

УДК 541.13

ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В ЭЛЕКТРОХИМИИ

А.Ш.Алиев, Махмуд Эль-Руби, М.Н.Мамедов

*Институт химических проблем им. М.Ф.Нагива Национальной АН Азербайджана
AZ 1143 Баку, пр.Г.Джавида, 29; e-mail: mahmoudelrouby@hotmail.com*

Углеродные нанотрубки (УНТ) привлекают внимание многих ученых мира. Небольшие размеры и замечательные физические свойства этих структур делают их уникальным материалом с целым рядом перспективных приложений. В данной работе рассмотрены некоторые из электрохимических применений нанотрубок, в том числе: батареях, конденсаторах с двойным электрическим слоем, топливных элементах, солнечных батареях, в электроосаждении металлов на поверхности нанотрубок.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, батареи, двухслойный конденсатор, топливные элементы, солнечные батареи, электроосаждение металлов

Введение

Углеродные нанотрубки (УНТ) представляют особый интерес благодаря своей уникальной наномасштабной морфологии, новым физико-химическим свойствам и разнообразным применениям [1-6]. Углеродные нанотрубки могут быть представлены в виде катаных листов графена (SP^2 атомы углерода расположены в гексагональной решетке). Имеются две группы углеродных нанотрубок - многослойные углеродные нанотрубки (МСНТ) и однослойные углеродные нанотрубки (ОСНТ) [7].

МСНТ могут быть визуализированы в виде концентрических и закрытых графитовых трубок с несколькими слоями графитового листа с отверстиями обычно от 2 до 25 нм и расстоянием между слоями около 0.34 нм [7-9]. ОСНТ состоят из одной свернутой в трубку графитовой плоскости в виде цилиндра диаметром 1-2 нм. Углеродные нанотрубки могут вести себя как металлы или полупроводники в зависимости от структуры и, главным образом от диаметра и спиральности [7,9].

1. Электрические и оптические свойства углеродных нанотрубок

В [10] установлено, что МСНТ показывают сверхпроводимость с относительно высокой температурой перехода. Электронный транспорт в нанотрубке описывается как баллистический, то есть сопротивление нанотрубки не зависит от его длины, так как длина свободного пробега λ_m больше, чем размер самой трубки. Бергер и соавт. [6] нашли, что длина свободного пробега для электрона составляет $\lambda=30$ мкм, что гораздо больше, чем длина используемой нанотрубки. Изучение магнитных свойств нанотрубок показали, что ОСНТ могут быть искомым

сверхпроводниковым материалом при комнатной температуре [11, 12].

Недавно были исследованы оптические свойства многослойных углеродных нанотрубок (МСНТ), такие как волновая характеристика поглощения, в частности, микроволнового поглощения [13-15], комбинационное рассеяние света [2,16], флуоресценция [15,17] фотоиндуцированная молекулярная десорбции [18] и нелинейные оптические свойства [19, 20].

Фотопроводимость пленок однослойных углеродных нанотрубок была изучена при непрерывной волне инфракрасного

освещения. Было показано, что ОСНТ способны поглощать ИК свет и генерировать фототок при низких значениях напряжения смещения [21]. Наблюдается линейная зависимость фототока от интенсивности света и напряжении смещения до 5 В. Время фотоотклика включения/ выключения

показывает относительно медленную релаксацию - ~ 4.3 с для пленок с толщиной 500 нм, что может быть интерпретировано в терминах кинетической модели, учитывающей связь фотоэлектронов с адсорбированным кислородом.

2. Применение нанотрубок в электрохимических системах

2. 1.А. Литий-ионные аккумуляторы

Превосходные механические свойства и высокое значение соотношения площадь поверхности/объем (в силу малого диаметра трубок) делают углеродные нанотрубки потенциально пригодными в качестве анодных материалов [22-27] или добавок [28] в литий-ионных аккумуляторных системах. Электрод, содержащий 10 мас. % углеродных нанотрубок в качестве добавки, показывает равномерное распределение нанотрубок в синтетическом графите. С увеличением процентного содержания углеродных нанотрубок, циклическая эффективность синтетических графитовых анодных батарей непрерывно возрастает, и, в частности, при 10%-ном содержании нанотрубок, циклическая эффективность поддерживается на уровне почти 100% до 50 циклов. При более высоких содержаниях в электроде УНТ происходит слипание графитовых частиц в непрерывную проводящую сеть. Характеристику углеродных нанотрубок при использовании их в качестве наполнителя электродов в литий-ионных батареях можно резюмировать следующим образом [29]:

1. Малый диаметр УНТ позволяет однородно распределять их в тонкий материал электрода и развить большую площадь поверхности, чтобы вступать в реакцию с электролитом.
2. Улучшенная электрическая проводимость электрода связана с высокой электропроводностью трубок и функцией электрического моста между частицами графита.
3. Относительно высокая интеркаляционная способность нанотрубок не снижает емкость анодных материалов.
4. Высокая гибкость электрода достигается за счет формирования сети нанотрубок в его структуре.
5. Электрод обладает высокой прочностью в связи с наличием нанотрубок, которые поглощают напряжения, вызванные интеркаляцией ионов лития.
6. Контакт электролита с анодом улучшается за счет равномерного распределения труб в анодном материале.

2.1. Б. Свинцово-кислотные аккумуляторы

Для того чтобы увеличить проводимость электродов свинцово-кислотных аккумуляторов, различное количество (% вес.) углеродных нанотрубок добавляют в активный материал анода (со средним диаметром ок. 2-5 нм). Сопротивление электрода значительно снижается в случае добавления 1.5% нанотрубок. При введении УНТ в количестве 0.5-1% масс. в отрицательный электрод, характеристика цикла значительно улучшается по

сравнению с электродом без добавок [28]. Вероятно, это связано со способностью углеродных нанотрубок выступать в качестве физического связующего, в результате чего электрод подвергается меньшему механическому разрушению и износу. Таким образом, ожидается, что использование углеродных нанотрубок в качестве наполнителя должно улучшить периодический режим для электродов в свинцово-кислотных аккумуляторных бата-

реях по сравнению с электродами с использованием обычного графитового порошка, так как необычная морфология углеродных нанотрубок, такая как концентрическая ориентация их графитовых кристаллитов вдоль сечения волокна,

приводит к высокой устойчивости к окислению, и кроме того, сети нанотрубок, встроенные в полимер, позволяют повысить реакционную способность электродов [29].

2.2. Конденсаторы с двойным электрическим слоем

Характеристикой конденсатора с двойным электрическим слоем (КДЭС) является высокая скорость разряда [30], что делает их применимыми в качестве гибридного источника энергии для электрических транспортных средств и портативных электрических приборов [31]. КДЭС, содержащие углеродные нанотрубки в электроде, демонстрируют относительно высокую емкость из-за большой поверхности, доступной для электролита [27, 32, 33]. С другой стороны, наиболее важным показателем КДЭС считается общее сопротивление. В этой связи, углеродные нанотрубки, обладающие хорошими электрическими и механическими свойствами, могут быть использованы в качестве электрических проводящих добавок в электродах КДЭС. Было показано, что добавление углеродных нанотрубок приводит к увеличению потенциала при более высоких плотностях тока, по сравнению с электродами, содержащими углерод-сажу. [34]. Было сообщено, что электроды суперконденсаторов, изготовленных из каталитически выращенных УНТ, площадь которых составляет $430 \text{ м}^2/\text{г}$, показывают максимальную удельную емкость 113 Ф/г , плотность мощности 8 кВт/кг при плотности энергии 0.56 Вт/кг в растворе 38% масс H_2SO_4 , используемой в качестве электролита [32]. Однородные

углеродные нанотрубки диаметром 50 нм были выращены непосредственно на графитовой фольге. Циклической вольтамперометрии (ЦВ) показано, что электрод нанотрубка/(графитовая) фольга имеет высокую удельную емкость (115.7 Ф/г при скорости сканирования 100 мВ/с) и обладает поведением типичного двойного слоя. Прямоугольная форма кривой ЦВ сохраняется даже при скорости сканирования 100 мВ/с в 1.0 М водного раствора H_2SO_4 . Кроме того, было изучено влияние скорости развертки потенциала, старения и раствора электролита на удельную емкость нанотрубковых электродов. Эти результаты показывают, что углеродные нанотрубковые электроды могут успешно заменить традиционные электроды в электрохимических двухслойных конденсаторах [35].

Исследования с помощью сканирующего электронного микроскопа показали, что при электрохимическом окислении увеличивается удельная площадь МСНТ. Методом циклической вольтамперометрии и при постоянном токе заряд/разряд исследован характер поведения КДЭС на окисленном МСНТ в растворе 1 М H_2SO_4 и показано, что удельная емкость последних значительно улучшается [36].

2.3. Топливные элементы

Топливные элементы рассмотрены в качестве перспективных энергетических устройств следующего поколения, так как эти типы систем преобразуют химическую энергию реакции водорода и кислорода в электрическую энергию. Используемые в качестве электродов углеродные нано-

трубки, пропитанные металлическими наночастицами, удвоили характеристику топливного элемента [37].

Сообщается об эффективности пропитанных частицами Pt ($\text{OD} < 3 \text{ нм}$) углеродных нанотрубок, что представляет

чрезвычайно важный практический интерес [38].

Комбинированные результаты показывают, что электроосажденная на УНТ платина (Pt/УНТ электрод) может быть перспективным материалом для применения в топливных элементах и датчиках [39]. Высокая электрокаталитическая активность может быть связана с уникальной структурой и хорошими электрическими свойствами УНТ, а также

специфическим взаимодействием между Pt и УНТ [40].

УНТ с высоким содержанием Pt (32.5%) используют в качестве электрокатализатора для реакции восстановления кислорода в полимерном электролите мембран топливного элемента. Для улучшения показателей топливных элементов УНТ должны быть функциональными, т.е. с увеличением содержания частиц Pt в нанотрубках они должны обеспечивать их равномерное распределение [41].

2.4. Солнечные батареи

Углеродные нанотрубки привлекают большое внимание с точки зрения повышения производительности сенсibilизированных красителем фотовольтаических солнечных элементов из-за их высокой электропроводности, химической стабильности, большой площади поверхности и трубчатой структуры [42–50].

Высокое сродство к электрону в УНТ может позволить использовать их в качестве коллектора электронов и повысить подвижность носителей зарядов в СКЭС (сенсibilизированный красителем солнечный элемент). Обычно СКЭС с контр-электродом из углеродных нанотрубок производятся двумя различными методами: трафаретной печатью и химическим осаждением из газовой фазы (пульверизация). Отмечено, что когда УНТ высокой чистоты и строения используются в качестве контр-электрода, эффективность превращения в СКЭС увеличивается более чем на 10%. УНТ-нанесенные контр-электроды показывают более высокое фотопревращение, чем печатные электроды и электроды с платиновым покрытием в тех же условиях. В данном случае высокая эффективность в работе СКЭС

связана также с большой площадью поверхности и высокой электродной проводимостью. Контр-электроды, изготовленные на основе УНТ, открывают новый путь к производству СКЭС без платино-содержащих контр-электродов [51, 52].

Были изучены светорасеивающие свойства нанокompозита - тонкого слоя наносостава из многослойных углеродных нанотрубок и TiO_2 – используемого в СКЭС.

Внутреннее сопротивление в СКЭС определяли методом электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС).

Результаты ЭИС показали снижение заряда в межфазной границе системы электролит/краситель /MWCNT– TiO_2 / TiO_2 с увеличением содержания МСНТ до 3%, что приводит к улучшению производительности в фотовольтаических устройствах. Сравнение однослойного элемента из наночастиц TiO_2 с СКЭС, изготовленного на основе двухслойного электрода из УНТ (3% по массе) TiO_2 / TiO_2 показывает 100%-е увеличение КПД превращения солнечной энергии в электрическую, что связано с включением МСНТ в матрицу TiO_2 .

2.5. Электроосаждение металлических наночастиц на углеродных нанотрубках

Электроосаждение по сравнению с высокотемпературным осаждением имеет большое преимущество при формировании наночастиц металлов на ОСУН.

Преимуществом электрохимического осаждения является способность контролировать размер и распределение наночастиц

путем изменения потенциала осаждения, времени и концентрации раствора.

Рассматривая имеющиеся литературные данные, приходим к заключению, что в этих работах большое внимание уделялось получению наночастиц благородных металлов, таких как Ag, Au, Pt, Pd [53–59], за исключением Ni, Cu [60–62], что связано с использованием этих металлов в альтернативных источниках энергии в качестве сенситизаторов. Показано, что электроосаждение наночастиц на углеродных нанотрубках зависит от различных параметров, таких как предварительная обработка и метод изготовления ОСУН, расстояние нанотрубок от контактного электрода, плотности ОСУН и т.д. Предварительная обработка проводится в средах сильных окислителей, таких как $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$, $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$, HNO_3 , O_3 и KMnO_4 . Именно в этих условиях контролируется поверхностное состояние нанотрубок [60, 63, 64].

В [65] изучалось электроосаждение Ag-, Au- и Pt на ОСНТ-электроды, нанесенные на непроводящую подложку. Установлено, что средний размер наночастиц можно управлять путем изменения приложенного напряжения и концентрации металлов в электролите. В другой работе [66] исследовано электроосаждение Ag и Pt на ОНТ плотного строения. Показано, что образуются или дисперсные частицы, или сеть металлических нанопроводов.

В [57] изучалось влияние различных факторов на плотность, размеры и распределение наночастиц при осаждении Pd и Pt на ОНТ.

Палладий и платина осаждались при стационарных потенциалах и было установлено, что размер и плотности наночастиц, главным образом зависят от потенциала осаждения и времени электролиза. Однако при низких перенапряжениях осаждение Pd происходило на активных участках (дефектных местах) ОСУН. Полное осаждение на поверхности ОСУН происходило только при высоких перенапряжениях процесса.

Авторы работы [66] для изменения размер наночастиц изучали влияние

вязкости электролита и количества импульсов, используемых во время электролиза. При этом в качестве электролита использовали раствор H_2PtCl_6 , вязкость которого изменяли путем добавления различных количеств глицерина. Регулировка вязкости была предложена как способ для подавления роста нанокластеров Pt, путем регулирования диффузии ионов Pt(IV). Форма наночастиц имеет большое значение, так как их каталитические свойства зависят от расположения поверхностных атомов.

Изучение формы электроосажденных на ОСНТ наночастиц Pd в [67] указывает, что гладкие и плоские грани нанокубического палладия осаждаются на ОСНТ при плотностях тока ниже 1 мА/см^2 .

В [61, 62] проведено электроосаждение меди и никеля на углеродных нанотрубках. Показано, что в случае никеля происходит селективное осаждение атомов на краях и дефектных местах электрода, что связано с высокой электропроводностью на указанных участках.

В работе [68] проведено гальванопокрытие золотом одностенных углеродных нанотрубок и показано, что при этом уменьшается сопротивление между ОСУН и электродом, на котором он получен.

В другой работе [69] проведено осаждение наночастиц Pt на УНТ из электролита, содержащего H_2PtCl_6 и H_2SO_4 при потенциале 0.25 В и медленном перемешивании электролита.

Электроосаждение наночастиц Pt проведено также из электролита, содержащего $\text{H}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2\text{SO}_4$ и NaBH_4 , в темноте, при постоянном перемешивании электролита [70].

Авторы работ [71, 72] считают, что для получения наночастиц Ag и Au обычно требуется добавление в электролит стабилизатора. Однако по данным [73], осаждение наночастиц Ag можно получить при отсутствии стабилизатора, размер и распределение наночастиц на поверхности электрода зависит от концентрации металла в электролите и величины приложенного перенапряжения. Тем не

менее, кинетика роста наночастиц может существенно отличаться при переходе от одного металла к другому. Например, рост наночастиц Ag нанотрубке происходит гораздо быстрее, чем Pt, таким образом, регулируя время осаждения, можно контролировать плотность наночастиц серебра, хотя с увеличением времени

осаждения Pt осаждается в виде больших кластеров.

В другой работе [73] было изучено контролируемое электроосаждение никеля на индивидуальных ОУНТ. После окислительного растворения и повторного осаждения никеля, частицы были обнаружены точно в таком же положении, как и ранее.

Заключение

Уникальные электрические, механические и химические свойства нанотрубок сделали их интенсивно изучаемыми материалами в различных областях науки.

Широкое количество публикаций, прямо или косвенно относящиеся к применению УНТ в электрохимии, показывают увеличивающийся интерес к ним и в этой области.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Eklund P.C. Science and fullerenes and carbon nanotubes. // Academic, London. 1996. 1st edn. pp. 1–505.
2. Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. Physical properties of carbon nanotubes. // Imperial College Press. London. 1998. 1st edn. pp. 1–259.
3. Harris P.J. Carbon nanotubes and related structures: new materials for the twenty-first century. // Cambridge University Press. 1999. 1st edn. pp. 1–293.
4. Ajayan P.M., Zhou O.Z. Application of carbon nanotubes. // Top. Appl. Phys. 2001. vol. 80. pp. 381–425.
5. Baughman R.H., Zakhidov A.A., De Heer W.A. Carbon nanotubes—the route toward applications. // Science. 2002. Vol. 297. 787–792.
6. Yasuda E., Inagaki M., Kaneko K. et al. Carbon alloys: novel concept to develop carbon science and technology. // Elsevier. 2003. 1st edn. pp. 1–569.
7. Zhao Q., Gan Z., Zhuang Q. Electrochemical Sensors Based on Carbon Nanotubes. // Electroanalysis. 2002. Vol. 14. pp. 1609–1613.
8. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. // Nature. 1991. Vol. 354. pp. 56–58.
9. Cohen M.L. Nanotubes, nanoscience, and nanotechnology. // Mater. Sci. Eng. C. 2001. Vol. 15. pp. 1–11.
10. Haruyama J., Takesue I., Kobayashi N. et al. Superconductivity in Entirely End-Bonded Multiwalled Carbon Nanotubes. // Phys. Rev. Lett. 2006. Vol. 5. pp. 96–99.
11. Zhao G.M., Wang Y.S. Possible superconductivity above 400 K in the carbon-based multiwall nanotubes. // Seven. 2001. Vol.1. pp. 5–9.
12. Zhao G.M. Transport and magnetic properties in multi-walled carbon nanotube ropes: Evidence for superconductivity above room temperature. // cond-mat.supr-con. 2002. Vol. 2. pp. 1–6.
13. Kataura H., Kamazawa Y., Maniwa Y. et al. Optical properties of single-wall carbon nanotubes. // Synth. Met. 1999. vol. 103. pp. 2555–2258.
14. Kavan L., Raptap P., Dunsch L. et al. Electrochemical Tuning of Electronic Structure of Single-Walled Carbon Nanotubes: In-situ Raman and Vis-NIR Study. // J. Phys. Chem. B. 2001. vol.105. pp 10764–10771.

15. Bachilo S.M., Strano M.S., Kittrell C. et al. Structure-Assigned Optical Spectra of Single-Walled Carbon Nanotubes. // *Science*. 2002. Vol. 298. pp. 2361- 2366.
16. Dresselhaus M., Dresselhaus G., Avouris Ph. Carbon Nanotubes: Synthesis, Structure, Properties and Applications. // Springer, Berlin, 2001. pp. 1-425.
17. O'Connel M. J., Bachilo S. M., Huffman C. B. et. al. Band Gap Fluorescence from Individual Single-Walled Carbon Nanotubes. // *Science*. 2002. Vol. 297. pp. 593-596.
18. Chen R. J., Franklin N. R., Kong J. et. al. Molecular photodesorption from single-walled carbon nanotubes. // *Appl. Phys. Lett.* 2001. Vol.79. pp. 2258-2260.
19. Jin Z., Huang L., Goh S. H. et. al. Size-dependent optical limiting behavior of multi-walled carbon nanotubes. // *Chem. Phys. Lett.* 2002. Vol. 352. pp. 328-333.
20. Liu X., Si J., Chang B. et. al. Third-order optical nonlinearity of the carbon nanotubes. // *Appl. Phys. Lett.* 1999. vol. 74. pp. 164-166.
21. Levitsky A., Euler W.B. Photoconductivity of single-wall carbon nanotubes under continuous-wave near-infrared illumination. // *Appl. Phys. Lett.* 2003. Vol. 83. pp. 1857-1859.
22. Endo M., Nakamura J., Sasabe Y. et. al. Lithium secondary battery using vapor grown carbon fibers as a negative electrode and analysis of the electrode mechanism by TEM observation. // *Trans. IEE Jpn A*. 1995. Vol. 115. pp. 349-356.
23. Tatsumi K., Zaghib K., Abe H. et, al. A modification in the preparation process of a carbon whisker for the anode performance of lithium rechargeable batteries. // *J. Power Sources*. 1999. Vol. 54. pp. 425-427.
24. Frackowiak E., Gautier S., Gaucher H. et. al. Electrochemical storage of lithium in multiwalled carbon nanotubes. // *Carbon*. 1999. Vol. 37. pp. 61-69.
25. Wu G. T., Wang C. S., Zhang X. B. et. al. Structure and lithium insertion properties of carbon nanotubes. // *J. Electrochem. Soc.* 1999. Vol. 146. pp. 1696-1701.
26. Gao B., Kelihammes A., Tang X. P. et. al. Electrochemical intercalation of single-walled carbon nanotubes with lithium. // *Chem. Phys. Lett.* 1999. Vol. 307. pp. 153-157.
27. Frackowiak E., Beguin F. Electrochemical storage of energy in carbon nanotubes and nanostructured carbons. // *Carbon*. 2002. Vol. 40. pp. 1775-1787.
28. Endo M., Kim Y. A., Hayashi T. et. al. Vapor-grown carbon fibers (VGCFs): basic properties and their battery applications. // *Carbon*. 2001. Vol. 39. pp. 1287-1297.
29. Endo M., Hayashi T., Ahm Kim Y. et, al. Applications of carbon nanotubes in the twenty-first century. // *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*. 2004. Vol. 362. pp. 2223-2238.
30. Conway B.E. Electrochemical supercapacitors-scientific fundamentals and technological applications. // Springer. 1999. pp. 1-698.
31. Miyadera K. Development of ES3 small sized low-fuel consumption vehicle. // *Toyota Tech. Rev.* 2002. Vol. 52. pp. 22-27.
32. Niu C., Sickel E.K., Hoch R. et. al. High power electrochemical capacitors based on carbon nanotube electrodes. // *Appl. Phys. Lett.* 1997. Vol. 70. pp. 1480-1482.
33. An K.H., Kim W.S., Park Y.S. et al. Electrochemical properties of high power supercapacitors using single walled carbon nanotubes electrodes. // *Adv. Mater.* 2001. Vol.11. pp. 387-392.
34. Takeda T., Takahashi R., Kim Y.J. et. al. Effect of VGCF addition into the carbon electrode for electric double layer capacitor (EDLC). // *TANSO*. 2001. Vol. 196. pp. 14-18.

35. Chen J.H., Li W.Z., Wang D.Z. et. al. Electrochemical characterization of carbon nanotubes as electrode in electrochemical double-layer capacitors. // Carbon. 2002. Vol. 40. pp. 1193–1197.
36. Ye J.S., Liu X., Cui H. et. al. Electrochemical oxidation of multi-walled carbon nanotubes and its application to electrochemical double layer capacitors. // Electrochem. Commun.. 2005. Vol. 7. pp. 249–255.
37. Britto P.J., Santhanam K.S., Rubio A. et. al. Improved Charge Transfer at Carbon Nanotube Electrodes. // Adv. Mater. 1999. Vol. 11. pp. 154–157.
38. Endo M., Kim Y.A., Ezaka M. et. al. Selective and Efficient Impregnation of Metal Nanoparticles on Cup-Stacked-Type Carbon Nanofibers. // Nano Lett. 2003. Vol.3. pp. 723–726.
39. Kim D.W., Lee J.S., Lee G.S. et. al. Carbon Nanotubes Based Methanol Sensor for Fuel Cells Application. // J. Nanosci. Nanotechnol. 2006. Vol. 6. pp. 3608–3613.
40. Li W., Liang Ch., Qiu J. et. al. Carbon nanotubes as support for cathode catalyst of a direct methanol fuel cell. // Carbon. 2002. Vol. 40. pp. 787– 803.
41. Rajalakshmi Hojin Ryub N., Shaijumona M.M., Ramaprabhu S. Performance of polymer electrolyte membrane fuel cells with carbon nanotubes as oxygen reduction catalyst support material. // J. Power Sources. 2005. Vol.140. pp. 250–257.
42. Kongkanand A., Dominguez R.M., Kamat P.V. Single Wall Carbon Nanotube Scaffolds for Photo-electrochemical Solar Cells. Capture and Transport of Photogenerated Electrons. // Nano Lett. 2007. Vol. 7. pp. 676–680.
43. Trancik J.E., Barton S.C., Hone J. Transparent and Catalytic Carbon Nanotube Films. // Nano Lett. 2008. Vol. 8. pp. 982–987.
44. Lee K.M., Hu C.W., Chen H.W., Ho K.C. Incorporating carbon nanotube in a low-temperature fabrication process for dye-sensitized TiO₂ solar cells. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2008. Vol. 92. pp. 1628–1633.
45. Umeyama T., Imahori H. Carbon nanotube-modified electrodes for solar energy conversion. // Energy Environ. Sci. 2008. Vol. pp. 120–133.
46. Kim S.L., Jang S.R., Vittal R. et. al. Rutile TiO₂-modified multi-wall carbon nanotubes in TiO₂ film electrodes for dye-sensitized solar cells. // J. Appl. Electrochem. 2006. Vol. 36. pp. 1433–1439.
47. Lee T.Y., Alegaonkar P.S., Yoo J.B. Fabrication of dye sensitized solar cell using TiO₂ coated carbon nanotubes. // Thin Solid Films. 2007. Vol. 515. pp. 5131– 5135.
48. Yen C.Y., Lin Y.F., Liao S.H. et. al. Weng. Preparation and properties of a carbon nanotube-based nanocomposite photoanode for dye-sensitized solar cells. // Nanotechnology. 2008. Vol. 19. pp. 375305–375306.
49. Jang S.R., Vittal R., Kim K.J. Incorporation of Functionalized Single-Wall Carbon Nanotubes in Dye-Sensitized TiO₂ Solar Cells. // Langmuir. 2004. Vol. 20. pp. 9807–9810.
50. Fan B.H., Mei X.G., Sun K., Ouyang J.Y. Conducting polymer/carbon nanotube composite as counter electrode of dye-sensitized solar cells. // Appl. Phys. Lett. 2008. vol. 93. pp. 143103–143105.
51. Gyu Nam J., Jun Park Y., Sung Kimc B., Sung Lee J. Enhancement of the efficiency of dye-sensitized solar cell by utilizing carbon nanotube counter electrode. // Scr. Mater. 2010. Vol. 62. pp. 148–150.
52. Hsieh Ch., Yang B., Lin J. One- and two-dimensional carbon nanomaterials as counter electrodes for dye-sensitized solar cells. // carbon. 2011. Vol. 49. pp. 3092 –3097.
53. Cui H.F., Ye J.S., Zhang W.D. et. al. Electrocatalytic reduction of oxygen by a platinum nanoparticle/carbon nanotube composite electrode. // J. Electro-

- anal. Chem. 2005. Vol. 577. pp. 295-302.
54. Guo D.J., Li H.L. High dispersion and electrocatalytic properties of Pt nanoparticles on SWNT bundles. // J. Electroanal. Chem. 2004. Vol. 573. pp. 197-202.
55. Guo D.J., Li H.L. Electrochemical synthesis of Pd nanoparticles on functional MWNT surfaces. // Electrochem. Commun. 2004. Vol. 6. pp. 999-1003.
56. Quinn B.M., Dekker C., Lemay S.G. Electrodeposition of Noble Metal Nanoparticles on Carbon Nanotubes. // J. Am. Chem. Soc. 2005. Vol. 127. pp. 6146-6147.
57. Day T.M., Unwin P.R., Macpherson J.V. Factors Controlling the Electrodeposition of Metal Nanoparticles on Pristine Single Walled Carbon Nanotubes. // Nano Lett. 2007. Vol. 7. pp. 51-57.
58. Ding Y.F., Jin G.P., Yin J.G. Electrodeposition of Silver Nanoparticles on MWCNT Film Electrodes for Hydrogen Peroxide Sensing. // Chin. J. Chem. 2007. Vol. 25. pp. 1094-1098.
59. Qu J., Shen Y., Qu X., Dong S. Preparation of hybrid thin film modified carbon nanotubes on glassy carbon electrode and its electrocatalysis for oxygen reduction. // Chem. Commun. 2004. Vol. 1. pp. 34-35.
60. Ang L.M., Hor T.S., Xu G.Q. et. al. Decoration of activated carbon nanotubes with copper and nickel. // Carbon. 2000. Vol. 38. pp. 363-372.
61. Arai S., Endo M. Carbon nanofiber-copper composite powder prepared by electrodeposition. // Electrochem. Commun. 2003. Vol. 5. pp. 797-799.
62. Arai S., Endo M., Kaneko N. Ni-deposited multi-walled carbon nanotubes by electrodeposition. // Carbon. 2004. Vol. 42. pp. 641-644.
63. Lordi V., Yao N., Wei J. Method for Supporting Platinum on Single-Walled Carbon Nanotubes for a Selective Hydrogenation Catalyst. // Chem. Mater. 2001. Vol. 13. pp. 733-737.
64. Liu Z., Lin X., Lee J.Y. et. al. Preparation and Characterization of Platinum-Based Electrocatalysts on Multiwalled Carbon Nanotubes for Proton Exchange Membrane Fuel Cells. // Langmuir. 2002. Vol. 18. pp. 4054-4060.
65. Thess A., Lee R., Nikolaev P. et. al. Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes. // Science. 1996. Vol. 273. pp. 483-487.
66. Chen X., Li N., Eckhard K. et. al. Pulsed electrodeposition of Pt nanoclusters on carbon nanotubes modified carbon materials using diffusion restricting viscous electrolytes. // Electrochem. Commun. 2007. Vol. 9. pp. 1348-1354.
67. Franklin A.D., Smith J.T., Sands T. et. al. Controlled Decoration of Single-Walled Carbon Nanotubes with Pd Nanocubes. // J. Phys. Chem. C. 2007. Vol. 111. pp. 13756-13762.
68. Austin D.W., Puretzky A.A., Geohegan D.B. et. al. The electrodeposition of metal at metal/carbon nanotube junctions. // Chem. Phys. Lett. 2002. Vol. 361. pp. 525-529.
69. Chu X., Duan D., Shen G., Yu R. Amperometric glucose biosensor based on electrodeposition of platinum nanoparticles onto covalently immobilized carbon nanotube electrode. // Talanta 2007. Vol. 71. pp. 2040-2047.
70. Guzmón C., Orozco G., Verde Y. et. al. Hydrogen peroxide sensor based on modified vitreous carbon with multiwall carbon nanotubes and composites of Pt nanoparticles-dopamine. // Electrochim. Acta. 2009. Vol. 54. pp. 1728-1732.
71. Assmus T., Balasubramanian K., Burghard M. et. al. Raman properties of gold nanoparticle-decorated individual carbon nanotubes. // Appl. Phys. Lett. 2007. Vol. 90. pp. 173109-173111.
72. Scolari M., Mews A., Fu N. et al. Surface Enhanced Raman Scattering of Carbon Nanotubes Decorated by Individual Fluorescent Gold Particles.

// J. Phys. Chem. C, 2008. Vol. 112. pp. 391-396.
73. Day T. M., Unwin P. R., Wilson N. R., Macpherson J.V. Electrochemical

Templating of Metal Nanoparticles and Nanowires on Single-Walled Carbon Nanotube Networks. // J. Am. Chem. Soc. 2005. Vol. 127. pp 10639-10647.

KARBON NANOBORULARIN ELEKTROKİMYADA TƏTBİQİ

A.Ş.Əliyev, Mahmud El-Rubi, M.N.Məmmədov

Son zamanlar karbon nanoborular dünya alimlərinin diqqətini cəlb edir. Belə ki, hissəciklərin kiçik ölçüləri və əhəmiyyətli fiziki xassələri onların texnikanın müxtəlif sahələrində perspektiv material kimi tətbiq olunmasına imkan yaradır. Tədqim olunan işdə karbon nanoboruların elektrokimya sahəsində tətbiq olunmasına, o cümlədən, batareyalarda, ikiqat təbəqəli kondensatorlarda, yanacaq elementlərində, günəş batareyalarında, elektrokimyəvi çökdürmə proseslərinin aparılmasına həsr edilmiş elmi əsərlərə baxılmış və təhlil edilmişdir.

Açar sözlər: karbon nanoborular, batareya, ikitəbəqəli kondensator, yanacaq elementləri, günəş batareyaları, elektrolitik çökmə.

ELECTROCHEMICAL APPLICATIONS OF CARBON NANOTUBES

A.Sh.Aliyev, Mahmoud Elrouby, M.N.Mammadov

Carbon nanotubes (CNT) have attracted attention of many scientists worldwide. Small dimensions, strength and the remarkable physical properties of these structures make them a very unique material with a whole range of promising applications. In this review, we describe the construction of the carbon nanotube paste electrode and consider some of the electrochemical applications of nanotubes, including batteries, electric double-layer capacitors, fuel cells, solar cells, electrodeposition on its surface and electroanalytical sensing.

Keywords: carbon nanotubes, batteries, double-layer capacitor, fuel cell, solar cell, electrodeposition.

Поступила в редакцию 19.02.2012