



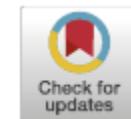
Списки содержимого доступны на ScienceDirect

Electrochimica Acta

домашняя страница журнала: [www.elsevier.com/locate/electacta](http://www.elsevier.com/locate/electacta)



# Влияние дефектов в графене на кинетику переноса электронов: роль поверхностной электронной структуры



Кисленко Виталий Александрович а, б, Павлов Сергей Владимирович а, б, Кисленко Сергей Александрович а, с, \*

Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская 13/2, Москва, 125412, Российская Федерация  
б Сколковский институт науки и технологий, ул. Нобеля, 3, Москва, 143026, Российская Федерация  
с Московский физико-технический институт, Институтский пер., 9, Долгопрудный, 141700, Российская Федерация

## АРТИКЛЕИФО

## АБСТРАКТ

### История статьи:

Получено 22 декабря 2019 г.

Получено в исправленном виде

16 февраля 2020 г.

Принято 2 марта 2020 г.

Доступно онлайн 3 марта 2020 г.

### Ключевые слова:

Дефекты графена

Перенос электрона

Квантовая емкость.

Селективный электрокатализ

### Теоретически исследована

кинетика неадиабатической реакции переноса электронов во внешней сфере в дефектном графене. Были проанализированы различные внутренние и внешние точечные дефекты. Полоса Для предсказаний использовалась структура из DFT в сочетании с моделью Геришера. Расчеты были сделаны с учетом квантовой емкости поверхности для правильного прогнозирования выравнивание и заполнение электронных состояний графена при контакте с электролитом. Мы имеем показано, что электрохимические свойства графена в значительной степени зависят от типа дефекта из-за различий в электронной структуре, вызванной дефектами. Из-за малой квантовой емкости графена электрон кинетика переноса может модулироваться изменениями емкости двойного слоя. Предсказаны отклонения потенциальной зависимости константы скорости от кинетики Батлера-Вольмера.

© 2020 ООО "Эльзевир". Все права защищены.

## 1. Введение

Углерод широко используется в электрохимии. Графен, как новый тип электродов на основе углерода, обеспечивает большой потенциал для применения в биосенсорах [1-3] и солнечных элементах [4,5], а также во многих других областях, таких как топливные элементы, где графен может быть использован в качестве дешевого аналога платиновых или иридиевых катализаторов [6]. Производительность свойства графена сильно зависит от его химической структуры и электронные свойства, оказывающие существенное влияние на кинетику окислительно-восстановительных процессов. Исследование гетерогенного переноса электронов (ET) на поверхности графена подкрепляется новыми экспериментальными данными которые указывают на значительное изменение активности ET при различных типах дефектов, такие как вакансии [7], края графена [8], примеси азота [9,10], кислородсодержащие функциональные группы [11].

Традиционно выступающий край считался гораздо более реактивным чем базовая плоскость электродов на основе графита. Начало работ утверждается, что первозданная основная поверхность высокоориентированного пиролитического графита (HOPG) обладает относительно низкой электроактивностью или вообще не имеет ее [12,13]. Утверждения о неактивности базальной плоскости HOPG приводят к выводу, что ET возникает только на концах углеродных нанотрубок (УНТ) или графитовые/графеновые кромки [13,14]. Однако,

разработка новых электрохимических методов, таких как сканирующая электрохимическая клеточная микроскопия, демонстрирует более сложные свойства . Свежесколотая базальная поверхность HOPG проявляет равномерную и высокую электрохимическую активность, аналогичную активности благородного металла электроды для окислительно-восстановительных процессов внешней сферы [15-17]. Однако активность базальной плоскости значительно снижается со временем для окислительно-восстановительных пар со стандартным потенциалом, близким к потенциалу нулевой заряд графита из-за самопроизвольного отслоения самых верхних слоев графена от остальной части графитового блока [18]. В то же время образцы состаренного графита демонстрируют повышенный ток по краям ступени по сравнению с основной поверхностью. Наши предварительные расчеты показали, что скорость восстановления кислорода константы над плоскими и краевыми участками графена имеют почти одинаковые значения из-за сильного перекрытия донорных и акцепторных орбитали (адиабатический ET) [19]. Только при больших расстояниях (в неадиабатическом режиме) зигзагообразные края обеспечивают более быстрый перенос электрона [19,20]. В любом случае, с практической точки зрения, это кажется неэффективным использовать только краевые участки из-за низкого отношения края к плоскости в графене. Таким образом, для придания электрокаталитических свойств всей поверхности графена следует использовать другие структурные дефекты.

Как уже упоминалось, локальная скорость переноса электронов зависит

от состава и химической структуры поверхности.

Повышенная электрохимическая активность при неадиабатических реакциях может быть объяснена возникновением локальных электронных состояний внутри непосредственной близости к уровню Ферми [21,22], которые приводят к большему

\* Автор-корреспондент. Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская Российская Федерация, 125412, Москва, 13/2.

Адрес электронной почты: kislenko@ihed.ras.ru (С.А. Кисленко).

перекрытие электронных состояний графена и окислительно-восстановительных пар. ИТ здесь важно подчеркнуть, что точечные дефекты с заранее заданным концентрацией, особенно моно- и дивакантности, может быть легко изменена внедрена в базовую поверхность графена с помощью электрона или иона облучение [23-26]. В связи с этим важное значение приобретают расчеты *ab initio*, позволяющие оценить влияние различных дефектов на гетерогенный ЕТ.

В настоящем документе проводится полу количественный анализ характеристик внешней сферы и ки- для следующих внутренних и внешних дефектов: моно- и дивакансии, дефект Стоуна-Уэльса, замещающий азот атом, эпоксигруппы (-O-) и гидроксигруппы (-OH). Мы использовали модель Гера-ишера, таким образом ограничив наша рассмотрение неадиабатическим ЕТ. Некоторые аспекты адиабатического переноса электронов на границе раздела графен/раствор были рассмотрены в теоретической работе Назмутдинов и др. [27]. В наших расчетах учитывается количественная объемная емкость поверхности, которая критически важна для правильное предсказание выравнивания уровней при контакте графена и раствора электролита [28,29]. Основной акцент делается на взаимосвязь кинетики ЕТ и изменений электронных свойств вызванных дефектами. Как было показано на примере полупроводника УНТ, это существенный фактор, с помощью которого константа скорости ЕТ может изменяться на четыре порядка величины [30].

## 2. Вычислительные методы

### 2.1. Расчет на основе первых принципов.

Расчеты атомной и зонной структуры были выполнены с использованием формализма плотности с расширенной волной проектора (PAW) [31] функциональной теории (DFT), реализованной в Quantum Espresso программный пакет [32,33]. Обобщенное градиентное приближение

### 2.2. Gerischer model

Анализ кинетики переноса электронов на дефектной поверхности графена был проведен в рамках программы Gerischer модель, согласно которой распределение энергии зависит от окисленного и восстановленного состояний окислительно-восстановительной пары,  $W_{ox}(E)$  и  $W_{red}(E)$  описываются гауссовым распределением со стандартным отклонением из  $\sqrt{2\lambda k_B T}$  и означают

при  $E_{F,redox} + \lambda$  и  $E_{F,redox} - \lambda$  соответственно [29,37]:

$$W_{ox}(E) = \frac{1}{\sqrt{4\pi k_B T\lambda}} \exp \frac{(E-E_{F,redox}-\lambda)^2}{4k_B T\lambda} \quad (1)$$

$$W_{red}(E) = \frac{1}{\sqrt{4\pi k_B T\lambda}} \exp \frac{(E-E_{F,redox}+\lambda)^2}{4k_B T\lambda} \quad (2)$$

Где  $\lambda$  - энергия реорганизации,  $E_{F,redox}$  - электрохимический потенциал электронов в растворе. Электрохимический потенциал электронов в электролите относительно точки в вакууме непосредственно за его пределами раствора при стандартных условиях может быть рассчитан исходя из стандартного окислительно-восстановительного потенциала пары  $V^0$  и абсолютного потенциала стандартного водородного электрода (SHE)  $V_{SHE}^0 (abs)$   $E_{F,redox} = -|e|(V_{SHE}^0 (abs) + V^0)$  [38]. Значение  $-|e|V_{SHE}^0 (abs)$  было принято равным -4,5 эВ [38,39].

Гетерогенный ЕТ возможен только между состояниями с одинаковой энергией. Следовательно, константа скорости окисления пропорциональна произведению плотности занятых электронных состояний  $W_{red}(E)$  в раствор и плотность незанятых состояний электрода ( $1-f(E-E_F+|e|\eta)\rho(E)$ )  $[40-42]$ :

$$k_{ox} = \frac{2\pi H^2}{\hbar} Az \int_{-\infty}^{\infty} W_{red} E (1-f(E-E_F+|e|\eta)) \rho E, \eta dE = \\ \frac{2\pi H^2}{\hbar \sqrt{4\pi k_B T\lambda}} \cdot \frac{1}{4\pi} \cdot \frac{\omega}{(E-E_F r_B \sigma_D + \lambda)^2} (1-f(E-E_F+|e|\eta)) \rho E, \eta dE = < \quad (3)$$

$$\frac{2\pi |H|^2}{\hbar \sqrt{4\pi k_B T\lambda}} \Delta z \cdot k_{ox}' \rho, \lambda, \eta$$

(GGA) к обменно-корреляционному функционалу в пересмотренном Использовалась версия Пердью-Берка-Эрнзерхова (PBEsol) [34]. В геометрической оптимизации и расчете электронных свойств обратное пространство было выбрано с  $9 \times 9 \times 1$  и  $31 \times 31 \times 1$   $k$ -сетки точек соответственно, которые были генерированы с использованием метода Монкхорста-Пак [35]. Ограничение кинетической энергии для волновых функций и плотность заряда составляла 40 Ry и 350 Ry соответственно. Общая ячейка конвергенция энергии была не хуже, чем  $10^{-5}$ . Рисунок /ячейка.

Графеновый лист моделируется с помощью  $10 \times 10$  суперячейки в поперечном направлении и с вакуумной областью 1,5 нм в вертикальном направлении. Относительно большая боковая суперячейка была выбрана для уменьшения взаимодействия между дефектом и его периодическими изображениями. Оптимизированная постоянная решетки графена составила 0,2458 нм, что находится в согласии с экспериментальным значением 0,246 нм [36].

где  $H$  - элемент электронной связи, который предполагается в- зависит от энергии;  $4z$  - узкий диапазон расстояний до поверхности, на которой возможно ЕТ;  $\eta$  - перенапряжение;  $f(E)$  - Распределение Ферми Дирака:  $r(E)$  - плотность электронных состояний (DOS) электрода;  $E_F$  - энергия Ферми электрода. Поскольку в качестве энергии мы используем точку в вакууме непосредственно за пределами раствора эталонные (в соответствии с концепцией абсолютного потенциала электрода [43]) распределения  $W_{ox}(E)$  и  $W_{red}(E)$  не зависят по перенапряжению, но распределение Ферми  $f(E)$  и плотность состояний  $r(E)$  смешены. Обратите внимание, что Левич и Догонадзе в 60-х годах, уделяя больше внимания квантовым аспектам ЕТ, использовали аналогичное уравнение- для описания реакций переноса электронов на электродах [44-46].

Аналогично, константа скорости восстановления равна:

$$k_{red} = \frac{2\pi |H|^2}{h} \Delta z \int_{-\infty}^{\infty} W_{ox} E f(E-E_F + e\eta\rho E, \eta) dE =$$

$$\frac{2\pi H^2}{h\sqrt{4\pi k_B T\lambda}} \Delta z \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(\frac{(E-E_{F,redox}-\lambda)^2}{4k_B T\lambda}\right) f(E-E_F + e\eta\rho E, \eta) dE =$$

$$\frac{2\pi H^2}{h\sqrt{4\pi k_B T\lambda}} \Delta z \cdot k'_{red} \rho, \lambda, \eta$$

(4)

В этой работе мы сосредоточимся на безразмерных интегралах  $k'_{ox}(\rho, \lambda, \eta)$  и  $k'_{red}(\rho, \lambda, \eta)$  из уравнений (3) и (4), для как правило, когда электрод и электролит не соприкасаются, извлечения чистого эффекта изменения электронной структуры, вызванные наличием дефектов на неадиабатическую кинетику ET во внешней сфере.

Следует отметить, что модель Геришера содержит упрощения, при которых структура реакционного слоя в растворе не изменяется и зависимость связующего элемента H(z) от расстояния опущены. Ранее, применяя молекулярно-динамическое моделирование, мы показали, что распределение окислительно-восстановительных компонентов существенно зависит от материала поверхности, его морфологии и типа растворителя [47-50]. В дополнение к электронным свойствам поверхности, кинетика ET также определяется распределением реагентов и H(z) зависимость [19, 51, 52]. Поэтому важно учитывать эти параметры при следующем, более подробном, количественном анализе кинетики.

уровень Ферми электрода  $E_F^{vac}$  не равен уровню Ферми окислительно-восстановительной пары  $E_{F,redox}$ . На рис. 1d показан процесс распределения энергии выравнивание во время уравновешивания в классическом пределе  $C_Q \gg C_{EDL}$ . В этом процессе значение DOS в целом сдвигается на  $\Delta E_{EDL}$ , в то время как относительное значение заполненности остается неизменной. В случае квантового предела  $\epsilon_Q \ll \epsilon_{EDL}$  положение энергетических зон остается неизменным, в то время как уровень Ферми сдвигается на  $\Delta E_0$  для  $E_{F,redox}$  (Рис. 1e). В этой работе мы рассматриваем случай, когда учитываются оба сдвига [54]. Из рис. 1f видно, что:

$$E_{F,redox} - E_F^{vac} = \Delta E_{EDL} + \Delta E_Q$$

Смещение точки Дирака  $\Delta E_{EDL}$  определяется перепадом электрического потенциала  $\Delta E_{EDL} / |e|$  по двойному слою и может быть оценено по уравнению:

(5)

$$\sigma = -C_{EDL} \Delta E_{EDL} / |e|,$$

(6)

Из-за низкой плотности состояний, близких к энергии Ферми, графен обладает низкой квантовой емкостью по сравнению с емкостью двойного слоя [53]. Это приводит к значительному сдвигу уровня Ферми в графене относительно его зонной структуры при контакте с электролитом [28, 29]. Общая емкость интерфейса отражает совокупный эффект квантового  $C_0$  и электрического двойного емкости слоя  $C_{EDL}$  и могут быть представлены в виде двух последовательно соединенных конденсаторов (рис. 1a) [28, 53].

Рис. 1b иллюстрирует распределение энергии окислительно-восстановительных соединений в решении, описываемое уравнениями (1) и (2). DOS в незаряженном бездефектном графене схематически показан на рис. 1c. В

где  $\sigma$  - плотность поверхностного заряда, полученная в ходе процесса выравнивания.  $C_{EDL}$  предполагается постоянной и равной типичному значению 20 мКФ/см<sup>2</sup> [53, 55, 56], если ниже не указано иное.

Поскольку интеграл  $\int \rho(E)f(E-E_F)dE$  равен числу электронов в системе, поверхностная плотность заряда равна:

$$\sigma = \frac{|e|}{A} \int \rho(E-\Delta E_{EDL})$$

$$\times [f(E-E_F^{vac}-\Delta E_{EDL}) - f(E-E_F^{vac}-\Delta E_{EDL} - \Delta E_Q)]dE$$

(7)

где A - площадь поверхности графена. Решение уравнений (5)–(7) одинаково

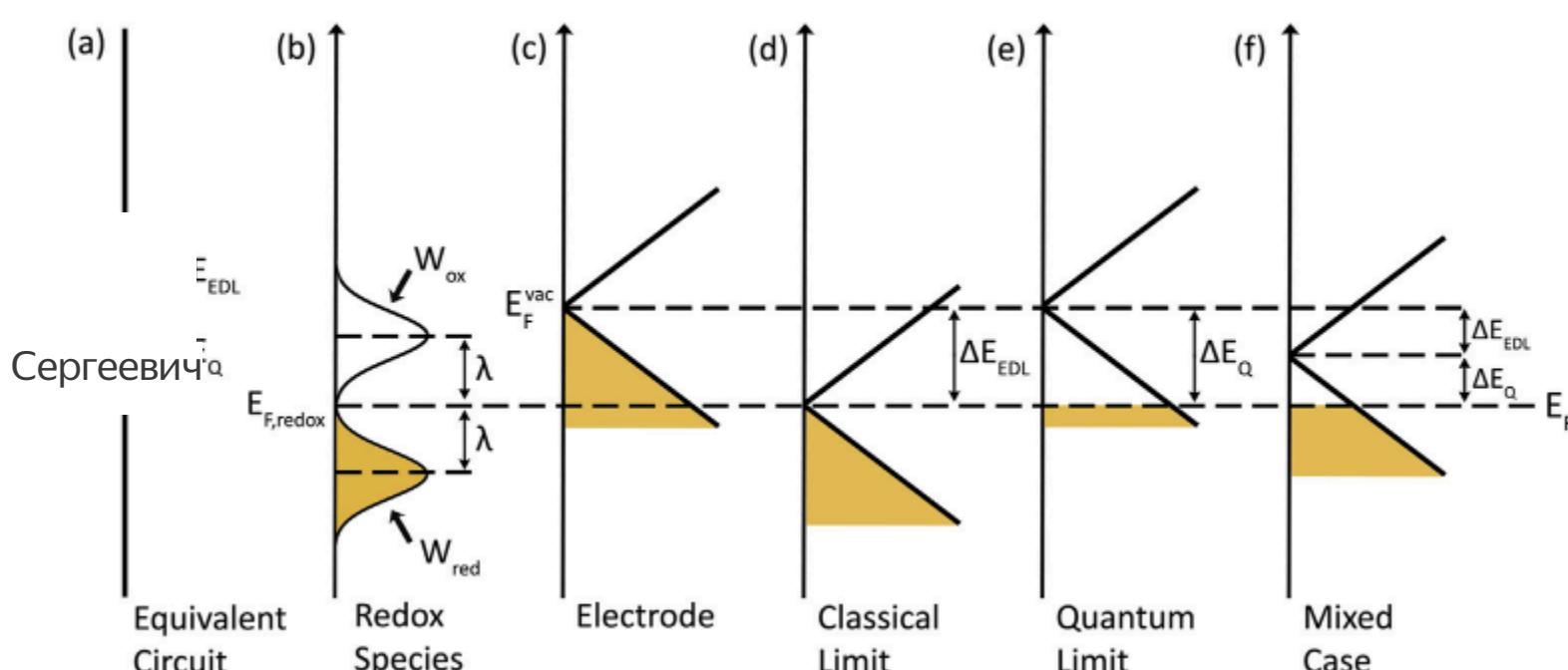


Рис. 1. (a) эквивалентная электрическая схема емкости границы раздела графен/электролит. (б) распределение и занятие окислительно-восстановительных состояний в растворе. (с) плотность и распределение состояний в незаряженном графене. (д–ф) Механизм выравнивания уровней Ферми в (д) классическом пределе, (е) квантовом пределе, (ф) смешанном случае.

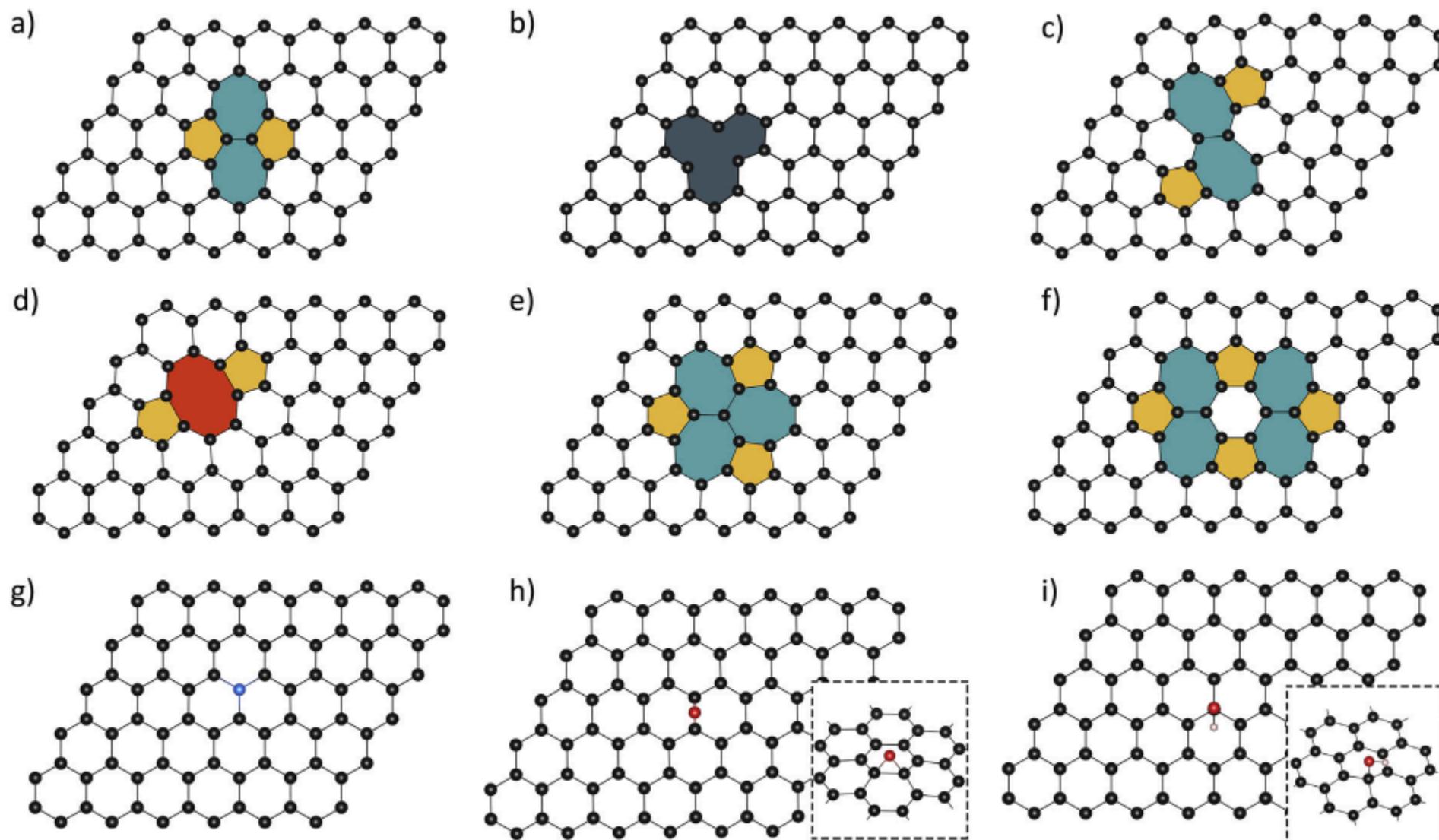


Рис. 2. Расслабленная структура графеновых дефектов: (а) дефект Стоуна-Уэльса, (б) моновакансия, (с) DV 55-77, (д) DV 585, (е) DV 555-777, (ф) DV 5555-6-7777, (г) замещающий примесь азота, (х) эпоксигруппа (-О-), (и) гидроксигруппа (ОН-).

определите изменения электрохимического потенциала при классической и квантовой емкости  $\Delta E_{EDL}$  и  $\Delta E_0$ . После этого скорость ET константу можно оценить с помощью уравнений (3) и (4).

Если применяется перенапряжение  $\eta$ , выражение (5) принимает вид:

$$E_{F,\text{окислительно-восстановительный процесс}} - E_F^{\text{vac}} - |e| \eta = \Delta E_{EDL} + \Delta E_Q$$

Энергия Ферми графена относительно контрольной точки в вакууме непосредственно за пределами твердого тела была определена как  $E_F^{\text{vac}} = E_F' - E_{\text{vac}}$  [57], где  $E_{\text{vac}}$  - уровень вакуума и  $E_F'$  является численной оценкой уровня Ферми.  $E_F'$  был выбран таким образом, чтобы интеграл  $\int_{-\infty}^{E_F'} \rho(E) dE$  был равен числу электронов в системе (подробнее см. в Дополнительные данные, раздел S1).

#### 2.4. Дефекты

Мы рассмотрели несколько типов внутренних дефектов, а именно: камень-Дефект Уэльса, моновакантная и несколько типов дивакансий (DV) (Рис. 2). Также мы рассмотрели внешние дефекты, образованные гетероатомы: замещающий атом азота, эпоксидные (-О-) и гидрокси-группы функциональные группы (-ОН) (которые в значительной степени представлены в графене оксид и восстановленный оксид графена [58,59]). Содержащий графен моновакансия, все дивакансии и N замещения плоские. В Дефект Стоуна-Уэльса, -О- и OH-группы приводят к смещению атомы выходят из плоскости и, таким образом, создают трехмерные структуры. Кроме того, это интересно отметить форму дефекта Стоуна-Уэльса, который имеет изогнутую волнобразную (синусоидальную) структуру. Максимальный выход за смещение плоскости составляет 0,08 нм, что согласуется с работой [60].

### 3. Результаты и обсуждение

#### 3.1. Дефектная электронная структура графена

На рис. 3 (f-j, p-t) показана плотность состояний в графене с различными точечными дефектами. Видно, что дефекты могут приводить к значительное изменение электронных свойств по сравнению с бездефектным графеном без дефектов. В случае моновакуумности расчеты DFT предсказать высокий и узкий пик плотности состояний вблизи Ферми энергия, которая согласуется с расчетами [61] и экспериментом [21] (рис. 3n). Дефект Стоуна-Уэльса и дивакансия 55-77 создают менее резкий пик ~ 0,3–0,8 эВ справа от точки Ферми энергия (рис. 3g и i). Дивакансия 585 индуцирует пик, расположенный ~ 0,25 эВ справа от уровня Ферми, который также наблюдался экспериментально [62] (рис. 3j). Два крупнейших из рассмотренных дефекты (DV 555-777 и DV 5555-6-7777) также создают довольно сильные возмущения DOS в области энергии Ферми (рис. 3p, q). Эпоксидная группа оказывает наименьшее влияние на DOS среди выбранных дефектов (Рис. 3s). Кроме того, отметим, что атом азота, являясь донором примеси, приводит к сдвигу уровня Ферми на 0,3 эВ в сторону более высоких энергий энергии (рис. 3r, таблица S1 в дополнительных данных).

Чтобы исследовать, где находятся электронные состояния, вызванные дефектами, была рассчитана Интегрированная локальная плотность состояний (ILDO). Интегрирование выполнялось в течение интервала  $[E_{\text{vac}} - 1 \text{ эВ}; E_F^{\text{vac}} + 1 \text{ эВ}]$ . Рис. 3s показывает, что в первичном графене электронная плотность равномерно распределена между всеми атомами углерода. Однако точечные дефекты изменяют это равномерное распределение. В случае моновакансии, как показано на рис. 3s, электронные состояния вблизи уровня Ферми локализованы непосредственно в дефекте. Локализация состояний, вызванных дефектом, также наблюдается для всех дивакансии (рис. 3d, e, k, l), дефект Стоуна-Уэльса (рис. 3b),

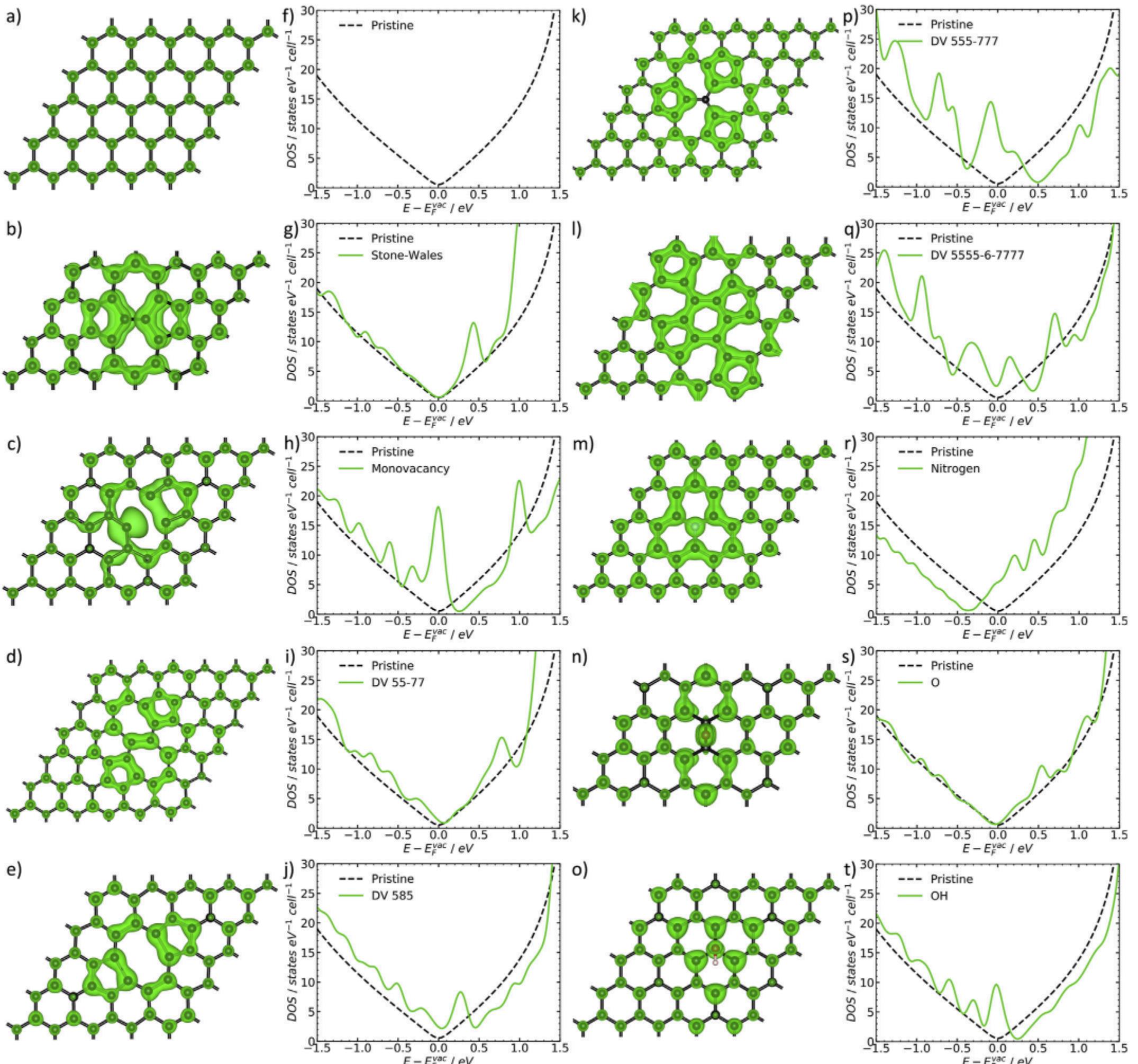


Рис. 3. Интегрированная локальная плотность изоповерхностных состояний ( $0,004 \text{ e/Bohr}^3$ ) и плотность состояний (a, f) первичного графена, (b, g) дефекта Стоуна-Уэльса, (c, h) моновакансии, (d, i) DV 55-77, (e, j) DV 585, (k, p) DV 555-777, (l, q) DV 5555-6-7777, (m, r) N (замещающий), (n, s) O (эпоксидный), (o, t) OH (гидрокси) соответственно. Для визуализации изоповерхностей ILDOS использовался пакет VESTA [63].

замещающая примесь азота (рис. 3м) и кислородсодержащая функциональные группы (рис. 3н, о). Следовательно, в неадиабатическом Режиме ET увеличение электрокатализитической активности может быть ожидается только в непосредственной близости от дефекта. Аналогичная пространственно зависимая гетерогенная электроактивность была показана для зигзагообразные края графена из-за локализации краевых состояний [19].

### 3.2. Влияние стандартного окислительно-восстановительного потенциала на константу скорости ET.

Чтобы оценить влияние электронной структуры, мы рассчитали безразмерная стандартная константа скорости переноса электрона  $k_0' = k_{\text{ox}(\eta=0)}' = k_{\text{red}(\eta=0)}'$  между графеном и окислительно-восстановительной парой

в зависимости от стандартного окислительно-восстановительного потенциала (рис. 4). Значение стандартный окислительно-восстановительный потенциал  $V^0$  в зависимости от SHE показан вертикальными линиями для наиболее распространенных окислительно-восстановительных пар внешней сферы [64-66]. Как приведенные в таблице S2 дополнительные данные показывают, что энергии реорганизации энергии для выбранных окислительно-восстановительных пар составляют около 1 эВ. Следовательно, энергия реорганизации предполагалась равной 1 эВ в расчетах.

Сплошная черная линия на рис. 4 представляет стандартную постоянную скорость постоянная  $k_0'$  из первозданного (бездефектного) графена. При  $V^0 = -0.2 \text{ V}$  (по сравнению с SHE) электрохимический потенциал совпадает с энергией Ферми графен  $E_F^{\text{vac}}$ . В этом случае,  $\Delta E_{EDL} = \Delta E_0 = 0$ . Следовательно, основной вклад в ET вносят уровни, лежащие вблизи точки Дирака,

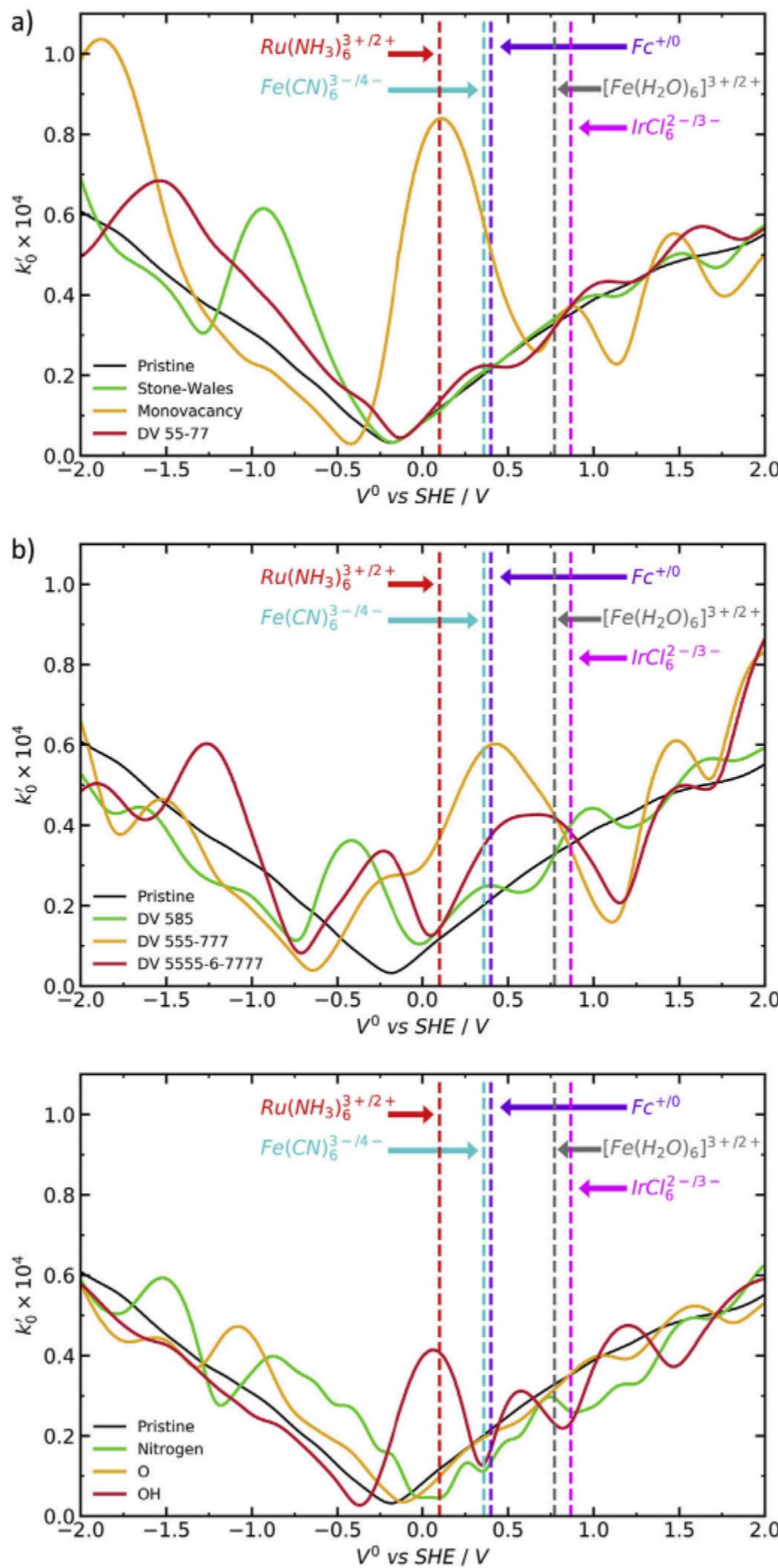


Рис. 4. Зависимость константы скорости вытравливания дефектного графена от стандартного окислительно-восстановительного потенциала  $V^0$ . Стандартные потенциалы для типичных одноэлектронных окислительно-восстановительных процессов внешней сферы Парра изображены вертикальными линиями [67].

где значение DOS минимально (рис. 3f). Следовательно, константа скорости также минимальна. При удалении от точки  $V^0 = -0.2$  В значение  $k'_0$  увеличивается способом, аналогичным зависимости  $r(E)$ . Это может быть объяснено низкой квантовой емкостью бездефектного графена вблизи точки Дирака. Вот почему выравнивание уровней происходит согласно сценарию, близкому к квантовому пределу (рис. 1e).

Видно, что дефекты могут приводить к катализу гетеро-генетический ET, но диапазон стандартных потенциалов, при которых наблюдается этот эффект зависит от типа дефекта. Например, mon-включение ускоряет ET на порядок при стандартных потенциалах  $V^0$  от -0,2 В до 0,2 В (по сравнению с SHE) (рис. 4a). It

демонстрирует сильнейшее ускорение ET из-за резкого пика в DOS вокруг уровня Ферми (рис. 3n). Дефект Стоуна-Уэльса сдвигается в другой области стандартных потенциалов  $V^0$  от -1,3 до -0,5 В. Для окислительно-восстановительных пар, стандартный потенциал которых лежит за пределами интервала [-1,0 В; 1,0 В] наблюдается увеличение константы скорости более чем в 1,5–2 раза по сравнению с бездефектным графеном не наблюдается, поскольку относительно значительное повышение DOS вдали от уровня Ферми не может быть обеспечено исследуемой точкой дефекты.

Ряд экспериментальных результатов согласуется с нашими расчетами. Например, электрокаталитические свойства vanadates были показаны в ссылках. [7], где было обнаружено увеличение скорости постоянная на порядок величины для  $\text{FcMeOH}0/+$  окислительно-восстановительная пара. Этот эффект был получен, когда среднее расстояние между дефектами составляло ~2,5 нм, что близко к нашей системе. Для  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+/2+}$  было показано окислительно-восстановительное ускорение ET на граф-краях графена и с увеличением количества слоев графена [18]. Этот эффект объясняется, с одной стороны, окислительно-восстановительным потенциалом пары, который близок к собственному уровню Ферми незаряженным графеном, а с другой - увеличением плотности состояний вблизи уровня Ферми по краям и с в-увеличением числа слоев графена [68]. Поскольку графен ребра и вакансии увеличивают DOS вблизи уровня Ферми в очень аналогичным образом [21,69], мы считаем, что эксперименты в ссылке [18] можно рассматривать как косвенную поддержку наших расчетов, которые предсказывают каталитические свойства моновакуумов для  $\text{RuNH}_3^{3+/2+}$ . Напротив, другие окислительно-восстановительные пары, такие как производные ферроцена, потенциал которых еще более удален от внутреннего уровня Ферми графена и графит, проявляющий равномерную и высокую активность [18]. Мы также отмечаем сходную окислительно-зависимую электрохимию в металле и полу-проводящие нанотрубки [70]. Оксилительно-восстановительная активность полу-проводящая нанотрубка для  $\text{RuNH}_3^{3+/2+}$  значительно ниже поскольку окислительно-восстановительный потенциал пары находится в запрещенной зоне. Для окисление  $\text{FcTMA}+$ , предполагается, что уровень Ферми смешен за пределы запрещенной зоны, что вызывает металлическое поведение полупроводниковая нанотрубка, которая практически неотличима от поведение металлической нанотрубки.

Таким образом, можно ранжировать дефекты в соответствии с их электро-каталитическая активность для конкретных окислительно-восстановительных пар. На рисунке 4 видно, что моновакуумность обеспечивает более высокое значение безразмерной скорости ET константа для  $\text{FeH}_2\text{O}^{3+/2+}$  выше в случае дивакансии постоянна для  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+/3+}$  и  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ . Но коэффициент 555–777. Поскольку каждый дефект увеличивает скорость гетерогенного ET только в определенном диапазоне стандартных потенциалов, определенным образом модифицируя поверхность, можно достичь селективной активности для определенной окислительно-восстановительной пары.

### 3.3. Влияние двухслойной емкости на кинетику ET

Предыдущие результаты были получены для типичного значения двухслойной емкости  $C_{EDL} = 20 \mu\text{F} / \text{cm}^2$ . Как это было показано на вычислительные детали,  $C_{EDL}$  определяет сдвиг точки Дирака  $\Delta E_{EDL}$  когда две фазы находятся в контакте. Таким образом, наряду с вносимыми дефектами, электрохимический отклик также можно регулировать, изменяя электрическая двухслойная емкость. Существует несколько способов ее применения на практике, например, путем изменения концентрации электролита [56] или путем создания непроводящих покрытий переменной толщины [71–74].

На рис. 5 показано влияние двухслойной емкости на стандартная потенциальная зависимость константы скорости ET. Также рассматриваются два предельных случая, квантовый и классический, в которых  $C_{EDL} \gg C_Q$  и  $C_{EDL} \ll C_Q$  соответственно. В классическом пределе структура электродной полосы всегда одинакова относительно  $E_{F,redox}$  (рис. 1d). Следовательно, постоянная скорости не зависит от  $V^0$

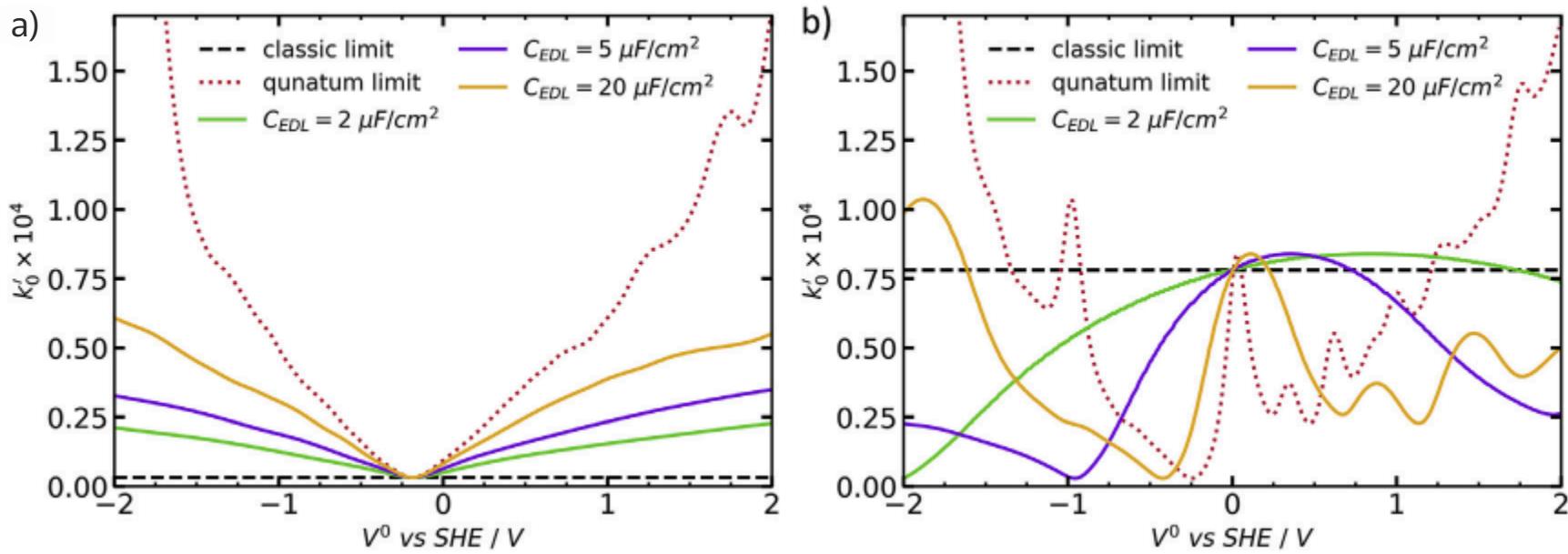


Рис. 5. Влияние емкости двойного слоя на зависимость константы скорости ET от стандартного потенциала  $V^0$  для (а) первичного графена и (б) моновакуумности.

(Рис. 5). В этом случае значение DOS, близкое к собственному уровню Ферми графен  $E_F^{vac}$ , определяет неадиабатическую скорость

ET. Следовательно, примерно в 20 раз больше  $k'_0$  значение моновакансии по сравнению с простым зубчатым графеном объясняется пропорционально более высоким значением DOS вблизи  $E_F^{vac}$  (Рис. 3f, h). С увеличением емкости двойного слоя квантовая объемная емкость начинает вносить более значительный вклад. ИТ отражается в изменении  $k'_0$  на стандартном окислительно-восстановительном потенциале из-за ненулевого сдвига энергии Ферми электрода относительно точки Дирака. Более того, чем больше значение  $C_{EDL}$ , тем больше

отношение  $\Delta E_Q / \Delta E_{EDL}$  является, как

это ясно показано на рис. 6. В квантовом пределе зависимость от  $k'_0(V^0)$  принимает форму, подобную DOS. Следовательно, ширина области, в которой моновакансии катализируют ET, становится самой узкой. Этот эффект может быть использован для контроля селективности катализ окислительно-восстановительных процессов.

### 3.4. Потенциальная зависимость константы скорости

На рис. 7 показана зависимость суммы констант скорости восстановления и окисления  $k'_{red} + k'_{ox}$  о перенапряжении  $\eta$  для простого зубчатого графена и графена с моновакуумностью. Существует также зависимость, рассчитанная в соответствии с уравнением Батлера-Вольмера (BV)  $k'_{red} + k'_{ox} = k'_0(\exp(\alpha e\eta / kT) + \exp(-(1-\alpha)e\eta / kT))$ . Из модели Геришера следует, что коэффициент передачи  $\alpha$  равен 0.5 [75]. Таким образом, это значение использовалось для оценки BV кинетики.

Результаты такого расчета для окислительно-восстановительной пары, стандартный потенциал дарда равен энергии Ферми незаряженного графена показаны на рис. 7а и б. Для первичного графена ниже нуля избыточный потенциал уровень Ферми не смещается и соответствует точке минимума DOS. Можно видеть, что для этого случая избыточный потенциональная зависимость  $k'_{red} + k'_{ox}$  является симметричным (рис. 7а). BV

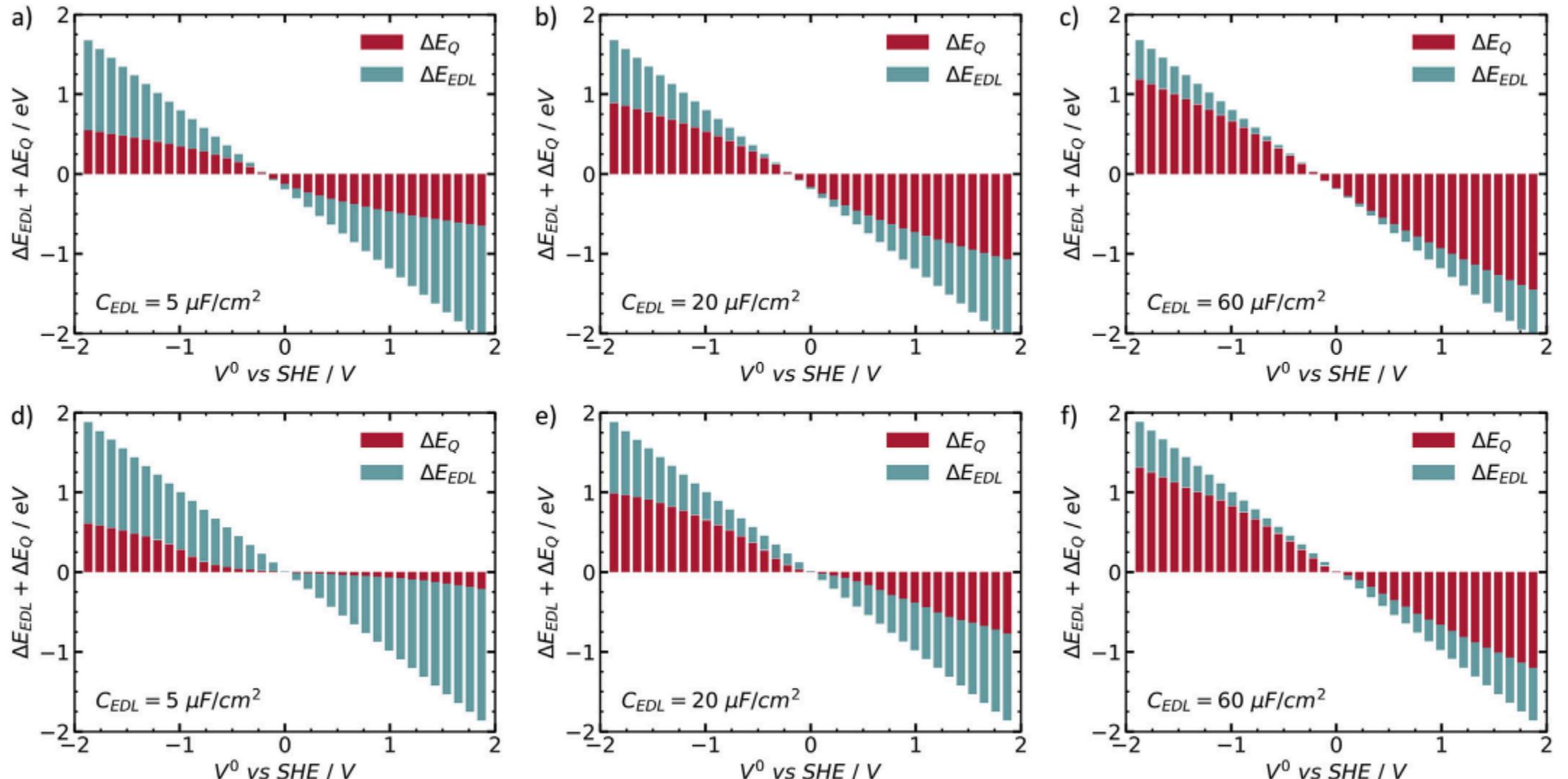


Рис. 6. Относительный вклад квантовой емкости и емкости EDL в сдвиг энергетических полос ( $\Delta E_{EDL}$ ) и изменение их населенности ( $\Delta E_Q$ ) в случаях (а–с) первичного графена и (д–ф) моновакансия.

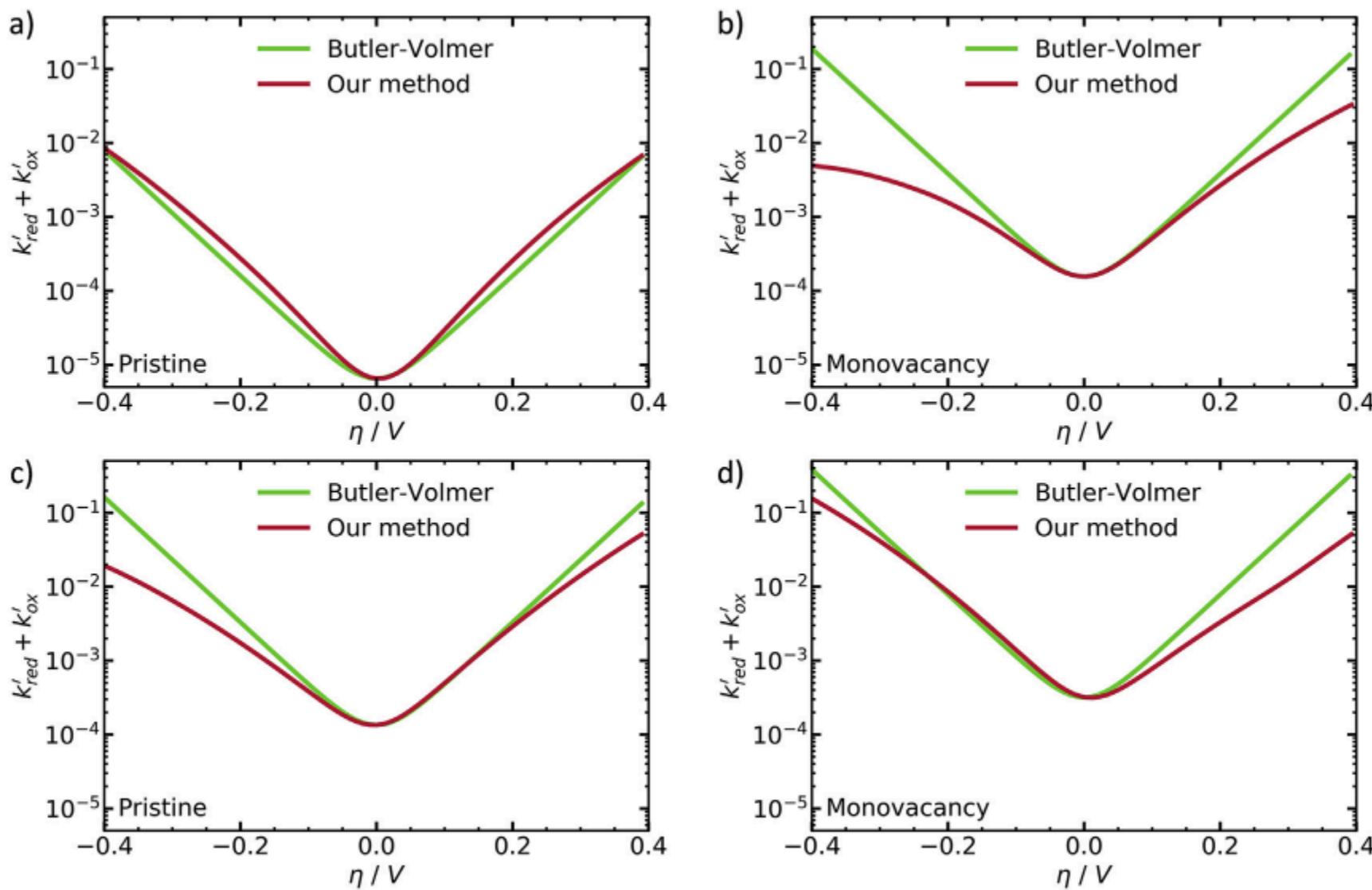


Рис. 7. Потенциальная зависимость графен и (б, д) моновакуумность. Результаты в (а) и (б) приведены для окислительно-восстановительной пары, стандартный потенциал которой равен энергии Ферми незаряженного графена.; (с) и (д) предназначены для модели Геришера с учетом квантовой емкости для (а, с) первозданного  $\text{Fc}^+ / \text{Fc}$

уравнение и метод, использованные в этой работе, дают близкие значения при низких перенапряжениях.

Результаты для  $\text{Fc}^+ / \text{Fc}$  окислительно-восстановительной пары  $V^0 = 0.4 \text{ V}$  представлены на Рис. 7c и d. В этом случае энергия Ферми первичного графена при  $\eta = 0$  смешена относительно точки минимума DOS (раздел S3 в дополнительных данных). Следовательно, при положительных перенапряжениях Энергия Ферми смещается в область более высоких значений, при отрицательных перенапряжениях потенциалы, в нижнюю область DOS (рис. S2 в дополнительной информации). Это приводит к асимметричной зависимости от  $k'_{red} + k'_{ox}$  относительно точки  $\eta = 0$ ; константа скорости ниже при отрицательных перенапряжениях, чем при положительных (рис. 7c, раздел S3 в дополнительных данных). А аналогичный эффект наблюдается для моновакансии на рис. 7b и d из-за асимметричного DOS по отношению к уровню Ферми при  $\eta = 0$ . Таким образом, а наблюдается значительное отклонение от уравнения Батлера-Волмера.

В более широком диапазоне перенапряжений зависимость от  $k'_{red} + k'_{ox}$  имеет дополнительные особенности, такие как локальные максимумы и минимумы и, и..... точки перегиба, отражающие сложную структуру DOS и уровень Ферми движение под влиянием квантовой емкости (рис. S3 в Дополнительные данные). Существование максимума константы скорости для первичного графена при большом перенапряжении было ранее наблюдалось Хеллером и др. [28]. Отметим также, что с учетом специфики специфическая природа DOS наноразмерных электродов предсказывает также колебания значений константы скорости при больших перенапряжениях [76].

#### 4. Выводы

Используя модель Геришера и электронную зонную структуру из В расчетах DFT мы изучили кинетику ET внешней сферы в графен с различными внутренними и внешними дефектами, такими как монодивакансии, дефект Стоуна-Уэльса, замещающий атом азота, эпоксидные и гидроксильные группы. Мы сосредоточились на вкладе электронная структура графена соответствует константе скорости ET.

Было показано, что вызванные дефектом состояния средней щели

катализируют реакцию ET, но электрохимический отклик зависит от дефекта. Наиболее выраженный эффект наблюдался для моновакансии, для которой было предсказано ускорение ET на порядок по величине относительно первичного графена для окислительно-восстановительные пары со стандартными потенциалами от -0,2 В до 0,3 В по сравнению с SHE. Из-за малой квантовой емкости, кинетика переноса электронов может регулироваться изменением емкости EDL от окислительно-зависимого поведения до DOS-подобной зависимости стандартная константа скорости окислительно-восстановительного потенциала.

Мы считаем, что эти эффекты могут быть полезны для приложений в селективном электрокатализе и электрохимических датчиках. Мы также рассматривайте наши результаты как важный шаг к дальнейшему усложнению уточненные прогнозы кинетики ET с включением электронная связь реагент-поверхность и подробная структура интерфейс реакции.

#### Заявление о заинтересованности

Мы заявляем, что у нас нет финансовых интересов или личных претензий к должности, которые могут недолжащим образом повлиять на работу, о которой сообщается в этом документе.

#### Благодарность

Мы в долгу перед проф. Р. Назмутдиновым за полезные обсуждения.

Работа выполнена при поддержке гранта № 18-03-00773

Российского фонда фундаментальных исследований. Исследование проводилось выполняется с использованием суперкомпьютеров Объединенного суперкомпьютерного центра Российской академии наук (АКЦ РАН) и оборудования общие возможности исследования вычислительных ресурсов НПС в Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова. Кисленко В.А. и др. / Electrochimica Acta 341 (2020) 136011.

## Приложение А. Дополнительные данные

Дополнительные данные к этой статье можно найти в Интернете по адресу <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136011>.

## Ссылки

- [1] Н. Моханти, В. Берри, биологическое устройство на основе графена с разрешением для одной бактерии и ДНК-транзистор: сопряжение производных графена с наноразмерными и микромасштабными биокомпонентами, *Nano Lett.* 8 (2008) 4469-4476, <https://doi.org/10.1021/nl802412n>.
- [2] Я. Шао, Дж. Ван, Х. Ву, Дж. Лю, И.А. Аксай, Ю. Линь, Электрохимия на основе графена химические сенсоры и биосенсоры: обзор, Электроанализ 22 (2010) 1027-1036, <https://doi.org/10.1002/elan.200900571>.
- [3] К. Шан, Х. Янг, Дж. Хан, К. Чжан, А. Иваска, Л. Ниу, Графен/ AuNPs/ хитозан нанокомпозитная пленка для биосенсоризации глюкозы, *Biosens. Bioelectron.* 25 (2010) 1070-1074, <https://doi.org/10.1016/j.bios.2009.09.024>.
- [4] Х. Ван, Л. Чжи, К. Мюллен, Прозрачные проводящие графеновые электроды для сенсибилизованные красители солнечные элементы, *Nano Lett.* 8 (2008) 323-327, <https://doi.org/10.1021/nl072838r>.
- [5] П. Ты, З. Лю, К. Тай, С. Лю, Ф. Ян, Эффективная солнечная энергия из полупрозрачного перовскита ячеек с графеновыми электродами, *Adv. Mater.* 27 (2015) 3632-3638, <https://doi.org/10.1002/adma.201501145>.
- [6] Ю. Цзя, Л. Чжан, А. Ду, Г. Гао, Дж. Чен, Х. Янь, К.Л. Браун, Х. Яо, Дефектолог фен как трехфункциональный катализатор электрохимических реакций, Адв. матер. 28 (2016) 9532-9538, <https://doi.org/10.1002/adma.201602912>.
- [7] Дж.-Х. Чжун, Дж. Чжан, Х. Цзинь, Дж.-Я. Лю, К. Ли, М.-Х. Ли, В. Цай, Д.-Я. Ву, Д. Чжань, Б. Рен, Количественная корреляция между плотностью дефектов и гетерогенностью скорости переноса электронов в однослойном графене, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 16609-16617, <https://doi.org/10.1021/ja508965w>.
- [8] В. Юань, Ю. Чжоу, Ю. Ли, К. Ли, Х. Пэн, Дж. Чжан, З. Лю, Л. Дай, Г. Ши, Электрохимия краев и базисной плоскости однослойного графенового листа, *Научный сотрудник* 3 (2013) 2248.
- [9] Ю. Ли, Дж. Ван, Х. Ли, Д. Гэн, М.Н. Банис, Р. Ли, Х. Сан, графен, легированный азотом напонпластинки в качестве катодных материалов с превосходной электрокаталитической активностью для литий-кислородных аккумуляторов большой емкости, *Electrochim. Commun.* 18 (2012) 12-15, <https://doi.org/10.1016/j.jelecom.2012.01.023>.
- [10] Х.Л. По, П. Шимек, З. Софер, И. Томандль, М. Пумера, Легирование бором и азотом из графена путем термического отслоения оксида графита в атмосфере BF<sub>3</sub> или NH<sub>3</sub> сфера: контрастные свойства, *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 13146-13153, <https://doi.org/10.1039/C3TA12460F>.
- [11] Х. Чжа, М. Пумера, Характеристики и производительность двумерных материалов для электрокатализа, *Nat. Catal.* 1 (2018) 909-921, <https://doi.org/10.1038/s41929-018-0181-7>.
- [12] Т.Дж. Дэвис, М.Э. Хайд, Р.Г. Комптон, массивы нанотканей раскрывают понимание электрохимии графита, *Ангью. Chem.* 117 (2005) 5251-5256, <https://doi.org/10.1002/ange.200462750>.
- [13] К.Э. Бэнкс, Т.Дж. Дэвис, Р.Г. Комптон, Электрокатализ в электроды, модифицированные графитом и углеродными нанотрубками: участки в плоскости краев и трубы концы - это реактивные участки, *химия. Commun.* (2005) 829-841, <https://doi.org/10.1039/B41317K>.
- [14] К.Э. Бэнкс, Р.Р. Мур, Т.Дж. Дэвис, Р.Г. Комптон, исследование модифицированных электродов из пиролитического графита в базальной плоскости: убедительные доказательства эффективности трокаталитические свойства концов углеродных нанотрубок, *Хим. Commun.* (2004) 1804-1805 гг. <https://doi.org/10.1039/B406174H>.
- [15] С.К.С. Лай, А.Н. Патель, К. Маккелви, П.Р. Анвин, Окончательные доказательства быстрого переноса электронов в первозданном графите базальной плоскости по данным электрохимической визуализации высокого разрешения *Angew. Chem. Int. Ed.* 51 (2012) 5405-5408, <https://doi.org/10.1002/anie.201200564>.
- [16] А.Н. Патель, М.Г. Коллинсон, М.А. О'Коннелл, У.О.Й. Хунг, К. Маккелви, Дж. В. Макферсон, П.Р. Анвин, Новый взгляд на электрохимию в высокоориентированном пиролитический графит, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012), <https://doi.org/10.1021/ja0308615h>, 20117-20130.
- [17] Г. Чжан, А.С. Кухарук, А.Г. Гузель, Патрик Р. Анвин, электрохимия в highly ориентированной пиролитический графит (Horgp): нижний предел кинетики окислительно-восстановительных процессов во внешней среде окислительно-восстановительные процессы в сфере и общие последствия для переноса электронов модели, физика. Химия. Химия. Phys. 17 (2015) 11827-11838, <https://doi.org/10.1039/c5cp00383k>.
- [18] А.Г. Гузель, А.С. Кухарук, Ю.-Р. Ким, Г. Чжан, С. Тан, Н. Эбеджер, П.Р. Анвин, Электрохимия с пространственным разрешением в зависимости от окислительно-восстановительных процессов на графене и края графитовых ступеней, *ACS Nano* 9 (2015) 3558-3571, <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b00550>.
- [19] С.В. Павлов, Р.Р. Назмутдинов, М.В. Федоров, С.А. Кисленко, Роль графена Границ в кинетике переноса электронов, понимание теории и молекулярного моделирование, *J. Phys. Chem. C* 123 (2019) 6627-6634, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b12531>.
- [20] С.В. Павлов, С.А. Кисленко, Электрохимия графена.: ребро в сравнении с базальной плоскостью сайц., *J. Phys. Конференция. Сер.* 1092 (2018) 12112, <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1092/1/012112>.
- [21] М.М. Угеда, И. Бриуэга, Ф. Гвинея, Дж.М. Гомес-Родригес, Отсутствующий атом как источник углеродного магнетизма, *Phys. Rev. Lett.* 104 (2010) 96804, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.104.096804>.
- [22] Х.В. Паттен, К.Э. Медоуз, Л.А. Хаттон, Дж.Г. Лакобини, Д. Баттистел, К. Маккелви, А.В. Колберн, М.Э. Ньютон, Дж.В. Макферсон, П.Р. Анвин, электрохимия картирование выявляет прямую корреляцию между гетерогенным переносом электронов кинетика и локальная плотность состояний в алмазных электродах, *Angew. Химия. Int. Ed.* 51 (2012) 7002-7006, <https://doi.org/10.1002/anie.201203057>.
- [23] О. Лехтинен, Я. Котакоски, А. В. Крашенинников, А. Толванен, К. Нордлунд, Дж. Кейнен, Воздействие ионной бомбардировки на двумерную мишень: атомистическое моделирование облучения графена, *Phys. Rev. B* 81 (2010) 153401, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.153401>.
- [24] О. Лехтинен, Дж. Котакоски, А. В. Крашенинников, Дж. Кейнен, Резка и контролируемая модификация графена ионными пучками, *нанотехнологии* (2011) 175306, <https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/17/175306>.
- Дж. Котакоски, А.В. Крашенинников, У. Кайзер, Дж.К. Мейер, Из точечных дефектов в графен к двумерному аморфному углероду, *Phys. Rev. Lett.* 106 (2011) 105505, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.106.105505>.
- [26] А.В. Робертсон, К.С. Аллен, Ю.А. Ву, К. Хе, Дж. Оливье, Дж. Нитлинг, А.И. Киркланд, Дж.Х. Уорнер, Пространственный контроль образования дефектов в графене на наноуровне, *Нац. Commun.* 3 (2012) 1144.
- [27] Р.Р. Назмутдинов, М.Д. Бронштейн, Э. Сантос, перенос электрона через граница раздела графеновый электрод / раствор: взаимодействие различных кинетических свойств, *J. Phys. Chem. C* 123 (2019) 12346-12354, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b02164>.
- [28] И. Хеллер, Дж. Конг, К.А. Уильямс, К. Деккер, С.Г. Лемей, электрохимия одностенные углеродные нанотрубки: роль зонной структуры и квантовых свойств емкость, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 7353-7359, [https://doi.org/10.1021/ja061212k](https://doi.org/10.1021/10.1021/ja061212k).
- [29] Х. Мао, Ф. Го, Э.Х. Янь, Г.К. Ратледж, Т.А. Хаттон, Удивительно высокий нет- восстановленная активность эргенного переноса электронов на основе углеродных нанотрубок оксид графена, химия. Матер. 28 (2016) 7422-7432, <https://doi.org/10.1021/acs.химматер.6b03024>.
- [30] С. Кисленко, Ф. Хуарес, Ф. Домингес-Флорес, В. Шмиклер, Р. Назмутдинов, Настройка скорости переноса электронов во внешнюю сферу путем изменения электронной электронная структура углеродных нанотрубок, Дж. Электроанал. Chem. 847 (2019) 113186, <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.05.068>.
- [31] Г. Крессе, Дж. Фуртмюллер, Эффективные итерационные схемы для полной энергии ab initio расчеты с использованием базового набора плоских волн, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 11169-11186, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.11169>.
- [32] П. Джанноцци, С. Барони, Н. Бонини, М. Каландра, Р. Кар, К. Каваццони, Д. Церезоли, Г.Л. Чиаротти, М. Сокоччони, I. Дабо, А. Даль Корсо, S. де Гиронколи, S. Фабрис, Дж. Фратези, Р. Гебауэр, У. Герстманн, К. Гугусис, А. Кокаль, М. Лаццери, Л. Мартин-Самос, Н. Марцари, Ф. Маури, Р. Маццарелло, С. Паолини, А. Паскуарелло, Л. Паулатто, К. Сбражча, С. Скандоло, Г. Склаузеро, А.П. Сейтсонен, А. Смогунов, П. Умари, Р.М. Венцкович, Quantum espresso: модульный проект с открытым исходным кодом программный проект для квантового моделирования материалов, *J. Phys. Condens. Дело* 21 (2009) 395502, <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502>.
- [33] П. Джанноцци, О. Андреусси, Т. Брумме, О. Бунау, М. Бонджорно Нарделли, М. Каландра, Р. Кар, К. Каваццони, Д. Церезоли, М. Кокоччони, Н. Колонна, I. Карнико, А. Даль Корсо, S. де Гиронколи, P. Делугас, R.A. ДиСтасио, A. Ферретти, А. Флорис, Г. Фратези, Г. Фугалло, Р. Гебауэр, У. Герстманн, Ф. Джустино, Т. Горни, Дж. Джия, М. Кавамура, Х.-Я. Ко, А. Кокалдж, Э. Кучукбенли, М. Лаццери, М. Марсили, Н. Марзари, Ф. Маури, Н.Л. Нгуен, Х.-В. Нгуен, А. Отеро-де-ла-Роза, Л. Паулатто, С. Понсе, Д. Рокка, Р. Сабатини, Б. Сантра, М. Шлифт, А.П. Сейтсонен, А. Смогунов, И. Тимров, Т. Тонхаузер, П. Умари, Н. Васт, Х. Ву, С. Барони, Расширенные возможности моделирования материалов с помощью Quantum ESPRESSO, *J. Phys. Конденсирется. Вещество* 29 (2017) 465901, <https://doi.org/10.1088/1361-648x/aa8f79>.
- [34] Дж.П. Пердью, А. Ружински, Г.И. Чонка, О.А. Выдров, Г.Э. Скусерия, Л.А. Константин, Х. Чжоу, К. Берк, Восстановливающие расширение по градиенту плотности для обмена в твердых телах и поверхностях, *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008) 136406, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.136406>.
- [35] Х.Дж. Монхорст, Дж.Д. Пак, Специальные точки для интегрирования зоны Brillouin, физика. Rev. B 13 (1976) 5188-5192, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.5188>.
- [36] Х. Чжу, П. Хуан, Л. Цзин, Т. Цзо, Ю. Чжао, Х. Гао, Эволюция микроструктуры функционализированный диазонием графен: потенциальный подход к изменению графена электронная структура, *J. Mater. Chem. B* 22 (2012) 2063-2068, <https://doi.org/10.1039/C1JM14862A>.
- [37] Р. Мемминг, Теории переноса электрона. Полуконд. Электрохим., Джон Уайли & Sons, Ltd, 2015, стр. 127-169, <https://doi.org/10.1002/9783527688685.ch6>.
- [38] Р. Мемминг, Электрохимические системы. Полуконд. Электрохимия., Джон Уайли & Sons, Ltd, 2015, стр. 49-60, <https://doi.org/10.1002/9783527688685.ch3>.
- [39] А.Дж. Бард, Л.Р. Фолкнер, Электрохимические методы: основы и приложения катионы, Джон Уайли, Нью-Йорк, 2000.
- [40] Х. Геришер, Процессы переноса заряда в полупроводниково-электролитном соединении поверхности в связи с проблемами катализа, Сборник научных трудов. 18 (1969) 97-122, [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(69\)90269-6](https://doi.org/10.1016/0039-6028(69)90269-6).
- [41] H. Gerischer, Über den Ablauf von Redoxreaktionen an Metallen und an Halbleitern: I. Allgemeines zum Elektronenübergang zwischen einem Festkörper und einem Redoxelektrolyten, Z. Phys. Хим. 26 (1960) 223-247, [https://doi.org/10.1524/zpch.1960.26.3\\_4.223](https://doi.org/10.1524/zpch.1960.26.3_4.223).
- [42] H. Gerischer, Über den Ablauf von Redoxreaktionen an Metallen und an Halbleitern: II. Metall-Elektroden, Zeitschrift Fur Physikalische Chemie 26 (1960) 325-338, [https://doi.org/10.1524/zpch.1960.26.5\\_6.325](https://doi.org/10.1524/zpch.1960.26.5_6.325).
- [43] Абсолютный электродный потенциал: пояснительная записка (рекомендации 1986), Дж. Электроанал. Химия. Межфазная электрохимия. 209 (1986) 417-428, [https://doi.org/10.1016/0022-0728\(86\)80570-8](https://doi.org/10.1016/0022-0728(86)80570-8). [44] В.Г. Левич, Достижения в области электрохимии и электрохимической инженерии,

- в: П. Делахей, К.У. Тобиас (Ред.), том 4, Издательство Interscience Publishers, Нью-Йорк; Лондон; Сидней, 1966.
- [45] В.Г. Левич, Физическая химия: продвинутый трактат, в: Х. Айринг, Д. Хендerson, У. Йост (Ред.) том. 9B, Academic Press, Нью-Йорк, 1970.
- [46] Р.Р. Догонадзе, в: Н.С. Хаш (ред.), Реакции молекул на электродах, Док. Уайли, Лондон; Нью-Йорк, 1971.
- [47] С.В. Павлов, С.А. Кисленко, Влияние топографии поверхности углерода на электроструктура поверхности раздела тврд/электролит и ее значение для литий—воздушных аккумуляторов, физика. Химия. Химия. Физика. 18 (2016) 30830-30836, <https://doi.org/10.1039/C6CP0552D>.
- [48] С.А. Кисленко, В.А. Никитина, Р.Р. Назмутдинов, Когда бездефектный алкантиол SAMs в ионных жидкостях становятся проницаемыми? Исследование молекулярной динамики, физика. Химия. Химия. Физика. 17 (2015) 31947-31955, [https://doi.org/10.1039/\[65\]C5CP04566E](https://doi.org/10.1039/[65]C5CP04566E).
- [49] С.В. Павлов, С.А. Кисленко, Исследование границы раздела графен—электролит в литий—воздушных батареях: исследование молекулярной динамики, J. Phys. Конференция. Сер. 946 (2018) 12028, <https://doi.org/10.1088/1742-6596/946/1/012028>.
- [50] С.А. Кисленко, Влияние растворителя с высоким донорным числом и морфологии катода на межфазные процессы в литий—воздушных батареях, J. Phys. Конференция. Сер. 946 (2018) 12029, <https://doi.org/10.1088/1742-6596/946/1/012029>.
- [51] В.А. Никитина, С.А. Кисленко, Р.Р. Назмутдинов, М.Д. Бронштейн, Г.А. Цирлина, Окислительно-восстановительная пара ферроцен/ферроценов в Au (111)/ионная жидкость и Au(111)/интерфейсы ацетонитрила: взгляд на элементарный акт на молекулярном уровне, J. Phys. Chem. C 118 (2014) 6151-6164, <https://doi.org/10.1021/jp4072108>.
- [52] В.А. Никитина, С.А. Кисленко, Р.Р. Назмутдинов, Понимание природы гетерогенный перенос электронов в молекулярных и ионных растворителях: эксперимент, теория и вычисления, J. Phys. Chem. C 123 (2019) 14370-14381, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b01163>.
- [53] К. Чжан, Дж. Нил, Дж. Ву, Д. Цзян, Квантовые эффекты на емкость электроды на основе графена, J. Phys. Chem. C 119 (2015) 22297-22303, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b05930>.
- [54] С. Сун, Ю. Ци, Т.-Ю. Чжан, Анализ емкости графена в электрохимии ячейка, Электрохим. Закон 163 (2015) 296-302, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.02.049>.
- [55] Т. Пайкосси, Д.М. Колб, Двухслойная емкость металлов платиновой группы в области двухслойности, электрохимия. Commun. 9 (2007) 1171-1174, <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2007.01.002>.
- [56] Дж. Ся, Ф. Чен, Дж. Ли, Н. Тао, Измерение квантовой емкости графен, Нац. Нанотехнол. 4 (2009) 505-509, <https://doi.org/10.1038/nano.2009.177>.
- [57] М. Легесс, Ф. Эль Меллухи, Э.Т. Бентрия, М.Э. Маджет, Т.С. Фишер, С. Кайс, Ф.Х. Альхарби, Уменьшение работы выхода графена адатомами металлов, Приложение. Прибой. Sci. 394 (2017) 98-107, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.10.097>.
- [58] К. Кришнамурти, М. Верапандиан, К. Юн, С.-Дж. Ким, Химический и структурный анализ оксида графена с различными степенями окисления, Carbon N. Y. 53 (2013) 38-49, <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.10.013>.
- [59] А. Багри, К. Маттеви, М. Ачик, Ю.Дж. Чабал, М. Човалла, В.Б. Шеной, Структурный эволюция при восстановлении химически полученного оксида графена, Nat. Chem. 2 (2010) 581-587, <https://doi.org/10.1038/nchem.686>.
- [60] Дж. Ма, Д. Альфе, А. Михаэлидис, Э. Ванг, дефекты Стоуна-Уэльса в графене и другие плоские материалы, скрепленные sp<sup>2</sup>, Phys. Rev. B 80 (2009) 33407, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.033407>.
- [61] Т.О. Велинг, С. Юань, А.И. Лихтенштейн, А.К. Гейм, М.И. Кацнельсон, Резонансный рассеяние реалистичными примесями в графене, физика. Rev. Lett. 105 (2010) 56802, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.056802>.
- [62] М.М. Угеда, И. Бриуэга, Ф. Хибель, П. Маллет, Ж.-Я. Вейлен, Ж.М. Гомес-Родригес, Ф. Ендурайн, Электронная и структурная характеристика diva-раковьес образования в обученном графене, Phys. Rev. B 85 (2012) 121402, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.121402>.
- [63] К. Момма, Ф. Идзууми, ВЕСТА 3 для трехмерной визуализации кристалла, объемные и морфологические данные, J. Appl. Кристаллограф. 44 (2011) 1272-1276, <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>.
- [64] Л.М. Торрес, А.Ф. Хиль, Л. Галисия, И. Гонсалес, Понимание разницы заключается в взаимосвязь механизмов внутренней и внешней сфер: электрохимический эксперимент, J. Chem. Education. 73 (1996) 808, <https://doi.org/10.1021/ed073p808>.
- Д.М. Мерфи, Р.Дж. Каллен, Д.Р. Джаясундаря, Р.Л. Дойл, М.Э.Г. Лайонс, П.Э. Колавита, Гетерогенный перенос заряда на границе раздела аморфный углерод/раствор влияние на самопроизвольное присоединение солей арилдиазония, J. Phys. Chem. C 117 (2013) 22768-22777, <https://doi.org/10.1021/jp406686e>.
- [66] К. Слоувински, К.У. Слоувинска, М. Майда, Туннелирование электронов через гексагональные монослои адекантиолата на ртутных электродах: энергия реорганизации, структура и проницаемость границы раздела алкан/вода, J. Phys. Химия. В 103 (1999) 8544-8551, <https://doi.org/10.1021/jp991466a>.
- [67] У.М. Хейнс, CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, 2017.
- [68] П.Р. Анвин, А.Г. Гуэль, Г. Чжан, Наноразмерная электрохимия sp<sup>2</sup> углерод материалов: от графита и графена до углеродных нанотрубок, согласно Chem. Res. 49 (2016) 2041-2048, <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00301>.
- [69] Ю. Ниими, Т. Мацу, Х. Камбара, К. Тагами, М. Цукада, Хироши Фукуяма, Сканирующая туннельная микроскопия и спектроскопия электронной локализации плотность состояний поверхностей графита вблизи краев одноатомных ступеней, Phys. Rev. B 73 (2006) 085421, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.085421>.
- [70] А.Г. Гуэль, К.Э. Медоуз, П. В. Дудин, Н. Эбеджер, Дж. В. Макферсон, П.Р. Анвин, Отображение наноразмерной электрохимии отдельного одностенного углерода нанотрубки, Nano Lett. 14 (2014) 220-224, <https://doi.org/10.1021/nl403752e>.  
Б. Ли, Ю. Чен, Ф. Дюрр, Д. Мастроджованни, Э. Гарфункель, Э.Ю. Андрей, В. Подзоров, Модификация электронных свойств графена с помощью самоорганизующихся монослоев, Nano Lett. 10 (2010) 2427-2432, <https://doi.org/10.1021/nl100587e>.
- [72] К. Ян, К.-С. Ким, С.-К. Ли, С.-Х. Бэ, Б.Х. Хонг, Дж.-Х. Ким, Х.-Дж. Ли, Дж.-Х. Ан, Механическая стабильность и устойчивость к воздействию окружающей среды полимерной тонкопленочной грыжи phene, ACS Nano 6 (2012) 2096-2103, <https://doi.org/10.1021/nn203923n>.
- [73] Б. Лонг, М. Мэннинг, М. Берк, Б.Н. Шафранек, Г. Висимберга, Д. Томпсон, Дж.К. Грир, И.М. Пови, Дж. Махале, Г. Лежосне, Д. Ноймайер, А.Дж. Куинн, Нековалентная функционализация графена с использованием самосборки алканаминов, Дополнительная функция. Матер. 22 (2012) 717-725, <https://doi.org/10.1002/adfm.201101956>.
- [74] Х. Ян, Х. Ли, Б. Чандра, Г. Тулевски, Ю. Ву, М. Фрейтаг, В. Чжу, П. Авурис, Ф. Ся, Настраиваемые инфракрасные плазмонные устройства с использованием пакетов графен / изолятор, Nat. Nanotechnol. 7 (2012) 330-334, <https://doi.org/10.1038/nnano.2012.59>.
- [75] С. Чен, Ю. Лю, Дж. Чен, Гетерогенный перенос электронов на наноскопических электродах электроды: важность электронных структур и двойных электрических слоев, химия. Sok. Rev. 43 (2014) 5372-5386, <https://doi.org/10.1039/C4CS00087K>.
- [76] Х. Я마다, Р. Нарайанан, П.Р. Бандару, Электрохимическая кинетика и измерения региональные соображения наnanoуровне: влияние плотности состояний, МИССИС Коммун. 7 (2017) 651-657, <https://doi.org/10.1557/mrc.2017.93>.