авторов статьи⁶⁶, данное значение константы максимально для всех изученных к тому времени углеродных материалов. Причиной столь большой скорости электронного переноса (ЭП) авторы считали наличие вакантных электронных состояний в нанотрубках (при наличии таких состояний облегчается окисление реагента).

Аналогичный обратимый характер электрохимической реакции пары $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ установлен⁶⁷ на электродах, содержащих редко расположенные многослойные углеродные нанотрубки ($l \approx 8$ мкм, $d \approx 100$ нм, среднее расстояние между нанотрубками ~ 10 мкм), ориентированные перпендикулярно подложке. Авторы публикации⁶⁷ считают, что различие между формой ЦВА при прямой и обратной развертке потенциала, отличающееся от общепринятого, обусловлено либо частичным перекрытием диффузионных слоев индивидуальных наноэлектродов, либо неполной герметичностью изолирующего слоя между электролитом и проводящей подложкой, на которой выращены нанотрубки. С учетом относительно больших расстояний между МСНТ последняя причина представляется более вероятной.

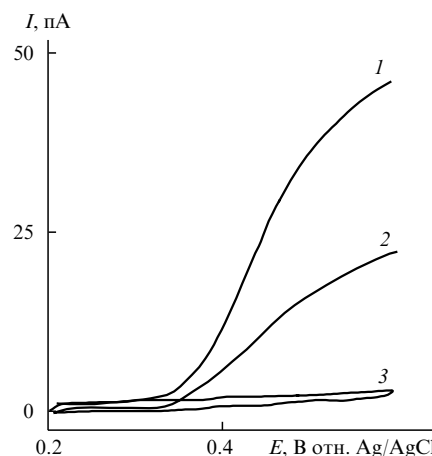


Рис. 5. Вольтамперограммы на индивидуальных ОСНТ с металлическим характером проводимости.⁶⁸ Длина нанотрубки 2 (1) и 1 мкм (2); 3 — контрольные измерения без нанотрубки в тех же экспериментальных условиях. Электролит — водный $1.2 \cdot 10^{-3}$ М раствор PF_6FcTMA .

В работах^{68,69} по исследованию электрохимии индивидуальных однослойных нанотрубок, выполненных на очень высоком экспериментальном уровне, регистрировали ток окисления ферроценилметилтриметиламмония (FcTMA^+) на боковой поверхности единичной высокоохарактеризованной⁸ нанотрубки в водных растворах без использования фонового электролита. При этом форма кривой ток — потенциал для обратимой реакции отклонялась от классической «нернстовской» формы. В области сканирования потенциала ток не выходил на диффузионное плато, что приводило к затягиванию волны (рис. 5). Полученные результаты хорошо описывались уравнением Батлера — Фольмера с еще более высокой, чем в работе⁶⁶, константой скорости электрохимической реакции — $k_0 = 4 \pm 2 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$. Близкое значение k_0 было получено для окисления FcTMA^+ на платиновом наноэлектроде. Авторы работы⁶⁸ не смогли прийти к определенному выводу: присуща ли такая высокая скорость ЭП собственно поверхности графенового листа, образующего ОСНТ, или она обусловлена дефектами на ее поверхности. Интересно, что кривые ток — потенциал были практически одинаковы для ОСНТ с металлической и полупроводниковой проводимостью.

Теоретически влияние электронной структуры ОСНТ на зависимость скорости электронного переноса от приложенного потенциала было впервые рассмотрено в работе⁶⁸. Плотность электронных состояний для ОСНТ вблизи уровня Ферми (E_F) относительно невысока, и это приводит к существенно большим расстояниям между электронными уровнями чем для обычных металлов. При приложении потенциала к границе электролит — ОСНТ происходит повышение или понижение E_F , приводящее к изменению заселенности уровней, причем возможно и отклонение от линейной корреляции

§ Термин «высокоохарактеризованная» означает, что в работе приведено большинство из общепринятых характеристик нанотрубок: изображение высокого разрешения, полученное с использованием электронного микроскопа, характерные диаметр и длина, состояние концов, способ получения, характер проводимости, количество примесей, удельная поверхность.

между изменением потенциала и соответствующим сдвигом E_F . Вследствие этого существенная часть скачка потенциала на межфазной границе принимает форму скачка химического потенциала нанотрубки.

Для описания вклада этого скачка в общее падение потенциала на границе раздела авторы применили широко распространенную модель двух последовательно соединенных конденсаторов, емкость которых равна соответственно емкости двойного электрического слоя (C_{dl}) и так называемой квантовой емкости (C_q).[¶] Расчеты зависимости константы скорости окисления k_{ox} как функции потенциала в рамках модели Герिशера–Маркуса, проведенные для двух крайних вариантов — «классического» $C_q \gg C_{dl}$ и «квантового» $C_q \ll C_{dl}$, — показали, что в первом случае зависимость немонотонная, хотя в обоих случаях ее вид определяется положением сингулярностей Ван-Хова. Кроме этого, было предсказано существенное различие кинетики электродных реакций для ОСНТ разного диаметра и с различной хиральностью. В частности, расчеты продемонстрировали значительные осцилляции k_0 в уравнении Батлера–Фольмера при изменении диаметра нанотрубки от 0.4 до 5 нм (рис. 6). В этой связи необходимо отметить, что экспериментальное наблюдение данного эффекта вряд ли возможно вследствие трудности регулирования диаметра ОСНТ в столь широком диапазоне. То же относится и к различию электрохимических характеристик ОСНТ с металлическим и полупроводниковым типами проводимости. Авторы отметили, что несмотря на заметное отличие рассчитанных зависимостей $k_{ox}(E)$, его недостаточно для прямого экспериментального определения природы проводимости нанотрубок. Скорость ЭП прямо связана с положением и заселенностью электронных уровней как редокс-системы, находящейся в электролите, так и электрода. С учетом этого было предположено, что в принципе при вольтамперометрических измерениях в растворах электролитов плотности состояний ОСНТ могут различаться на величину $\sim kT$. Однако экспериментальное наблюдение особенностей ЦВА возможно только для редокс-систем при выполнении следующих условий: быстрый по сравнению с ЭП массоперенос и изменение потенциала в широком интервале.

Работы^{72–75} посвящены электрохимии электродов, основой которых служил осадок из раствора диспергированных нанотрубок. Осадок содержал хорошо охарактеризованные ОСНТ, образующие нанобумагу. С помощью метода электронной микроскопии установлено, что использованная авторами нанобумага представляла собой субстанцию, содержащую однослойные нанотрубки с характерным диаметром 1.2–1.4 нм, слипшиеся под действием ван-дер-ваальсовых сил в связки (из ~ 30 нанотрубок) ленточной структуры. Из таких связок формируются более крупные агрегаты размером до сотен микрометров, имеющие вид ковров. Удельная емкость и поверхностная плотность нанобумаги составляли $30–35 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$ и $0.3–0.4 \text{ мг} \cdot \text{см}^{-2}$ соответственно. Несомненным достоинством нанобумажных электродов является отсутствие подложки и, как следствие, необходимости обеспечения электрического контакта между ней и нанотрубками. Измерения импеданса показали, что зависимость дифференциальной емкости нанобумаги от частоты измерения несколько отличается от аналогичной

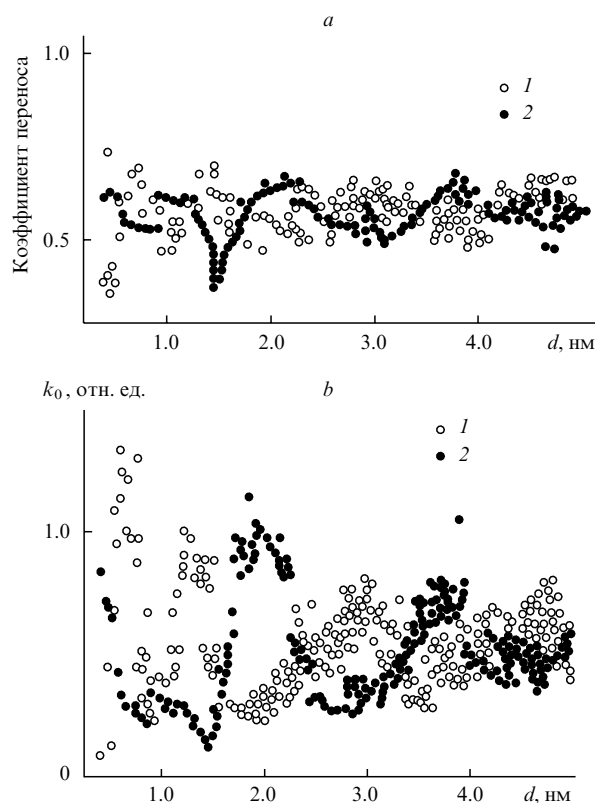


Рис. 6. Расчетные зависимости коэффициента переноса (a) и стандартной константы скорости (b) от диаметра ОСНТ с полупроводниковой (1) и металлической (2) проводимостью.⁶⁹

зависимости, полученной для базальной плоскости графита. Отличия обусловлены пористой структурой электрода. Для таких электродов вольтамперометрические и импедансные измерения, проведенные в воде, органических растворителях, водно-органических смесях и ионных жидкостях, показали, что характер вольтамперограмм и емкость электрода слабо зависят от природы инертного фонового электролита: зарядов ионов, гидрофобности, массы. В то же время с сожалением можно констатировать, что реакции электроокисления и электровосстановления деполаризаторов в этих работах не исследовались.

В последнее время получили развитие работы, авторы которых модифицируют электроды, комбинируя углеродные наноструктуры с различными биосоединениями, нанесенными на поверхность проводящей подложки, с целью усиления ее селективности, каталитической активности, биосовместимости.^{76–79} Таким способом получен ряд электрохимических биосенсоров на основе углеродных нанотрубок, продемонстрировавших принципиальную возможность определения сверхнизких концентраций биомолекул. Применение таких биосенсоров перспективно в медицинских и экологических целях.^{76,77} Подробная информация о характеристиках биосенсоров для определения таких соединений, как глюкоза, допамин, производные фенола, фосфорорганические пестициды, гимекромон и др., приведена в статьях^{78,79}. Биохимическая модификация облегчает селективный ЭП между активными центрами биосоединений и модифицированного наноструктурированного электрода. В качестве типичного примера на рис. 7 приведена весьма сложная гипотетическая схема окисления глюкозы до глю-

¶ Этот термин, введенный в работе⁷⁰ при теоретическом рассмотрении двумерного металла, применительно к полупроводниковым нанотрубкам впервые использован в статье⁷¹.

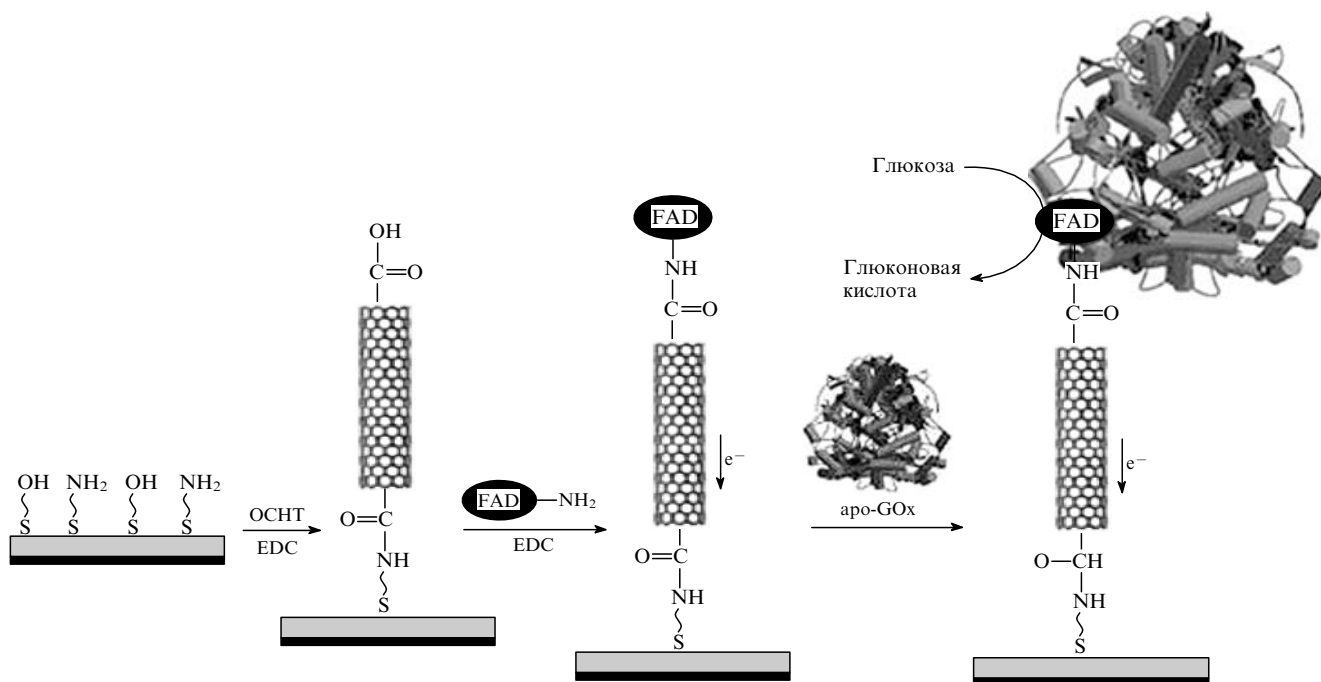


Рис. 7. Схема создания электрода на основе ОСНТ, модифицированных апо-глюкозооксидазой (апо- GO_x), и окисления на нем глюкозы.⁵⁸

На поверхность золотого электрода осажден монослой смеси 2-тиоэтанола и цистамина в соотношении 3:1, за счет которого происходит соединение с углеродными однослойными нанотрубками в присутствии гидрохлорида 1-этил-3-(диметиламинопропил)-карбодиимида (EDC). Далее к карбоксильным группам, находящимся на концах однослойных нанотрубок, присоединяют аминоксигнальные производные кофактора флавинадениндинуклеотида (FAD). На элементах FAD происходит собственно реакция окисления глюкозы.

коновой кислоты на модифицированном электроде на основе углеродных нанотрубок.⁵⁸

Анализ литературы показал, что в большей части работ акцент сделан на изучение ЭО различных соединений на электродах, модифицированных нанотрубками, в анодной области потенциалов.^{80–87} В качестве подложек для таких электродов чаще всего применяют стеклоуглерод (СУ). Кроме этого, ЦВА, зарегистрированные на СУ-электроде, используют и как репер при анализе полученных результатов. Модификация, как правило, заключается в нанесении на поверхность СУ суспензии нанотрубок, предварительно диспергированных в каком-либо органическом растворителе. Так, используя многослойные нанотрубки, диспергированные в дигексадецилгидрофосфате (ДНР), на СУ-подложке удалось обнаружить окисление 10-гидроксикампитотенина (НСРТ) в водных растворах хлорной кислоты.⁸⁰ Важно отметить, что появление четкого пика окисления НСРТ на дифференциальной импульсной вольтамперограмме наблюдается только при использовании электродов на основе углеродных нанотрубок (рис. 8). Авторы не дали однозначного объяснения этого эффекта, а указали в качестве возможных причин большую удельную поверхность, специфическое электронное строение и сильную адсорбционную способность МСНТ.

Аналогичные электрокаталитические свойства многослойных нанотрубок, ориентированных перпендикулярно подложке, продемонстрированы при окислении ряда других соединений.^{81, 82} Было показано,⁸² что селективное окисление глюкозы в водных растворах щелочей на МСНТ ($d \approx 200\text{--}400$ нм, $l \approx 10$ мкм) происходит при значительно более низких перенапряжениях (на ~ 0.4 В), чем на СУ-электроде (рис. 9). Ярким примером электрокаталитиче-

ского действия углеродных наноструктур служат реакции ЭО норэпинефрина и аскорбиновой кислоты, протекающие при существенно меньших потенциалах по сравнению с потенциалом окисления на чистом СУ-электроде.^{83, 84} Существенное снижение перенапряжения (на ~ 0.9 В) окисления сероводорода на углеродных нанотрубках ($d \approx 20\text{--}40$ нм, $l \approx 1\text{--}5$ мкм), по сравнению с перенапряжением на СУ-электроде, отмечено в публикации⁸⁵.

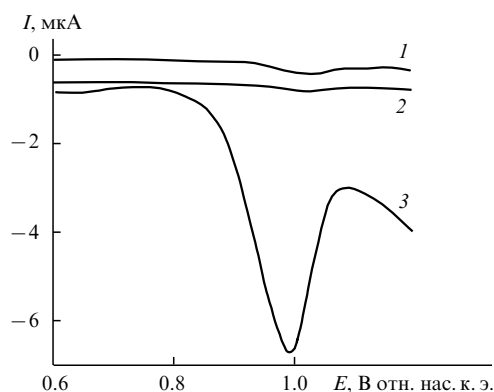


Рис. 8. Дифференциальные импульсные вольтамперограммы $5 \cdot 10^{-7}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$ НСРТ в 0.5 М растворе HClO_4 на различных электродах.⁸⁰

1 — СУ-электрод; 2 — СУ-электрод, модифицированный пленкой ДНР; 3 — СУ-электрод, модифицированный пленкой МСНТ-ДНР.

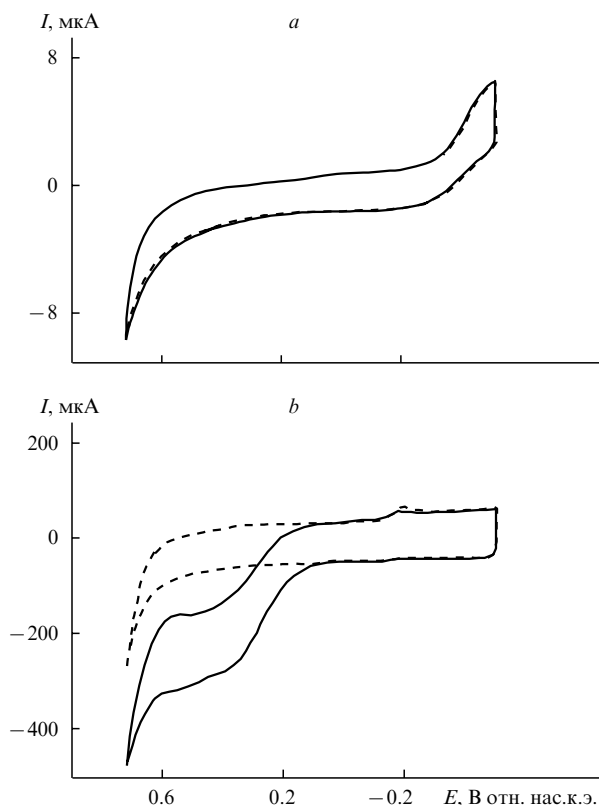


Рис. 9. Циклические вольтамперограммы на СУ (а) и ориентированных перпендикулярно СУ-подложке МСНТ (b).⁸² Пунктир — измерения в фоновом электролите. Электролит — $3 \cdot 10^{-2}$ М раствор глюкозы + 0.10 М NaOH.

Электрокаталитический эффект селективного окисления гуанина и аденина на углеродных нанотрубках, модифицированных β -циклодекстрином, обнаружен в работе⁸⁶. Авторы предположили, что такая модификация приводит к образованию трехмерной сетчатой структуры, способной накапливать гуанин и аденин на межфазной границе. В результате ток ЭО данных веществ существенно возрастает, и это позволяет довести предел их обнаружения до $0.1\text{--}0.2$ мкг $\cdot$ мл $^{-1}$. Работа⁸⁷ посвящена ЭО глутатиона на ориентированных углеродных нанотрубках методами циклической и квадратно-волновой вольтамперометрии. Циклические вольтамперограммы, зарегистрированные в растворе, содержащем глутатион, на электродах из нанотрубок, ориентированных перпендикулярно подложке, и на СУ-электроде принципиально различаются (рис. 10). С учетом этого авторы заявили о возможности аналитического определения глутатиона при использовании таких электродов.

В последнее время большое внимание уделяется и модификации собственно нанотрубок путем нанесения на их поверхность каталитически активных металлов.^{88–100} Такие композитные материалы чаще всего используют для изучения реакций окисления органических веществ применительно к разработке электродов для топливных элементов. Данные по окислению метанола при низких анодных потенциалах на сульфонированных углеродных нанотрубках, модифицированных платиной, приведены в статье⁸⁸. В этой работе продемонстрирована существенно большая электрокаталитическая активность электродов из сульфонированных нанотрубок, модифицированных платиной, по сравнению с ана-

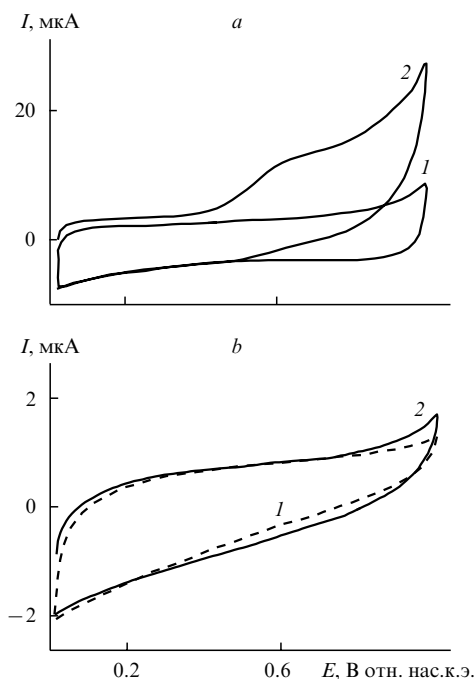


Рис. 10. Циклические вольтамперограммы на ориентированных МСНТ (а) и СУ (b) в 0.05 М фосфатном буферном растворе (рН 7.0) в отсутствие (1) и в присутствии $8 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$ глутатиона (2).⁸⁷

логичными по конструкции электродами на основе чистых нанотрубок и платины. Авторы связали этот экспериментальный результат с наличием сульфогрупп на поверхности углеродных наноструктур.

В исследованиях^{89,90} наблюдаемое повышение токов окисления и снижение перенапряжения окисления прокаина и нитрит-ионов при использовании модифицированных углеродных нанотрубок объяснено увеличением эффективной площади поверхности за счет сильной адсорбции деполаризаторов на углеродных наноструктурах. К аналогичному выводу пришли и авторы статей^{91,92}. В работе⁹¹ обнаружен электрокатализ ЭО водорода, обусловленный электроосаждением никеля на многослойные нанотрубки. В этой связи интересным представляется исследование⁹³, в котором осаждение платины наблюдалось только на открытые концы и дефекты МСНТ, появившиеся в процессе их мягкого окисления. Осадок платины, названный авторами нанокластерами (средний диаметр ~ 120 нм), имели грибовидную форму и состояли из Pt-кристаллитов с характерным размером ~ 13.0 нм. Высокая каталитическая активность многослойных нанотрубок, модифицированных нанокластерами платины, продемонстрирована при восстановлении кислорода и окислении метанола. Облегчение протекания перечисленных реакций, а также снижение перенапряжения восстановления метанола объяснено не только большой эффективной поверхностью платины и ее каталитической активностью, но и синергетическим эффектом композита Pt/МСНТ.

Авторам более поздней работы⁹⁴ путем нуклеации на дефектах, появившихся в результате допирования углеродных нанотрубок азотом, удалось синтезировать нанокластеры платины с характерным размером $d \approx 2.8$ нм. Нанотрубки были предварительно выращены на углеродной ткани, что в результате обеспечило максимально незатруд-

ненный переход электронов между тканью и нанокластерами платины и, как следствие, уникально высокую каталитическую активность такого электрода при ЭО метанола. Эти результаты согласуются с данными работы⁹⁵, в которой обнаружена более высокая каталитическая активность при инкорпорировании частиц платины ($d \approx 3.6 \pm 0.6$ нм) в допированные азотом МСНТ ($d \approx 200$ нм, $l \approx 40-50$ мкм), ориентированные перпендикулярно подложке, по сравнению с платиной, нанесенной на недопированные нанотрубки, и чистыми углеродными нанотрубками. Высокая электрокаталитическая активность Pt—Ru-наночастиц ($d \approx 4.8$ нм), осажденных на поверхность нанотрубок, при окислении метанола продемонстрирована в работе⁹⁶. Аналогичный каталитический эффект наблюдался при модификации поверхности МСНТ наночастицами палладия.⁹⁷ Наилучшие электрокаталитические характеристики при ЭО метанола были установлены⁹⁸ при нанесении Pt—Ru-частиц ($d \approx 7.7$ нм) на бездефектную (в противоположность данным работ^{94,95}) поверхность МСНТ ($d \approx 20-50$ нм, $l \approx 10$ мкм).

В работе⁹⁹ при электроокислении метанола и электровосстановлении кислорода обнаружена более высокая каталитическая активность композитных Pt/ОСНТ/СУ-электродов по сравнению с Pt/C/СУ-электродами. Электроокисление этиленгликоля на МСНТ, модифицированных Pt- и Pt—Ru-наночастицами, изучено в работе¹⁰⁰. Авторы показали, что и в этом случае каталитическая активность резко возрастает при нанесении металлических частиц на углеродные нанотрубки.

Таким образом, данная область исследований быстро развивается в направлении практического использования полученных результатов. Во многих работах предложены конкретные конструкции электродов для топливных элементов. Все авторы отмечают уникальные каталитические характеристики композитных электродов, которые создаются по сходным технологиям — путем осаждения наноразмерных частиц катализатора на углеродные нанотрубки. Однако, по общепринятому мнению, роль собственно нанотрубок сводится к созданию мест для нуклеации наночастиц катализатора и обеспечению хорошего токоподвода к этим частицам. Специфика нанотрубок проявляется только в том, что осаждение катализаторов начинается на атомарных дефектах их поверхности, т.е. в графеновый слой встраиваются наночастицы металлов с характерными размерами $\sim 2-4$ нм. При этом, как указано в работе⁹⁸, морфология поверхности нанотрубки влияет на соотношение компонентов при осаждении Pt—Ru-частиц. После нанесения катализатора самостоятельной роли в протекании электродных реакций поверхность нанотрубок не играет.

В работе¹⁰¹ электрокаталитический эффект связан с наличием на поверхности нанотрубок активных функциональных групп (гидроксильных, карбоксильных и др.), которые либо ведут себя как лиганды по отношению к определяемым соединениям, либо облегчают электронный перенос за счет образования водородных связей. К аналогичному выводу пришли и авторы публикаций^{102,103}, утверждающие, что электрокатализ восстановления кислорода и нитробензола на наноструктурированных углеродных электродах обусловлен наличием функциональных групп на их поверхности. В то же время в обзоре¹⁰⁴ отмечено: чем больше образуется функциональных групп в процессе модификации на концах и стенках нанотрубок, тем выше скорость ЭП, а процессы адсорбции существенной роли не играют.

Разработаны¹⁰⁵ и исследованы оригинальные электроды, состоящие из нанобумаги на основе гладких углеродных

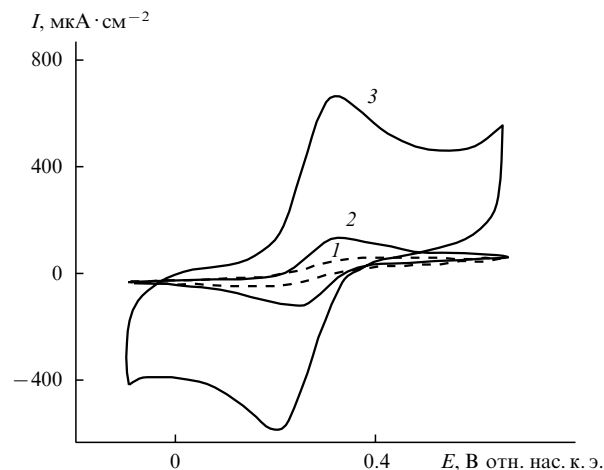


Рис. 11. Циклические вольтамперограммы на различных электродах в растворе 10^{-3} М $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 1$ М KCl .¹⁰⁵ Материал электрода: 1 — нанобумага из углеродных волокон, 2 — нанобумага с выращенными в ней МСНТ, 3 — образец 2, электрохимически окисленный в азотной кислоте. Скорость развертки потенциала $0.02 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$.

нановолокон ($d \sim 10$ мкм), поверхность которых использовалась в качестве подложки для выращивания МСНТ, ориентированных перпендикулярно к ней. Был установлен факт значительного повышения плотности тока восстановления $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ на таких электродах после их электрохимического окисления в растворе азотной кислоты (рис. 11). После окисления МСНТ кроме повышения электрохимической активности увеличились удельная поверхность и емкость — с 71 до $208 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ (измерения методом Брунауэра—Эммета—Теллера (БЭТ)) и с 19 до $165 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$ соответственно, — а также произошло изменение гидрофобного характера поверхности электрода на гидрофильный. По мнению авторов, причина этого — появление функциональных групп на поверхности МСНТ в процессе окисления, хотя приведенные в работе результаты исследования методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии высокого разрешения не подтверждают такую точку зрения. В то же время данные, полученные методом БЭТ, однозначно показали, что при окислении изменяется структура поверхности МСНТ, вследствие чего характерный размер пор уменьшается от $2.6-6.0$ до $1.4-3.0$ нм.

В связи с изложенным выше необходимо отметить, что по определению перенапряжение реакции не может зависеть от площади электрода, и его связь с величиной удельной поверхности, декларируемая некоторыми авторами, представляется маловероятной. То же относится и к соотношению между скоростью электронного переноса и поверхностной плотностью функциональных групп, естественно, в отсутствие взаимодействия между ними.

Многие исследователи, в противоположность упомянутому выше авторам, полагают, что причиной более высокой электрокаталитической активности нанотрубных электродов по сравнению с электродами, не содержащими углеродных нанотрубок, наряду с топологическими дефектами может быть особая электронная структура нанотрубок. Они считают, что основной вклад в такие свойства дают открытые концы нанотрубок, а не дефекты на их боковых стенках.¹⁰⁶⁻¹¹⁰ В статье¹⁰⁶ обращено внимание на то, что не всегда обработка кислотой углеродных нанотрубок приво-

дит к их функционализации. В частности, установлено, что нанотрубки, обработанные азотной кислотой, практически не содержат на своей поверхности функциональных групп, что четко показали вольтамперограммы и данные рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Авторы утверждают, что присутствие кислородсодержащих функциональных групп не приводит к повышению констант скоростей редокс-реакции гексацианоферрата калия и электровосстановления хлорида гексааминоуретия, а основной причиной электрохимической активности МСНТ является наличие топологических дефектов, находящихся на концах и на стенках нанотрубок. Число дефектов, по мнению авторов, увеличивается при разломе или разрыве структур (что противоречит выводам работ^{104, 105}). Аналогичная мысль высказана в работе¹⁰⁷, в которой обнаружена электрокаталитическая активность электродов на основе ОСНТ в редокс-реакции $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$. По предположению авторов, поверхности однослойных углеродных нанотрубок содержат много дефектов: пятичленные циклы на вершинах нанотрубок, дефектные пары пятичленный – семичленный циклы на боковых поверхностях. Кроме того, большая кривизна поверхности содействует поверхностной активации. Именно благодаря наличию таких дефектов облегчается перенос электрона между нанотрубками и находящимся в растворе редокс-центром.

Ввиду особой электронной структуры однослойные нанотрубки могут служить «молекулярной проволокой», по которой осуществляется быстрая доставка электронов к центру реакционного комплекса. В публикации¹⁰⁶ также утверждается, что источником существенной электрокаталитической активности наноструктур является высокая плотность топологических дефектов на единицу их площади.

В работе¹⁰⁸ изучено электрохимическое поведение электрода, состоящего из ориентированных нормально к подложке модифицированных путем обработки в кислоте открытых коротких ОСНТ ($d \approx 1.1 - 1.2$ нм, $l \approx 20 - 100$ нм, поверхностная концентрация $\sim 10^{13} - 10^{14}$ см⁻²). Трубки присоединены амидными связями к изолирующему монослою 11-амино-*n*-ундекантиола (AUT), нанесенному на подложку из золота (рис. 12). Несмотря на наличие изолирующего слоя между ОСНТ и золотой подложкой, зависимость ЦВА от ν для такого электрода хорошо описывается в рамках общепринятой в электрохимических измерениях эквивалентной схемы с заменой сопротивления раствора на «туннельное»

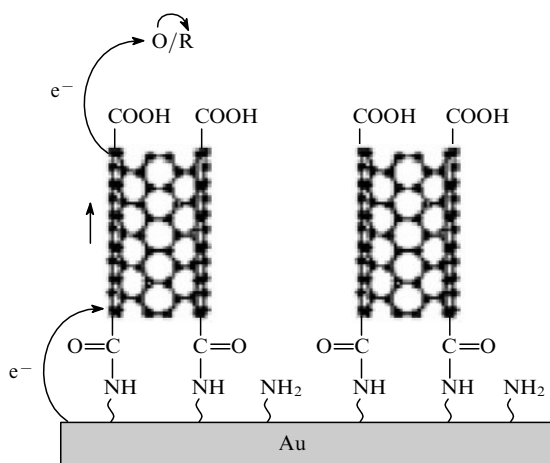


Рис. 12. Схема переноса электрона из Au/AUT/ОСНТ-электрода на редокс-центр O/R.¹⁰⁸

сопротивление изолирующего слоя. По мнению авторов, наличие π -сопряженной системы в остоле однослойной нанотрубки позволяет ей выступать в роли и акцептора, и донора электронов, а также обеспечивать ЭП между редокс-парой в растворе и золотым электродом. Так, в катодном процессе углеродная однослойная нанотрубка принимает электроны от атомов золота, при этом повышается энергия уровня Ферми ОСНТ, вследствие чего происходит отдача электронов редокс-паре. Авторы отметили, что специфика электронной структуры ОСНТ, проявляющаяся в большом числе занятых и вакантных электронных состояний, обуславливает не только быстрый электронный перенос между нанотрубкой и редокс-парой, но и облегчает туннелирование электронов между ОСНТ и подложкой. Однако облегчение ЭП на границе нанотрубка – раствор они не связали с наличием функциональных групп.

В обзоре¹⁰⁹ увеличение скорости электронного переноса на углеродных нанотрубках объяснено двумя причинами: хорошей смачиваемостью электрода (благодаря пористой структуре пучков нанотрубок) и особой электронной структурой поверхности графеновых слоев, образующих нанотрубки, которая определяется такими характеристиками, как хиральность, низкая размерность и топологические дефекты. Также предположено, что более высокую электрокаталитическую активность проявляют концы углеродных нанотрубок, а не их боковые стенки. Это согласуется с выводами теоретической работы¹¹⁰ о сильной зависимости емкостных характеристик графеновой ленты от формы ее краев. По мнению авторов, благодаря краевым эффектам плотность электронных состояний графеновой ленты может значительно изменяться даже при умеренной величине приложенного потенциала.

Работ по электровосстановлению соединений на наноструктурированном углероде заметно меньше, чем по электроокислению. Часть авторов также трактует качественное изменение условий протекания электродных реакций в терминах увеличения удельной поверхности и количества функциональных групп при использовании нанотрубных электродов.

В статьях^{111–115} облегчение перехода электронов с поверхности нанотрубок на деполаризатор в катодной области потенциалов, как и снижение перенапряжения восстановления пероксида водорода на электродах, модифицированных многослойными углеродными нанотрубками,¹¹⁶ объяснено увеличением эффективной удельной поверхности электрода, присутствием заряженных функциональных групп и адсорбированных молекул на поверхности углеродных структур, а также специфической электронной структурой нанотрубок. Высокие характеристики таких электродов обусловлены синергетическим действием этих факторов.^{117, 118} Как полагают авторы работы¹¹⁹, исследовавшие углеродные нановолокна ($d \approx 10 - 500$ нм), нанесенные на СУ-подложку, электролит проникает в пространство между волокнами, что способствует увеличению удельной емкости до $60 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$ и получению высоких фарадеевских токов. В таком случае отношение ток:емкость для нановолокна в три раза больше, чем для СУ-электрода. Приведенные в работе результаты измерений методом БЭТ показали, что доступная для молекул газа (N_2) поверхность нановолокон оказалась заметно меньше поверхности, доступной для раствора электролита.

Вместе с тем многие исследователи связывают наблюдаемое облегчение ЭВ с особенностями строения поверхности наноструктурированного углерода. Авторы рабо-

ты¹²⁰ объяснили снижение перенапряжения восстановления деполаризаторов, в частности электровосстановления кислорода при низких потенциалах, на модифицированной пленке нанотрубок наличием особых образований из графеновых слоев нанометрового диаметра со специфической электронной структурой и топологическими дефектами на поверхности.

Следует отметить работы^{121, 122}, в которых изучались электрохимические свойства многослойных нанотрубок ($d \approx 40-60$ нм, $l \approx 40-50$ мкм, плотность распределения $\sim 2 \cdot 10^4$ см⁻²), ориентированных нормально к подложке, подвергнутых плазменной обработке ионами аргона и водорода с целью создания дефектов их структуры. Методом КР-спектроскопии установлено, что ионы аргона встраиваются в графеновую решетку, при этом поверхность нанотрубок заряжается и образуются дефекты с электроакцепторными свойствами, которые вызывают укорочение длины sp^2 -связей. В противоположность этому при обработке МСНТ ионами водорода происходит сшивка оборванных связей, т.е. своеобразное «залечивание» дефектов, вследствие чего исчезают реакционные центры на поверхности. На примере исследования редокс-пары $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ показано, что для обработанных аргоном МСНТ характерна обратимо-квазиобратимая кинетика электродных реакций, в то время как после обработки в водородной плазме происходит пассивация МСНТ, вследствие чего электродные реакции становятся необратимыми, а разность пиков электровосстановления и электроокисления $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ достигает ~ 0.24 В. По мнению авторов, зная природу дефектов углеродных нанотрубок, можно установить их связь с характером протекания электрохимических процессов. Вывод о существенно большей электрокаталитической активности МСНТ, допированных азотом, по сравнению с активностью чистых нанотрубок сделан и в публикации⁹⁵.

По данным работы¹²³, создание дефектов в пленках нанотрубок путем их обработки озоном привело к резкому уменьшению (с 88.4 до 9.4 Ом·см⁻²) сопротивления переноса заряда в реакции восстановления триодид-иона. Интересно, что этот результат перекликается с результатами исследования влияния допирования нанотрубок азотом и бором на эмиссионные характеристики. В обоих случаях установлены существенное снижение работы выхода (например, для нанотрубок, допированных бором, на ~ 1.7 эВ) и, как следствие, существенное улучшение параметров полевой эмиссии.^{43, 124, 125}

В статье¹²⁶ показано, что более вероятна функционализация концов МСНТ, чем боковых стенок, а специфика функциональных групп, находящихся на краях нанотрубки, определяет скорость ЭП (в ряде случаев электродные реакции ускоряются). К примеру, при использовании электрода на основе ОСНТ, модифицированного дигексадецилфосфатом, на вольтамперограммах четко видны два пика (при -0.39 и -0.93 В) восстановления кислорода в 0.1 М растворе NaOH. В случае СУ-электрода второй пик вообще не наблюдается (рис. 13).

В работе¹²⁷ диспергированные в различных органических полиэлектролитах ОСНТ наносили в виде пленки на поверхность СУ-электрода. Было показано, что при такой модификации обеспечивается эффективное определение пероксида водорода при низких рабочих потенциалах. Авторы пришли к однозначному выводу, что причиной снижения перенапряжения восстановления H_2O_2 на таких электродах является высокая электрокаталитическая активность кончиков нанотрубок, ориентированных нормально к поверхности элект-

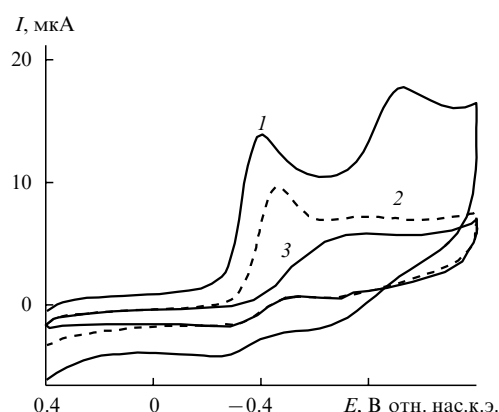


Рис. 13. Циклические вольтамперограммы восстановления кислорода в 0.1 М растворе NaOH на различных электродах.¹²⁰ Материал электрода: 1 — СУ, модифицированный пленкой ОСНТ-DHP; 2 — СУ; 3 — СУ, модифицированный пленкой DHP.

рода, а не их большая удельная поверхность. Это соответствует утверждениям¹²⁸ о том, что на электрохимические свойства электродов, модифицированных углеродными нанотрубками, влияет ориентация последних.

Экспериментально показано более успешное использование в электрохимических измерениях пучков ориентированных углеродных нанотрубок по сравнению со случайно диспергированными нанотрубками. С учетом этого в первом случае можно более эффективно осуществлять электронный перенос между углеродными наноструктурами и редокс-активными центрами. Данный экспериментальный факт обусловлен тем, что в случае нанотрубок, ориентированных нормально к подложке, электроны могут перемещаться между проводящей подложкой и функциональными группами по одной нанотрубке. Для беспорядочно ориентированных нанотрубок вероятны два варианта переноса электрона. Первый, прыжковый, — от одной нанотрубки к другой, возможно, и через стенки нанотрубок. Очевидно, что такой способ существенно затруднен по сравнению с транспортом электрона вдоль единичной нанотрубки. Второй вариант представляется аналогичным процессу в редокс-полимере, где диффузия разнозаряженных ионов к редокс-центру является скоростьюопределяющей стадией. Однако, по мнению авторов данного обзора, объяснить результаты этой работы можно более высокой электрохимической активностью кончиков нанотрубок по сравнению с активностью боковой поверхности (что соответствует предположению, высказанному в статье¹²⁷), а также очевидным улучшением доступа электролита и, следовательно, реакционных частиц к этим кончикам в случае ориентированных нанотрубок по сравнению с неориентированными.

Необходимо отметить, что подавляющее большинство работ по восстановлению различных соединений проведено на электродах, содержащих модифицированные нанотрубки. Результаты, подтверждающие наличие специфики протекания электродных реакций на таких структурах, получены и в цикле исследований¹²⁹⁻¹³⁴. Однако в отличие от предыдущих работ в них наблюдалось увеличение тока ЦВА на хорошо очищенном нанобумажном электроде (рис. 14,а) при добавлении в водный раствор акцептора сольватированных электронов (N_2O). Характеристики ОСНТ и нанобумаги на их основе были близки к использованным в работах⁷²⁻⁷⁴. С целью устранения следовых количеств поверхностно-

активных веществ на поверхности ОСНТ образцы помещали в воду и облучали γ -квантами (кобальтовая установка) дозой ~ 50 Мрад. Такая обработка приводит к заметному увеличению емкости образцов в области низких частот измерений и, следовательно, поверхности, доступной для электролита.¹³² Важно отметить, что под действием активных радикалов (ОН, Н), образующихся в воде при γ -радиолизе, происходит деструкция органических примесей до H_2O и CO_2 ; но методами спектрофотометрии (спектрофотометр UV-Vis-NIR для ультрафиолетовой, видимой и ближней инфракрасной областей спектра) и КР-спектроскопии функциональные группы на поверхности нанотрубок после облучения не обнаружены.

Увеличение тока при добавлении в раствор N_2O , полностью отсутствовавшее для СУ-электрода, по мнению авторов, однозначно не обусловлено тривиальным электровосстановлением оксида азота(I) на поверхности нанотрубного электрода, поскольку амплитуда тока практически не зависит от скорости развертки потенциала при изменении последней в диапазоне $0.01\text{--}0.5\text{ В}\cdot\text{с}^{-1}$. Этот эффект был объяснен инъекцией электронов в раствор электролита с атомарно острых участков углеродных наноструктур. Такой процесс приводит к образованию сольватированных электронов, которые затем захватываются молекулами N_2O . Аналогичным образом были исследованы электроды из нитевидных и колончатых наноструктур углерода. Первая из структур (см. рис. 14, *b*) представляет собой однослойную нанотрубку диаметром $2\text{--}4\text{ нм}$, покрытую оболочкой диаметром $50\text{--}130\text{ нм}$, состоящей из неупорядоченного графитоподобного углерода.¹³⁵ В последнем случае наноструктурированный углерод, по данным сканирующей электронной микроскопии, состоял из колоннообразных структур ($l \approx 2\text{--}3\text{ мкм}$, $d \approx 50\text{ мкм}$), ориентированных параллельно оси катодного депозита (см. рис. 14, *c*). На полусферических вершинах этих структур находились МСНТ ($d \approx 20\text{--}30\text{ нм}$, $l \approx 1\text{ мкм}$) (см. рис. 14, *d*). Для этих структур также были получены

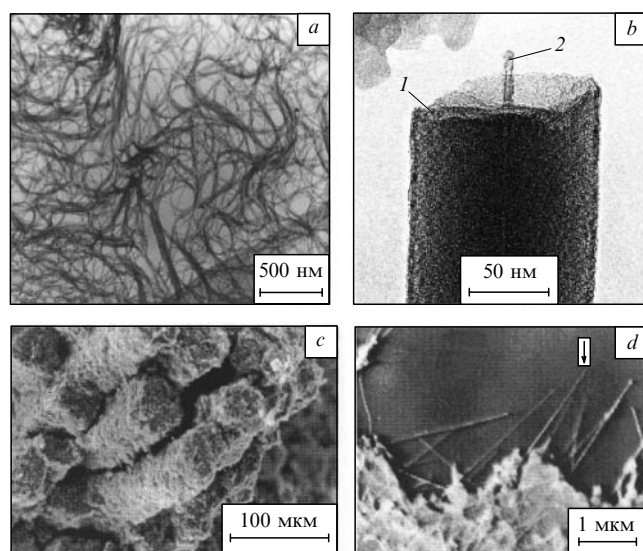


Рис. 14. Изображения наноструктурированного углерода, полученные методом сканирующей электронной микроскопии. *a* — нанобумага; *b* — окончание нитевидной структуры, 1 — внешняя оболочка, 2 — внутренняя одностенная нанотрубка;¹³⁵ *c* — колончатые структуры; *d* — вершина колончатой структуры при большем увеличении.¹³⁶

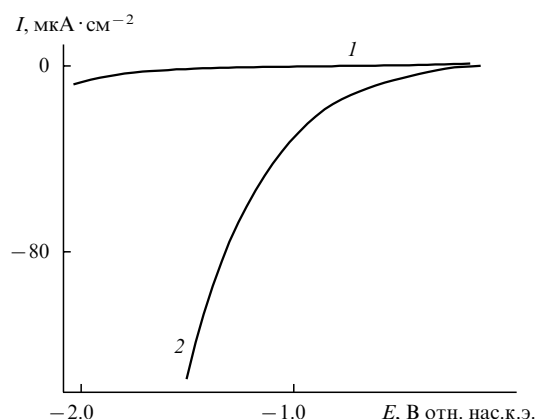


Рис. 15. Изменение плотности тока восстановления иона NO_3^- на стеклоуглеродном (1) и колончатом (2) электродах в зависимости от потенциалов.¹³¹ Электролит — $0.1\text{ М Na}_2\text{SO}_4 + 10^{-2}\text{ М NaNO}_3$. Скорость развертки потенциала $0.05\text{ В}\cdot\text{с}^{-1}$.

экспериментальные доказательства наличия инъекции сольватированных электронов при умеренных катодных потенциалах.

В качестве примера на рис. 15 приведены зависимости плотности тока от потенциала в растворах, содержащих трудновосстанавливающийся ион NO_3^- , на СУ- и колончатом электродах. Видно, что на колончатом электроде восстановление NO_3^- наблюдается уже при $E \approx -1.0\text{ В}$; значит, снижение перенапряжения при использовании МСНТ составляет $\sim 0.9\text{ В}$, что сравнимо с данными работы⁸⁵ по снижению перенапряжения при окислении сероводорода на нанотрубном электроде.

Для выявления связи морфологии поверхности с величиной тока эмиссии электронов были измерены вольтамперограммы на электрохимически заточенном вольфрамовом электроде, для которого также наблюдается снижение перенапряжения выделения электронов по сравнению с перенапряжением для полированных металлических электродов.¹³⁴ Необходимо еще раз подчеркнуть, что при наличии на поверхности электрода участков с высокой кривизной снижение перенапряжения электродных реакций не зависит от удельной поверхности электрода, а определяется его морфологией. В частности, удельная поверхность электродов, использованных в работах^{130–134}, изменялась от $8.0\text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$ для колончатого электрода до $600\text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$ для нанобумажного, а снижение перенапряжения выделения электронов по сравнению с перенапряжением их выделения в случае гладкого СУ-электрода находилось в диапазоне $0.8\text{--}0.6\text{ В}$ для обеих структур.

Наиболее убедительные экспериментальные доказательства наличия инъекции электронов даже при умеренных катодных потенциалах получены в работах, авторы которых использовали растворы гексаметилфосфортриамида (НМРА). В таких растворах можно получить стационарную концентрацию e_s^- при комнатных температурах. Показано,^{133, 134} что полученные при использовании нанотрубных электродов в области умеренных катодных потенциалов физические и химические характеристики раствора НМРА, содержащего сольватированные электроны, полностью совпадают с наблюдавшимися ранее (см.^{137, 138}) при выделении электронов из гладких металлических электродов при крайне высоких катодных потенциалах.

Таким образом, независимо от физической природы инжекции, которая остается пока неясной, появилась перспектива «обойти» гетерогенную реакцию переноса первого электрона при использовании углеродных наноструктур в качестве эмиттеров электронов. В этом случае электрокаталитический эффект обусловлен крайне высокой реакционной способностью сольватированных электронов, которые гетерогенно реагируют со многими органическими и неорганическими веществами с константами скорости, близкими к диффузионным. Как правило, в результате получают активные интермедиаты — радикалы и ион-радикалы, быстро восстанавливающиеся на электроде при умеренных катодных потенциалах.

Что касается механизма инжекции, то наиболее вероятным представляется туннельный перенос электронов под барьером, ширина которого уменьшается за счет большой кривизны поверхности, присущей краям графеновых листов, либо обусловленной топологическими дефектами боковой поверхности углеродных нанотрубок.^{139, 140} В пользу такой точки зрения свидетельствуют результаты работ^{141, 142}, в которых заметные туннельные токи образования e_s^- наблюдали только для наноструктурированного Ag-электрода. Однако нельзя исключить и механизмы, связанные либо со своеобразным «растворением электронов» с атомарно острых мест поверхности нанотрубок, либо с туннельным переносом электронов на реакционный центр, находящийся в растворе вблизи острого участка поверхности. Похожий эффект наблюдался в работах^{141, 142} для неравновесных электронов, образовавшихся при нагреве электрода пикосекундным лазерным импульсом.

Следует подчеркнуть, что снижение перенапряжения ЭВ деполаризаторов, наблюдаемое при использовании наноструктурированных электродов, легко объясняется в рамках предположения об инжекции сольватированных электронов. Таким образом, при использовании электродов, содержащих элементы большой кривизны в качестве эмиттеров электронов, изменяется механизм электродных реакций, что по существу является размерным эффектом в электродной кинетике. Подробное рассмотрение различных вариантов

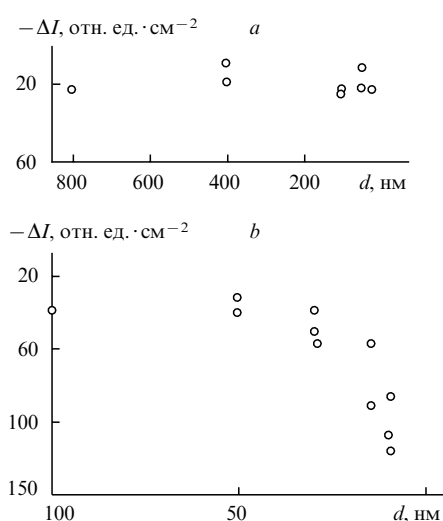


Рис. 16. Зависимости относительной плотности тока от размеров частиц золота в интервалах от 100 до 800 нм (а) и от 0 до 100 нм (б).¹⁴⁶

Электролит — 0.1 М раствор KOH, $E = -0.8$ В отн. нас.к.э.

размерных эффектов в электрохимии проведено в обзорах^{143, 144}. Указанная тематика остается весьма актуальной, и со времени опубликования этих обзоров появилось достаточно большое число работ, затрагивающих проблему влияния характерного размера структурной единицы поверхности электрода на его электрокаталитические свойства. В качестве типичного примера можно указать на публикации^{145, 146}, в которых для Au-электрода экспериментально определен критический размер частиц, соответствующий его максимальной электрокаталитической активности. Для электродов, состоящих из частиц золота, уменьшение их характерного размера в диапазоне от 800 до 30 нм фактически не приводит к изменению плотности тока (рис. 16). Однако при дальнейшем снижении размера до 15–10 нм наблюдается существенное повышение плотности тока. Авторы этих работ пришли к выводу, что уменьшение частиц незначительно влияет на каталитические свойства электрода до тех пор, пока не будет достигнут критический минимальный размер. Интересно, что эти выводы согласуются с результатами работ^{84–95} по исследованию электрокаталитических свойств наночастиц металлов, нанесенных на поверхность нанотрубок.

IV. Адсорбционные свойства нанотрубок

Одной из замечательных особенностей нанотрубок являются их уникальные сорбционные характеристики. Поскольку углеродные нанотрубки — двумерные структуры, вся их масса заключена в графеновом слое. Это определяет anomalously высокую удельную поверхность нанотрубок (максимальное теоретическое возможное значение $\sim 1300 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ для одной стороны графенового листа) и обуславливает особенности их электрохимических и сорбционных свойств. Реальная удельная поверхность измеряется методом БЭТ.[†] Если образец содержит микропоры, то они заполняются жидким (сконденсировавшимся) азотом при давлениях, много меньших давления насыщения паров азота при данной температуре.¹⁴⁷ В методе БЭТ по объему жидкого азота, находящегося в микропорах, находят площадь, занимаемую мономолекулярной пленкой азота, а затем определяют площадь мнимой (кажущейся) удельной поверхности. Таким образом, для различных углеродных материалов, не содержащих нанотрубок, были получены значения удельной поверхности на уровне $3000 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$. Что касается ОСНТ, то для наиболее чистых образцов порошков и нанобумаги площадь внешней удельной поверхности составляет $500 - 700 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$.

В работе¹⁴⁸ изучена адсорбция анилина и пиридина на углеродных электродах из органических и водно-органических растворителей. Установлено большое различие в строении двойного электрического слоя на границах углеродный электрод — этанол, *n*-пропанол, ацетонитрил, вода. Различие, по мнению авторов, связано с разной проводимостью растворов, обуславливающей неравномерности сопротивления электролитов в порах углеродной матрицы, согласно модели де Леви.¹⁴⁹ Более подробно сорбционные свойства углеродных наноструктур, а также различных производных нанотрубок рассмотрены в обзорной работе¹⁵⁰.

Полые однослойные нанотрубки привлекательны для использования в качестве мембран и адсорбентов.¹⁵¹ Адсорб-

[†] Этот метод дает корректные результаты только для поверхностей, не содержащих микропор.

ционные свойства нанотрубок зависят от трех факторов. Во-первых, от количества адсорбционных мест. Как указывалось выше, из-за сильных ван-дер-ваальсовых взаимодействий нанотрубки объединяются в жгуты. Однако следует учитывать, что не все пространство жгутов равнодоступно молекулам, поскольку существуют предпочтительные места их локализации. Во-вторых, открытые концы нанотрубок могут влиять на адсорбционную емкость образца. Установлено, что закрытые нанотрубки, концы которых заблокированы функциональными группами, вносят меньший вклад в общую адсорбцию, чем открытые. Поэтому для улучшения сорбционных характеристик необходимо обрабатывать нанотрубки с целью открыть их концы. В-третьих, недостаточная чистота образцов наноматериалов может ограничить места адсорбции.

В теоретической работе¹⁵², посвященной изучению адсорбции молекул газа в узлах нанотрубок, кинетику адсорбции моделировали с использованием метода Монте-Карло. Авторы полагают, что адсорбцию частиц в виде одномерной цепи можно описать двумя способами: внешней кинетикой (рассматривается внешняя поверхность узлов нанотрубок, которая непосредственно подвергается действию газа) и внутренней (рассматривается диффузия газа через поры, внутри трубок и между каналами).

Эффекты, связанные с адсорбцией, ярко проявляющиеся при автоэлектронной эмиссии на границе наноструктурированный углерод–вакуум, исследованы как теоретически,^{40–42} так и экспериментально.^{43,44} С точки зрения электрохимии, особенно интересна работа⁴⁰, в которой установлено, что молекулы воды, адсорбированные на вершинах нанотрубок, значительно усиливают ток туннельной эмиссии. Показано, что при больших электрических полях на кончике углеродных структур повышается энергия связи, вследствие чего там стабилизируются отдельные молекулы воды, при этом понижается потенциал их ионизации, что способствует более легкому выделению электронов. Дальнейшее понижение энергии ионизации связано с образованием кластеров воды на вершинах нанотрубных электродов.

Аналогичные наблюдения описаны в публикации⁴¹, авторы которой считают, что работа выхода электронов из нанотрубок уменьшается в присутствии адсорбатов. Это способствует повышению тока эмиссии (увеличение тока вызвано адсорбционно-индуцированными резонансными состояниями ниже уровня Ферми). Следовательно, на параметры потенциального барьера выхода электронов должен влиять электронный переход между атомами углерода нанотрубок и атомами адсорбента. Подобный эффект исследовался в работе⁴². Было проанализировано влияние молекул воды, адсорбированных на вершине нанотрубок, на потенциал ионизации. По мнению авторов, из-за электростатических взаимодействий между дипольными моментами водных комплексов, состоящих из одной или нескольких молекул, и нанотрубки дестабилизируется высшая занятая молекулярная орбиталь нанотрубки, а также понижается потенциал ионизации и увеличивается полевая эмиссия. Наблюдается тенденция понижения потенциала ионизации в углеродных нанотрубках с увеличением дипольного момента линейных адсорбатов.

Увеличение тока полевой эмиссии при нанесении бора на поверхность углеродных нанотрубок экспериментально обнаружено в работе⁴³. Показано, что нанотрубки, покрытые бором, характеризуются высокой локальной плотностью электронных состояний вблизи уровня Ферми. Этот факт подтвержден и расчетами, показывающими понижение

работы выхода электронов из нанотрубок, на краях которых располагаются атомы бора. В статье⁴⁴ опубликованы результаты детального исследования эмиссии электронов из однослойных нанотрубок с открытыми концами, на которых адсорбировались анионы BH^{2-} , NH^{2-} . Установлено, что при наличии адсорбатов туннельный барьер снижается, локальное поле усиливается (особенно на концах нанотрубок) и улучшаются эмиссионные характеристики.

Таким образом, в ряде случаев адсорбаты, несомненно, могут существенно облегчать выход электронов из нанотрубных катодов. В этой связи интересно рассмотреть публикации, посвященные влиянию атомов, адсорбированных на поверхности углеродных структур, на электрохимические потенциалы окисления и восстановления деполяризаторов. Детальное исследование этого явления проведено в работах^{153,154}. В частности, авторы статьи¹⁵³ рассмотрели влияние адсорбции фенотиазиновых красителей (толудинового голубого и азура-С) на определение дигидроникотинамид-адениндинуклеотида (NADH) при использовании в качестве электродов углеродных нанотрубок. Показано, что токи окисления NADH, полученные для электродов, на поверхности которых находились адсорбированные молекулы красителей, были значительно больше, чем токи, полученные для чистых нанотрубок. Следует отметить, что у последних в отсутствие адсорбированных слоев на ЦВА вообще не наблюдались пики окисления изучаемого соединения в исследуемой области концентраций. Кроме того, при наличии адсорбатов на поверхности исследуемого электрода NADH окисляется при более низких потенциалах.

Аналогичные выводы сделаны и в работе¹⁵⁴, в которой зафиксированы большие токи при электроокислении гуанина и аденина на нанотрубном электроде в присутствии адсорбата. Этот эффект объяснен электростатическим взаимодействием функциональных групп адсорбатов с поверхностью электрода, облегчающим ЭП. В статье¹⁵⁵ снижение перенапряжения и увеличение высоты пика окисления на ЦВА в растворах гидразина объяснено наличием адсорбированной металлической примеси, вызывающей электрокаталитический эффект. По мнению авторов, на таких углеродных структурах достигается низкий предел обнаружения при аналитическом определении гидразина.

Исследование¹⁵⁶ посвящено изучению собственно адсорбции электрохимически неактивного органического адсорбата — камфары — на углеродных наноструктурированных электродах различной морфологии (в виде нанобумаги, колончатой и нитевидной структур). Выбор именно этого адсорбата обусловлен тем, что камфара, обладающая высокой аттракционной постоянной (≥ 4.5), образует на гладких металлических электродах конденсированный адсорбционный слой, параметры которого хорошо изучены (см.¹⁵⁷). Измерения дифференциальной емкости нанобумажного и колончатого электродов во всех областях используемых потенциалов и частот измерений показали, что в растворах сульфата натрия с добавкой 10^{-4} М растворов камфары емкость этих электродов в 3–5 раз выше, чем в растворах, не содержащих адсорбата. Зависимости емкости от потенциала для нанобумажной структуры приведены на рис. 17.

Наблюдаемый эффект можно однозначно связать с увеличением истинной емкости электрода, так как, учитывая отсутствие заметных фарадеевских токов в диапазоне потенциалов от -0.7 до -0.1 В отн. нас.к.э. и высокие частоты измерений, можно пренебречь вкладом псевдоемкости в измеряемую емкость.

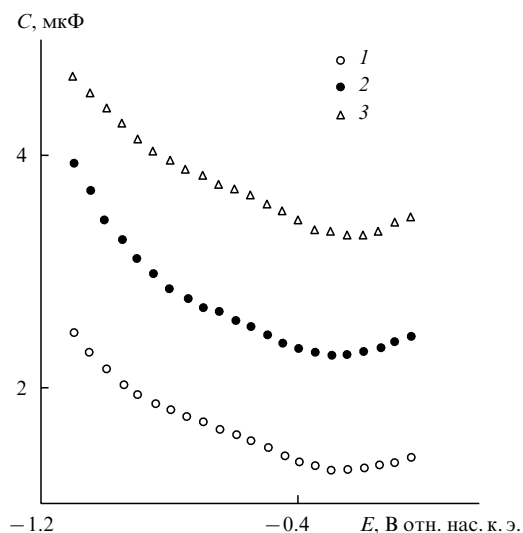


Рис. 17. Зависимости емкости нанобумажного электрода от потенциала в 0.1 М растворе Na_2SO_4 (1) и в таком же растворе с добавками 10^{-4} (2) и 10^{-3} моль $\cdot$ л $^{-1}$ (3) камфары.¹⁵⁶ Частота измерения 1117 Гц.

При наличии конденсированного адсорбционного слоя емкость двойного электрического слоя на исследуемой поверхности уменьшается. Этот экспериментальный факт можно объяснить только существенным увеличением площади электрода, доступной для электролита. Учитывая различие морфологии нанобумажного и колончатого электродов (см., например, рис. 14), авторы предположили, что увеличение дифференциальной емкости связано с частичным распадом жгутов, в которые объединяются ОСНТ нанобумажного электрода, а для колончатых электродов — с расщеплением углеродных «чешуек», образующих ориентированные колончатые структуры. По всей видимости, это является своеобразным проявлением эффекта Ребиндера в электрохимии.¹⁵⁸ Суть этого эффекта заключается в пластифицирующем действии растворов органических поверхностно-активных веществ на твердые материалы. Термодинамически эффект Ребиндера обусловлен уменьшением работы образования новой поверхности при деформации в результате понижения свободной поверхностной энергии твердого тела под влиянием окружающей среды. Молекулярная природа этого эффекта проявляется в облегчении разрыва и перестройки межмолекулярных (межатомных, ионных) связей в твердом теле в присутствии адсорбционно-активных и вместе с тем подвижных инородных молекул (атомов, ионов).¹⁵⁹ Похожий эффект наблюдался при электрохимически инициируемом внедрении ионов щелочных металлов в связки однослойных углеродных нанотрубок с последующим частичным расщеплением связок.⁴² Наличие следов водорастворимого поверхностно-активного вещества на нановолокнах могло привести к наблюдавшемуся авторами работы¹¹² увеличению поверхности, доступной электроду, по сравнению с измеренной методом БЭТ.

В противоположность нанобумажным и колончатым электродам для нитевидных структур установлено несущественное уменьшение емкости — в 1.2–1.3 раза в тех же областях изменения потенциалов и частоты измерений. Это также свидетельствует о некотором увеличении емкости, обусловленной ростом доступной поверхности электрода, которое преобладает над уменьшением емкости, вызванным

адсорбцией. Последний факт согласуется с данными электронно-спектроскопии, согласно которым поверхность углеродных нанонитей образована плотными сажеподобными структурами, вероятно, не склонными к сильному разрыхлению при адсорбции органических веществ (см. рис. 14, b).

V. Заключение

Анализ литературных данных показал, что электроды, содержащие наноструктурированный углерод различной морфологии, проявляют электрокаталитический эффект при окислении и восстановлении различных (как органических, так и неорганических) деполаризаторов. Однако общепринятое объяснение причин такого поведения пока отсутствует. Одни исследователи связывают электрокатализ электродов с их большой эффективной удельной поверхностью, наличием на ней функциональных групп, а также присутствием адсорбатов. Другие (к которым принадлежат и авторы данного обзора) обращают внимание, в первую очередь, на топологические дефекты поверхности, имеющие атомарный масштаб, а также на специфику электронной структуры наноструктур. Поэтому правомерен вывод о наличии особенностей протекания электродных реакций на атомарно острых участках наноструктурированного углерода, обусловленных не только его высокой удельной поверхностью. Иными словами, при использовании в качестве электродов углеродных наноструктур должны измениться как количественные характеристики электродных процессов (вследствие аномально высокой удельной поверхности), так и качественные (такие как перенапряжение электровосстановления и электроокисления деполаризаторов или потенциалы редокс-реакций), что фактически означает зависимость константы скорости электронного переноса от кривизны поверхности электрода. Об этом в первую очередь свидетельствует наблюдаемое практически всеми авторами снижение перенапряжения различных электродных реакций на наноструктурированном углероде. Кроме того, не вызывает сомнений достаточно четко прослеживаемая аналогия с автоэмиссионными характеристиками нанотрубок, которые также определяются наличием участков большой кривизны.

Существование этого эффекта имеет принципиальное значение для развития теоретических представлений о переносе электрона — элементарном акте любой электродной реакции. Вместе с тем независимо от физической природы облегчения ЭП при высокой кривизне поверхности электрода путь ее модифицирования за счет изменения морфологии открывает широкие возможности по управлению электродным процессом. Данный способ, несомненно, представляет практический интерес, так как инъекция электронов в раствор из наноструктурированных электродов различной природы позволяет «обойти» потенциалопределяющую гетерогенную реакцию переноса первого электрона.

Обзор написан при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 06-03-32726).

Литература

1. C.M.Niu, E.K.Sichel, R.Hoch, D.Moy, H.Tennent. *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 1480 (1997)
2. C.Y.Liu, A.J.Bard, F.Wuld. *Electrochem. Solid State Lett.*, **2**, 577 (1999)
3. R.Z.Ma, J.Liang, B.Q.Wei, B.Zhang, C.L.Xu, D.H.Wu. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **72**, 2563 (1999)

4. E.Frackowiak, K.Jurewicz, S.Delpeux, F.Beguin. *J. Power Sources*, **97**, 822 (2001)
5. G.T.Wu, C.S.Wang, X.B.Zhang, H.S.Yang, Z.F.Qi, W.Z.Li. *J. Power Sources*, **75**, 175 (1998)
6. E.Frackowiak, S.Gautier, H.Gaucher, S.Bonnamy, F.Beguin. *Carbon*, **37**, 1339 (1999)
7. G.Maurin, C.Bousquet, F.Henn, P.Bernier, R.Almairac, B.Simon. *Chem. Phys. Lett.*, **312**, 14 (1999)
8. C.Nutzenadel, A.Zuttel, D.Chartouni, L.Schlapbach. *Electrochem. Solid State Lett.*, **2**, 30 (1999)
9. N.Rajalakshmi, K.S.Dhathathreyan, A.Govindaraj, B.C.Satishkumar. *Electrochim. Acta*, **45**, 4511 (2000)
10. X.Qin, X.P.Gao, H.Liu, H.T.Yuan, D.Y.Yan, W.L.Gong, D.Y.Song. *Electrochem. Solid State Lett.*, **3**, 532 (2000)
11. Q.Zhao, Z.H.Gan, Q.K.Zhuang. *Electroanalysis*, **14**, 1609 (2002)
12. F.H.Wu, G.C.Zhao, X.W.Wei. *Electrochem. Commun.*, **4**, 690 (2002)
13. Z.H.Wang, J.Liu, Q.L.Liang, Y.M.Wang, G.Luo. *Analyst (Cambridge, U.K.)*, **127**, 653 (2002)
14. P.M.Ajayan, O.Z.Zhou. *Top. Appl. Phys.*, **80**, 391 (2001)
15. J.X.Wang, M.X.Li, Z.J.Shi, N.Q.Li, Z.N.Gu. *Electrochim. Acta*, **47**, 651 (2001)
16. Y.Fan, B.R.Goldsmith, P.G.Collins. *Nature (London)*, **4**, 906 (2005)
17. B.I.Yakobson, P.Avouris. *Top. Appl. Phys.*, **80**, 287 (2001)
18. Э.Г.Раков. *Успехи химии*, **70**, 934 (2001)
19. O.Zhou, H.Shimoda, B.Gao, O.Soojin, L.Fleming, G.Yue. *Acc. Chem. Res.*, **35**, 1045 (2002)
20. D.Tasis, N.Tagmatarchis, V.Georgakilas, M.Prato. *Chem. – Eur. J.*, **9**, 4000 (2003)
21. Ya.Saito, S.Uemura. *Carbon*, **38**, 169 (2000)
22. А.В.Елецкий. *Успехи физ. наук*, **172**, 401 (2002)
23. E.Osawa. *Carbon Nanotube Field Emission Display*. Springer-Verlag, Amsterdam, 2002
24. R.H.Baughman, A.A.Zakhidov, W.A.de Heer. *Science*, **297**, 787 (2002)
25. Y.H.Lee, S.C.Lim, K.H.An, W.S.Kim, H.L.Jeong, Y.M.Shin, H.G.Lee, J.M.Kim. *New Diamond Front. Carbon Tech.*, **12**, 181 (2002)
26. Q.H.Wang, M.Yan, R.P.H.Chang. *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 1294 (2001)
27. L.Nilsson, O.Groening, C.Emmenegger, O.Kuettel, E.Schaller, L.Schlapbach, H.Kind, J.-M.Bonard, K.Kern. *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 2071 (2000)
28. D.Loval, M.Buss, E.Graugnard, R.P.Andres, R.Reifenberger. *Phys. Rev. B*, **61**, 5683 (2000)
29. Ю.В.Гуляев. *Вестн. РАН*, **73**, 389 (2003)
30. S.Dimitrijevic, J.C.Withers, V.P.Mammana, O.R.Monteiro, J.W.Ager, I.G.Brown. *Appl. Phys. Lett.*, **75**, 2680 (1999)
31. L.A.Chernozatonskii, E.F.Kukovitskii, A.L.Musatov, A.B.Ormont, K.R.Izraeliants, S.G.L'vov. *Carbon*, **36**, 713 (1998)
32. A.Buldum, J.P.Lu. *Phys. Rev. Lett.*, **91**, 236801 (2003)
33. Z.W.Pan, F.C.K.Au, H.L.Lai, W.Y.Zhou, L.F.Sun, Z.Q.Liu, D.S.Tang, C.S.Lee, S.T.Lee, S.S.Xie. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 1519 (2001)
34. T.Feng, Q.Li, J.Xu, X.Wang, X.Liu, S.Zou. *Nuclear Instrum. Meth. Phys. Res. B*, **206**, 198 (2003)
35. Y.H.Yang, C.Y.Wang, U.S.Chen, W.J.Hsieh, Y.S.Chang, H.C.Shih. *J. Phys. Chem. C*, **111**, 1601 (2007)
36. A.T.Dideykin, E.D.Eidelman, A.Ya.Vul'. *Solid State Commun.*, **126**, 495 (2003)
37. A.Ya.Vul', E.D.Eidelman, A.T.Dideykin. In *NATO Advances Research Workshop. Synthesis, Properties and Applications of Ultrananocrystalline Diamond*. Springer-Verlag, Amsterdam, 2005
38. X.Zheng, G.Chen, Zh.Li, Sh.Deng, N.Xu. *Phys. Rev. Lett.*, **92**, 106803 (2004)
39. K.A.Dean, B.R.Chalamala. *Appl. Phys. Lett.*, **76**, 375 (2000)
40. A.Maiti, J.Andzelm, N.Tanpipat, P.von Allmen. *Phys. Rev. Lett.*, **87**, 155502 (2001)
41. R.Collazo, R.Schlessler, Z.Sitar. *Appl. Phys. Lett.*, **78**, 2058 (2001)
42. S.Agnihotri, J.P.Mota, M.Rostam-Abadi, M.J.Rood. *J. Phys. Chem. B*, **110**, 7640 (2006)
43. J.-C.Charlier, M.Terrones, M.Baxendale, V.Meunier, T.Zacharia, N.L.Rupasinghe, W.K.Hsu, N.Grobert, H.Terrones, G.A.J.Amaratunda. *Nano Lett.*, **2**, 1191 (2002)
44. G.Chen, Zh.Li, J.Peng, Ch.He, W.Wang, Sh.Deng, N.Xu. *J. Phys. Chem. C*, **111**, 4939 (2007)
45. A.G.Rinzler, J.H.Hafner, P.Nikolaev, L.Lou, S.G.Kim, D.Tomanek, P.Nordlander, D.T.Colbert, R.E.Smaller. *Science*, **269**, 1550 (1995)
46. A.Wadhawan, R.E.Stallcup II, K.F.Stephens II, J.M.Perez, I.A.Akwani. *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 1867 (2001)
47. V.A.Benderskii, A.V.Benderskii. *Laser Electrochemistry of Intermediates*. CRC Press, New York, 1995
48. А.М.Бродский, Ю.Я.Гуревич, Ю.В.Плесков, З.А.Ротенберг. *Современная фотоэлектрохимия. Фотоэмиссионные явления*. Наука, Москва, 1974
49. А.Г.Кривенко, В.А.Курмаз, А.С.Коткин, А.В.Крестинин, Г.В.Зверева. *Электрохимия*, **39**, 1207 (2003)
50. В.А.Бендерский, А.Г.Кривенко. *Успехи химии*, **59**, 3 (1990)
51. P.J.Britto, K.S.V.Santhanam, P.M.Ajayan. *Bioelectrochem. Bioenerg.*, **41**, 121 (1996)
52. ISI Web of Knowledge. <http://portal.isiknowledge.com>
53. L.Echegoyen, F.Diederich, L.E.Echegoyen. *Electrochemistry of Fullerenes: Chemistry, Physics and Technology*. Springer, New York, 2000
54. M.Pumera, S.Sanchez, I.Ichinoze, J.Tang. *Sens. Actuators. B*, **123**, 1195 (2007)
55. N.Chopra, V.G.Gavalas, B.J.Hinds, B.G.Hinds, L.G.Bachas. *Anal. Lett.*, **40**, 2067 (2007)
56. Y.H.Yun, Z.Y.Dong, V.Shanov, W.R.Heineman, H.B.Halsall, A.Bhattacharya, L.Conforti, R.K.Narayan, W.S.Ball, M.J.Schulz. *Nano Today*, **2**, 30 (2007)
57. B.Uslu, S.A.Ozkan. *Anal. Lett.*, **40**, 817 (2007)
58. K.Balasubramanian, M.Burghard. *Anal. Bioanal. Chem.*, **385**, 452 (2006)
59. E.Frackowiak. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **9**, 1774 (2007)
60. Ю.М.Вольфович, Т.М.Сердюк. *Электрохимия*, **38**, 1043 (2002)
61. A.L.Dicks. *J. Power Sources*, **156**, 128 (2006)
62. C.-C.Chen, C.-F.Chen, C.-M.Chen, F.-T.Chuang. *Electrochem. Commun.*, **9**, 159 (2007)
63. G.Girishkumar, T.D.Hall, K.Vinodgopal, P.V.Kamat. *J. Phys. Chem. B*, **110**, 107 (2006)
64. Е.В.Овсянникова, О.Н.Ефимов, А.П.Моравский, Р.О.Лутфи, Е.П.Криничная, Н.М.Алпатова. *Электрохимия*, **41**, 501 (2005)
65. J.K.Campbell, Li.Sun, R.M.Crooks. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 3779 (1999)
66. J.M.Nugent, K.S.V.Santhanam, A.Rubio, P.M.Ajayan. *Nano Lett.*, **1**, 87 (2001)
67. Y.Tu, Y.Lin, Z.F.Ren. *Nano Lett.*, **3**, 107 (2003)
68. I.Heller, J.Kong, A.Heering, K.A.Williams, S.G.Lemay, C.Dekker. *Nano Lett.*, **5**, 137 (2005)
69. I.Heller, J.Kong, K.A.Williams, C.Dekker, S.G.Lemay. *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 7353 (2006)
70. S.Luryi. *Appl. Phys. Lett.*, **52**, 501 (1988)
71. S.Rosenblatt, Y.Yaish, J.Park, J.Gore, V.Sazonova, P.L.McEuen. *Nano Lett.*, **2**, 869 (2002)
72. J.N.Barisci, G.G.Wallace, R.H.Baughman. *Electrochim. Acta*, **46**, 509 (2000)
73. J.N.Barisci, G.G.Wallace, R.H.Baughman. *J. Electroanal. Chem.*, **488**, 92 (2000)

74. J.N.Barisci, G.G.Wallace, D.Chattopadhyay, F.Papadimitrakopoulos, R.H.Baughman. *J. Electrochem. Soc.*, **150**, E409 (2003)
75. J.N.Barisci, G.G.Wallace, D.R.MacFarlane, R.H.Baughman. *Electrochem. Commun.*, **6**, 22 (2004)
76. Y.-P.Ding, W.-L.Liu, Q.-S.Wu, X.-G.Wang. *J. Electroanal. Chem.*, **575**, 275 (2005)
77. C.G.Hu, W.L.Wang, S.X.Wang, W.Zhu, Y.Li. *Diamond Relat. Mater.*, **12**, 1295 (2003)
78. K.Wu, Sh.Hu, J.Fei, W.Bai. *Anal. Chim. Acta*, **489**, 215 (2003)
79. M.Trojanowics. *TrAC — Trends Anal. Chem.*, **25**, 480 (2006)
80. D.Sun, H.Wang, K.Wu. *Microchim. Acta*, **152**, 255 (2006)
81. F.Valentini, A.Amine, S.Orlanducci, M.L.Terranova, G.Palleschi. *Anal. Chem.*, **75**, 5413 (2003)
82. J.S.Ye, Y.Wen, W.D.Zhang, L.M.Gan, G.Q.Xu, F.-S.Sheu. *Electrochem. Commun.*, **6**, 66 (2004)
83. G.Wang, X.Liu, B.Yu, G.Luo. *J. Electroanal. Chem.*, **567**, 227 (2004)
84. R.R.Moore, C.E.Banks, G.Compton. *Anal. Chem.*, **76**, 2677 (2004)
85. N.S.Lawrence, R.P.Deo, J.Wang. *Anal. Chim. Acta*, **517**, 131 (2004)
86. Z.Wang, S.Xiao, Y.Chen. *J. Electroanal. Chem.*, **589**, 237 (2006)
87. H.Tang, J.Chen, L.Nie, S.Yao, Y.Kuang. *Electrochim. Acta*, **51**, 3046 (2006)
88. H.J.Wang, Y.F.Peng, P.Lv. *Electrochem. Commun.*, **8**, 499 (2006)
89. K.Wu, H.Wang, F.Chen, S.Hu. *Bioelectrochemistry*, **68**, 144 (2006)
90. K.Zhao, H.Song, S.Zhuang, L.Dai, P.He, Y.Fang. *Electrochem. Commun.*, **9**, 65 (2007)
91. H.Feng, Y.Wei, C.Shao, Y.Lai, Sh.Feng, Z.Dong. *Int. J. Hydrogen Energy*, **32**, 1294 (2007)
92. Ж.Ван, Ч.Ли. *Электрохимия*, **43**, 1443 (2007)
93. Y.Xu, X.Lin. *Electrochim. Acta*, **52**, 5140 (2007)
94. H.Y.Du, C.H.Wang, H.C.Hsu, S.T.Chang, U.S.Chen, S.C.Yen, L.C.Chen, H.C.Shin, K.H.Chen. *Diamond Relat. Mater.*, **17**, 535 (2008)
95. T.Maiyalagan. *Appl. Catal. B*, **80**, 286 (2008)
96. S.Kim, S.J.Park. *Electrochim. Acta*, **53**, 4082 (2008)
97. Z.Wang, Z.Z.Zhu, Y.X.Li, H.L.Li. *Chinese J. Chem.*, **26**, 666 (2008)
98. E.Yoo, T.Okada, T.Kizuka, J.Nakamura. *J. Power Sources*, **180**, 221 (2008)
99. A.N.Golikand, L.Irannejad. *Electroanalysis*, **20**, 1121 (2008)
100. V.Selvaraj, M.Vinoba, M.Alagar. *J. Colloid Interface Sci.*, **322**, 537 (2008)
101. Y.Lin, F.Lu, Y.Tu, Z.Ren. *Nano Lett.*, **4**, 191 (2004)
102. M.Zhang, Y.Yan, K.Gong, L.Mao, Z.Guo, Y.Chen. *Langmuir*, **20**, 8781 (2004)
103. Y.-P.Li, H.-B.Cao, C.-M.Liu, Y.Zhang. *J. Hazardous Mater.*, **148**, 158 (2007)
104. J.J.Gooding. *Electrochim. Acta*, **50**, 3049 (2005)
105. T.Bordjiba, M.Mohamedi, L.Dao, B.Aissa, M.A.E.Khakani. *Chem. Phys. Lett.*, **441**, 88 (2007)
106. C.E.Banks, X.Ji, A.Crossley, R.G.Compton. *Electroanalysis*, **18**, 2137 (2006)
107. M.M.Rahman, I.C.Jeon. *J. Braz. Chem. Soc.*, **18**, 1150 (2007)
108. P.Diao, Z.Liu. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 20906 (2005)
109. K.Gong, Y.Yan, M.Zhang, S.Xiong, L.Mao. *Anal. Sci.*, **21**, 1383 (2005)
110. J.Guo, Y.Yoon, Y.Ouyang. *Nano Lett.*, **7**, 1935 (2007)
111. Y.Yang, S.Chen, Q.Xue, A.Biris, W.Zhao. *Electrochim. Acta*, **50**, 3061 (2005)
112. D.Pan, J.Chen, W.Tao, L.Nie, S.Yao. *J. Electroanal. Chem.*, **579**, 77 (2005)
113. M.Guo, J.Chen, L.Nie, Sh.Yao. *Electrochim. Acta*, **49**, 2637 (2004)
114. T.E.M.Knight, A.V.Melechko, M.A.Guillorn, V.I.Merkulov, M.J.Doktycz, C.T.Culbertson, S.C.Jacobson, D.H.Lowndes, M.L.Simpson. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 10722 (2003)
115. M.Wang, Y.Shen, Y.Liu, T.Wang, F.Zhao, B.Liu, S.Dong. *J. Electroanal. Chem.*, **578**, 121 (2005)
116. A.Salimi, R.G.Compton, R.Hallaj. *Anal. Biochem.*, **333**, 49 (2004)
117. J.-S.Ye, Y.Wen, W.D.Zhang, H.-F.Cui, L.M.Gan, G.Q.Xu, F.-S.Sheu. *J. Electroanal. Chem.*, **562**, 241 (2004)
118. M.Guo, J.Chen, J.Li, B.Tao, S.Yao. *J. Electroanal. Chem.*, **532**, 71 (2005)
119. F.Marken, M.L.Gerrard, I.M.Mellor, R.J.Mortimer, Cl.E.Madden, S.Fletcher, K.Holt, J.S.Foord, R.H.Dahm, F.Page. *Electrochem. Commun.*, **3**, 177 (2001)
120. F.Wang, Sh.Hu. *J. Electroanal. Chem.*, **580**, 68 (2005)
121. J.A.Nichols, H.Saito, C.Desk, P.R.Bandaru. *J. Appl. Phys.*, **102**, 064306 (2007)
122. J.A.Nichols, H.Saito, M.Hoefer, P.R.Bandaru. *Electrochem. Solid State Lett.*, **11**, K35 (2008)
123. J.E.Trancik, S.C.Barton, J.Hone. *Nano Lett.*, **8**, 982 (2008)
124. S.K.Srivastava, V.D.Vankar, D.V.S.Rao, V.Kumar. *Thin Solid Films*, **515**, 1851 (2006)
125. L.Qiao, W.T.Zheng, H.Xu, L.Zhang, Q.Jiang. *J. Chem. Phys.*, **126**, 164702 (2007)
126. A.T.Masheter, P.Abiman, G.G.Wildgoose, E.Wong, L.Xiao, N.V.Rees, R.Taylor, G.A.Attard, R.Baron, A.Crossley, J.H.Jones, R.G.Compton. *J. Mater. Chem.*, **17**, 2616 (2007)
127. J.Tkac, T.Ruzgas. *Electrochem. Commun.*, **8**, 899 (2006)
128. J.J.Gooding, A.Chou, J.Liu, D.Losic, J.G.Shapter, D.B.Hibbert. *Electrochem. Commun.*, **9**, 1677 (2007)
129. А.Г.Кривенко, В.И.Матюшенко, Е.В.Стенина, Л.Н.Свиридова, А.В.Крестинин, Г.И.Зверева, Э.Р.Бадашшина, В.А.Курмаз, А.С.Коткин, Г.В.Симбирцева. *Электрохимия*, **39**, 1273 (2003)
130. А.Г.Кривенко, В.И.Матюшенко, Е.В.Стенина, Л.Н.Свиридова, А.В.Крестинин, Г.И.Зверева, В.А.Курмаз, А.Г.Рыбенко, S.N.Dmitriev, V.A.Skuratov. *Electrochem. Commun.*, **7**, 199 (2005)
131. А.Г.Кривенко, Н.С.Комарова, Е.В.Стенина, Л.Н.Свиридова, В.А.Курмаз, А.С.Коткин, В.Е.Мурадян. *Электрохимия*, **42**, 1047 (2006)
132. А.Г.Кривенко, Н.С.Комарова. *Электрохимия*, **43**, 1182 (2007)
133. A.G.Krivenko, N.S.Komarova, N.P.Piven'. *Mendeleev Commun.*, **17**, 311 (2007)
134. A.G.Krivenko, N.S.Komarova, N.P.Piven'. *Electrochem. Commun.*, **9**, 2364 (2007)
135. N.A.Kisilev, A.V.Krestinin, A.V.Raevskii, O.M.Zhigalina, G.I.Zvereva, M.B.Kislov, V.V.Artemov, Yu.V.Grigoriev, J.L.Hutchison. *Carbon*, **44**, 2289 (2006)
136. B.P.Tarasov, V.E.Muradyan, Yu.M.Shul'ga, E.P.Krinichnaya, N.S.Kuyunko, O.N.Efimov, E.D.Obraztsova, D.V.Schur, J.P.Maehlen, V.A.Yartys, H.-J.Lai. *Carbon*, **41**, 1358 (2003)
137. N.M.Alpatova, L.I.Krishtalik, Yu.V.Pleskov. In *Topics in Current Chemistry*. Springer-Verlag, Berlin; Heidelberg, 1987. P. 149
138. L.A.Avaka, A.Bewick. *J. Electroanal. Chem.*, **41**, 395 (1973)
139. D.Diesing, S.Rüße, A.Otto, M.M.Lohrengel. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **99**, 1402 (1995)
140. D.Diesing, G.Kritzler, A.Otto. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **101**, 762 (1997)
141. А.Г.Кривенко, В.А.Бендерский, Й.Крюгер, В.Каутек. *Электрохимия*, **34**, 1180 (1998)
142. А.Г.Кривенко, В.А.Бендерский. *Электрохимия*, **34**, 1173 (1998)
143. О.А.Петрий, Г.А.Цирлина. *Успехи химии*, **70**, 330 (2001)
144. J.W.Schultze, A.Bressel. *Electrochim. Acta*, **47**, 3 (2001)
145. R.J.Gilliam, D.W.Kirk, S.J.Thorpe. *Electrochem. Commun.*, **9**, 875 (2007)

146. R.J.Gilliam, D.W.Kirk, S.J.Thorpe. *Electrochem. Commun.*, **9**, 2276 (2007)
147. S.G.Gregg, K.S.W.Sing. *Adsorption, Surface Area and Porosity*. Academic Press, London; New York, 1982
148. J.Niu, B.E.Conway. *J. Electroanal. Chem.*, **546**, 59 (2003)
149. R.DeLevie. *Electrochim. Acta*, **8**, 751 (1963)
150. А.В.Елецкий. *Успехи физ. наук*, **174**, 1191 (2004)
151. M.Grujicic, G.Cao, B.Gersten. *Appl. Surf. Sci.*, **206**, 167 (2003)
152. J.T.Burde, M.M.Calbi. *J. Phys. Chem.*, **111**, 5057 (2007)
153. N.S.Lawrence, J.Wang. *Electrochem. Commun.*, **8**, 71 (2006)
154. C.E.Banks, A.Crossley, C.Salter, S.J.Wilkins, R.G.Compton. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **45**, 2533 (2006)
155. M.L.Pedano, G.A.Rivas. *Electrochem. Commun.*, **6**, 10 (2004)
156. А.Г.Кривенко, В.А.Курмаз, А.С.Коткин, Н.С.Комарова, Е.В.Стенина, Л.Н.Свиридова. В кн. *Современная химическая физика. (Тез. докл. XIX Симпозиума)*. Туапсе, 2007. С. 181
157. Б.Б.Дамаскин, С.Л.Дяткина. *Электрохимия*, **2**, 981 (1966)
158. П.А.Ребиндер. *Избранные труды*. Наука, Москва, 1978
159. B.Gao, A.Kleinhamme, X.P.Tang, C.Bower, Y.Wu, O.Zhou. *Chem. Phys. Lett.*, **307**, 153 (1999)

ELECTROCHEMISTRY OF NANOSTRUCTURED CARBON

A.G.Krivenko, N.S.Komarova

Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences

1, Prosp. Akad. Semenova, 142432 Chernogolovka, Moscow Region, Russian Federation,

Fax +7(496)522–3507

The results of studies of the electrochemical behaviour of electrodes composed of nanostructured carbon (single- and multiwall nanotubes, nanopaper, nanofibres) and traditional electrodes modified by these nanoforms are analysed. The specific features of electrode reactions occurring on modified electrodes not related to their large specific area are revealed.

Bibliography — 159 references.

Received 4th April 2008