Федеральное агентство по образованию
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Удмуртский государственный университет»

С.М. Решетников

# Физико-химия и электрохимия углерода

Методическая разработка по курсу
«Актуальные проблемы современной химии»

Ижевск 2009

УДК 541.1

Рекомендовано к печати Методической комиссией биолого-химического факультета УдГУ и методическим отделом УМД УдГУ.

Рецензент д.х.н., профессор, зав. кафедрой неорганической и аналитической химии В.И. Корнев

**Решетников С.М**.

Физико-химия и электрохимия углерода. Методическая разработка по курсу «Актуальные проблемы современной химии» Ижевск: ГОУВПО «УдГУ», 2009. -38с.

Методическая разработка представляет собой расширенный конспект лекций по указанной теме. Издание предназначено магистрантам, осваивающим основную образовательную программу по направлению «Химия».

УДК 541.1

© С. М. Решетников, 2009
© Удмуртский государственный университет, 2009

## Физическая химия и электрохимия углеродных материалов

Несвязанный углерод в природе встречается в виде графита, алмаза, а также ископаемых углей и шунгита. К искусственным структурным формам углерода относятся активированные угли, сажи, пирографит, стеклоуглерод, монокристаллы и наноуглерод. Здесь мы встречаемся с редким случаем непрерывных изменений физических и физико-химических свойств однокомпонентной системы, зависящих только от структуры, а не от состава. Вслед за Менделеевым большинство исследователей считают, что различные формы углерода (кристаллические и переходные) представляют собой высокомолекулярные соединения.

Особенности структур углеродных тел во многом определяются особенностями углерод-

углеродных связей в этих структурах. Поэтому целесообразно рассмотреть некоторые сведения о валентном состоянии атомов углерода и характеристиках углерод-углеродных связей.

В основном состоянии углерод имеет электронную конфигурацию $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$ . В этом состоянии атом углерода двухвалентен. В большинстве химических соединений углерод выступает как четырехвалентный элемент.

В органических соединениях, и как частный случай в углеродных телах, четырехвалентный атом углерода находится в одном из трех валентных состояний (рис. 1). При смещении одного s- и трех p-электронов возникает $sp^3$-гибридизация с тетраэдрическим расположением валентных связей (рис.1, а). Структура алмаза, который представляет собой первую аллотропическую форму углерода, может быть представлена как пространственный полимер, в

котором атомы углерода соединены тетраэдрическими связями. При смещении двух p- и одного s-электрона возникает $sp^2$-гибридизация (рис. 1, б), которая характеризуется наличием трех равноценных валентностей. Четвертый валентный π-электрон локализован вдоль оси z, перпендикулярной плоскости xy, в которой расположены гибридные электроны. Графиту, второй аллотропической форме углерода, соответствует паркетный полимер, построенный из атомов углерода $sp^2$-гибридизации (рис. 3,4).При смещении s- и p-электронов возникает sp-гибридизация (рис. 1, в). Предполагается, что в карбине, третьей аллотропической форме углерода, имеющем линейную полимерную цепочку полиенового (-C≡C-C≡C-) или поликумуленового $(=C=C=C=)_n$ типа, реализуется sp-гибридное состояние (рис.5). В этом состоянии

могут находиться также периферийные атомы углерода.

Большое многообразие углеродных структур обусловлено способностью атома углерода находиться в различных валентных состояниях и образовывать связи различных типов.

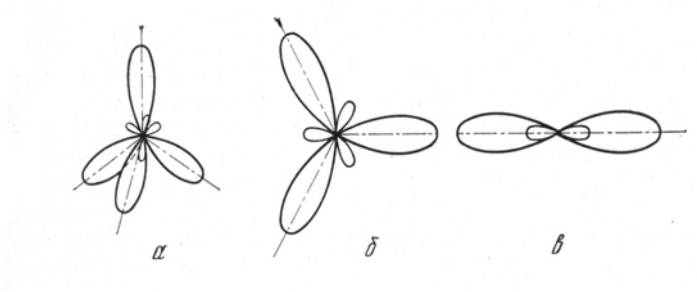
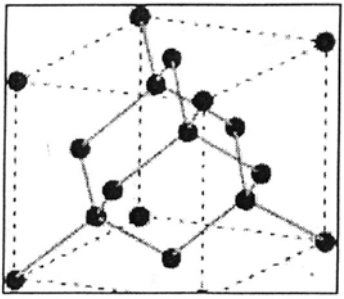



**Рис. 1.** Различные виды гибридизации s– и p– электронов



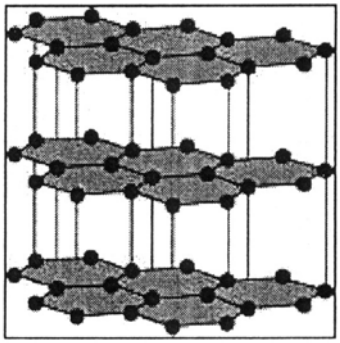


**Рис. 2.** Структура алмаза **Рис. 3.** Структура графита

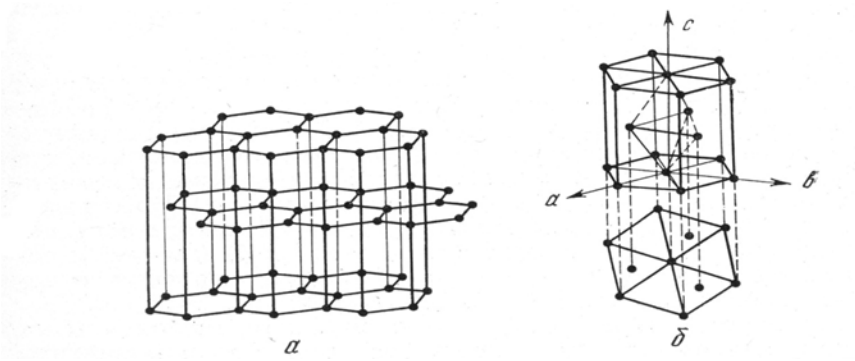



**Рис. 4** Гексагональная (а) и ромбоэдрическая (б) структуры графита

$[-C\equiv C-C\equiv C-]_n$ $[=C=C=C=]_n$

***полиеновая цепочка*** ***поликумуленовая цепочка***

**Рис. 5.** Карбин sp - гибридизации

## Особое состояние – аморфный углерод

В аморфной части находятся, возможно, атомы $sp^3$–, $sp^2$– и sp– гибридизации. Кристаллические пакеты и аморфные фракции углерода химически связаны между собой и образуют полимерные структуры высшего порядка. Такой подход к описанию структуры полимерных форм углерода соответствует так называемой «пачечно-бахромчатой» модели (рис. 6).

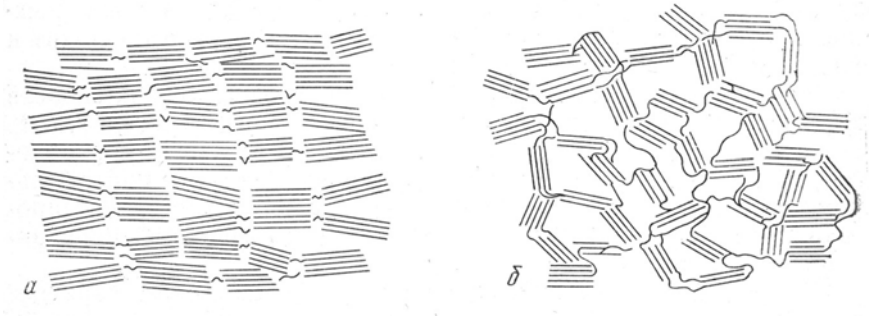



**Рис.6.** Пачечно-бахромчатая модель структуры графитирующегося (а) и неграфитирующегося (б) углеродного материала

Таким образом, до начала 90-х годов XX века считали, что углерод образует три аллотропных модификации: алмаз, графит и карбин и переходные формы: аморфный углерод, стеклоуглерод. Начиная с 1990 г., можно считать, что речь пойдет о четвертой аллотропной форме углерода, называемой фуллерен (многоатомная молекула $C_n$) (рис.7,8). Происхождение термина «фуллерен» связано с именем американского архитектора Ричарда Букминстера Фуллера, конструировавшего полусферические

архитектурные конструкции в виде шестиугольников и пятиугольников.

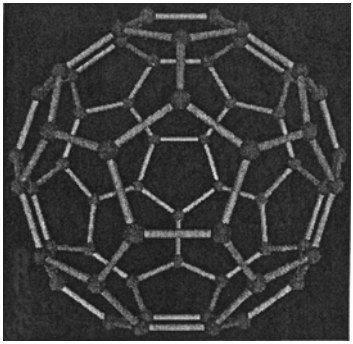


**Рис.7.** Молекула фуллерена

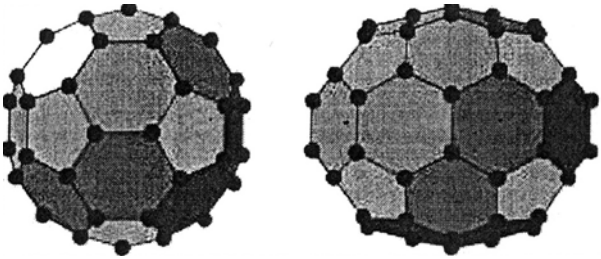


**Рис.8.** Структура молекул $C_{60}$ и $C_{70}$

В 1992 г. в природном углеродном материале – шунгите (от названия поселка Шуньга в Карелии) были обнаружены природные

фуллерены. Аналогичные природные фуллерены обнаружены и в Новой Зеландии.

В свою очередь фуллерен образует конгломераты, которые назвали фуллеритами (рис 9).

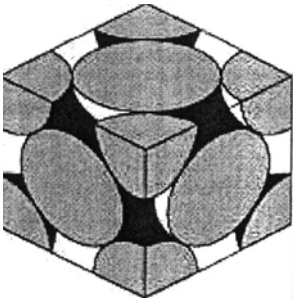


**Рис.9.** Элементарная ячейка ГЦК-решетки фуллерита

Иначе говоря, фуллерит – это кристаллы, состоящие из огромных молекул фуллерена.

Все сказанное дает основание ожидать от фуллеритов особых химических, физических и иных свойств.

Все это еще предстоит изучить. Пока кратко остановимся на некоторых химических и электрохимических свойствах углерода.

## Химия поверхности

Проведение подробного анализа химии поверхности всех перечисленных видов углеродных материалов с целью последующего сопоставления с их электрохимическими свойствами в настоящее время невозможно, в первую очередь, из-за чрезвычайно сложного характера влияния различных факторов на химическую структуру поверхности различных форм углеродных материалов.

Наиболее исследованными являются активированные и аморфные угли, стеклоуглерод, графит. Поэтому можно считать, что в первом приближении данные о поверхностных химических соединениях таких материалов дают наиболее общую картину химии поверхности углеродных материалов.

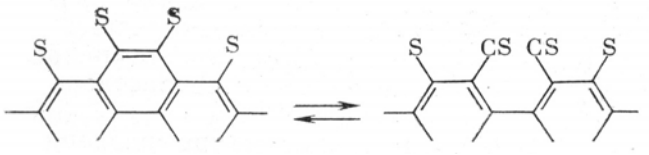
Поверхность углеродных материалов, в частности, графита, особенно ультрадисперсного, связывает целый ряд элементов: кислород, водород, серу, галогены, азот и др. с образованием прочных поверхностных соединений. В настоящее время известно об электрокаталитических эффектах поверхностных соединений кислорода и азота.

Активность галогенов в отношении связывания с активированным углем убывает в ряду Cl > Br > I. В этом же ряду снижается стабильность их комплексов на угле.

На металлах адсорбционный ряд галогенов расположен в обратном порядке.

При нагревании (700-900°C) углеродных материалов в присутствие серосодержащих веществ ($CS_2$, $H_2S$, S, $SI_2$ и др.) может быть введено до 40 мас.% серы.

Следует вывод об образовании таких структур:




Эти структуры, в свою очередь, образуют химические связи с другими веществами. Это можно использовать для селективной адсорбции из растворов.

Еще большее разнообразие поверхностных структур при образовании кислородосодержащих соединений (рис. 10).

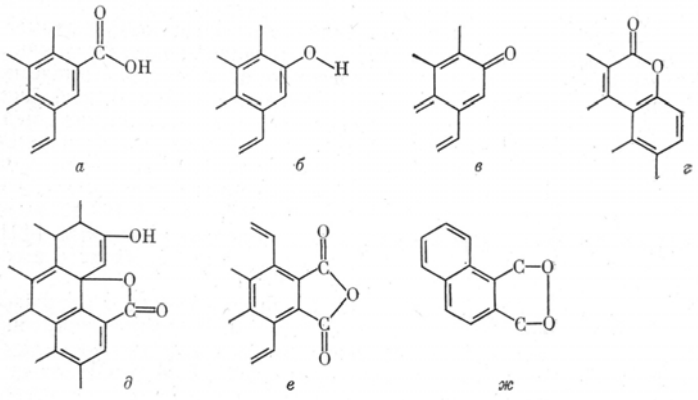
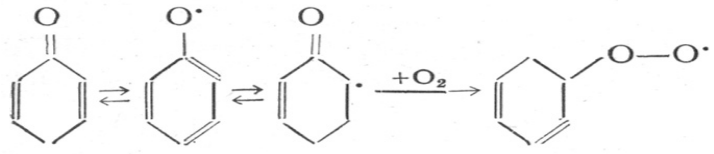


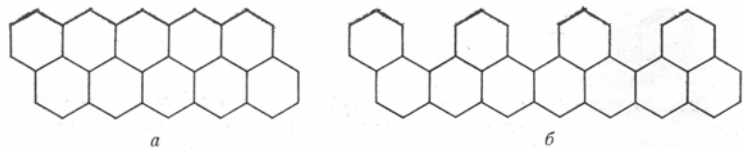

**Рис. 10.** Кислородосодержащие поверхностные группы
а – карбоксильная, б – фенольная, в – карбонильная хинонного типа, г – лактонная, д – лактонная флуоресцентного типа, е – кислая карбоксильная, ж – циклическая пероксидная группа

Такие соединения являются поверхностными кислотами и хорошо адсорбируют щелочи, а также вещества основной природы (органические амины, белки).

Адсорбция кислорода может приводить к получению свободнорадикальных структур аномально высокой реакционной способности




Любые дисперсные формы углерода несут на поверхности “наследие” ароматичности в виде 6 – членных колец, образующих источники π – электронов. Следует учитывать также структуру места образования поверхностного соединения, например «зигзаг» (а) или «кресло» (б).




На таких поверхностях (не окисленных) хорошо адсорбируются ароматические углеводороды и др. соединения неполярного типа.

## Катализ и электрокатализ

Высокая адсорбционная способность и возможность образовывать различные типы адсорбционных соединений, широкий спектр электрофизических параметров, развитая пористая структура, хорошая химическая устойчивость обусловливают каталитическую активность углеродных материалов в самых разнообразных реакциях.

Активированные угли могут ускорять как окислительно-восстановительные, так и кислотно-основные реакции. Среди них следует указать реакции с участием водорода:

$$H_2 + D_2 \rightarrow 2\,HD, \qquad o\text{-}H_2 \rightarrow p\text{-}H_2,$$
$$RX + H_2 \rightarrow RH + HX \quad (X = Cl, Br), \qquad HCOOH \rightarrow CO_2 + H_2;$$

реакции окисления:

$$SO_2 + {}^1/_2\,O_2 \rightarrow SO_3, \qquad C_6H_5{-}CH\,(CH_3)_2 + O_2 \rightarrow;$$

реакции галогенирования:

$$CO + Cl_2 \rightarrow COCl_2, \qquad C_6H_5CH_3 + Cl_2 \rightarrow C_6H_5CH_2Cl + HCl;$$

реакции полимеризации, изомеризации и гидратации:

$$3\,C_2H_2 \rightarrow C_6H_6, \qquad C_6H_5COCC_6H_5 \rightarrow C_6H_5COCC_6H_5.$$

$$\underset{\alpha\text{=оксим}}{\underset{\|}{NOH}} \qquad \underset{\beta\text{=оксим}}{\underset{\|}{HON}}$$

Активированный уголь, обезгаженный при высокой температуре, является активным катализатором изотопного обмена водорода с дейтерием. Эта реакция может протекать по двум механизмам, как и на металлах.

С учетом других электрокаталитических реакций, можно видеть, что углеродные материалы могут функционировать в качестве материалов электродов электрохимических систем. Все это дает возможность применить электрохимические методы исследования к углеродным электродам подобно тому, как это делается в теоретической электрохимии. На рис. 11. приведены кривые емкости двойного

электрического слоя для пирографита. Эти кривые полностью аналогичны кривым для металлических электродов и дают возможность определить потенциал незаряженной поверхности угля. Он естественно разный для угольного электрода разного происхождения.

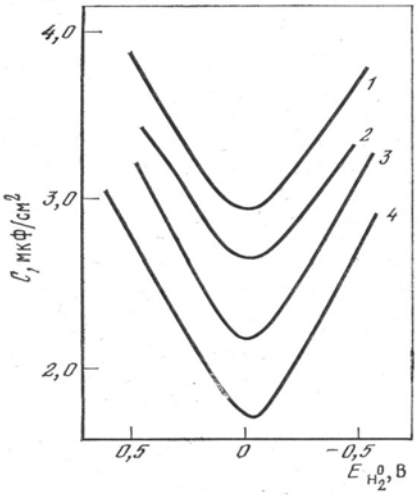



**Рис.11.** C,E – кривые для базисной плоскости пирографита с $\Theta_{1/2}$=0,4° при частоте 20Гц и 25 °С в растворах NaF c(NaF), моль/л: 1 – 0.9; 2 – $10^{-3}$; 3 – $10^{-4}$; 4 – $10^{-5}$

На рис. 12 приведена зависимость потенциала нулевого заряда поверхности углеродных материалов от pH среды. Зависимость

аналогична для металлов, адсорбирующих водород и кислород (рис.12 а).

В свою очередь это дало возможность измерить кривые заряжения угольных электродов (рис. 13), по которым можно рассчитать адсорбцию водорода и кислорода. Можно видеть, что емкостные кривые и кривые зависимости потенциала нулевого заряда для угольных материалов разного происхождения аналогичны для металлических электродов.

Из рис. 13, где представлены гальваностатические кривые заряжения, измеренные на различных типах высокодисперсных углеродных материалов при очень низкой плотности тока (~$5\cdot10^{-11}$ А/см$^2$), можно сделать следующие выводы, как в кислом, так и в щелочном электролите кривые заряжения независимо от типа углеродного материала состоят из четырех участков. Участок с

минимальной емкостью в окрестностях точки нулевого заряда соответствует двойнослойной емкости ($C_{дв.}$). Линейный участок в области более отрицательных потенциалов приписывается адсорбции водорода ($C_H$). В области потенциалов положительнее двойнослойной области имеет место адсорбция кислорода с различной энергией связи (участки с емкостью $C_0^{(1)}$ и $C_0^{(2)}$).

Из кривых заряжения следует, что адсорбция кислорода в кислом растворе на саже и графите начинается при более положительных потенциалах, чем на угле. На одинаковом расстоянии от потенциала нулевого заряда количество хемосорбированного водорода больше в кислом растворе, а количество хемосорбированного кислорода – в щелочном.

Интересно, что на стеклоуглероде и пирографите адсорбция кислорода носит

обратимый характер, а на других электродах – необратимый.

Важно то, что на угольных электродах реализуется равновесие водородного и кислородного электрода, идут соответствующие электрохимические процессы с меньшим перенапряжением, чем на d – металлах.

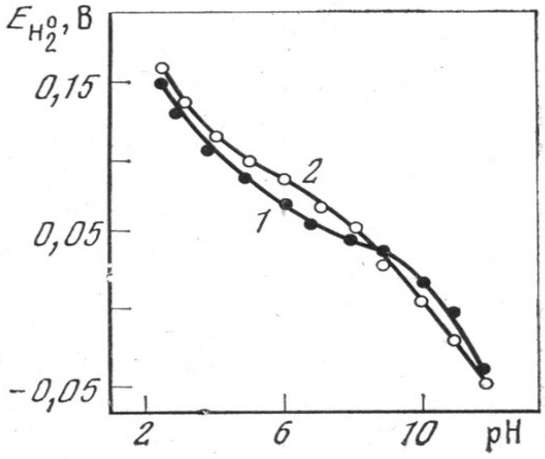



**Рис.12.** Зависимость потенциала полного нулевого заряда от pH раствора на угольном (1) и сажевом (2) электродах

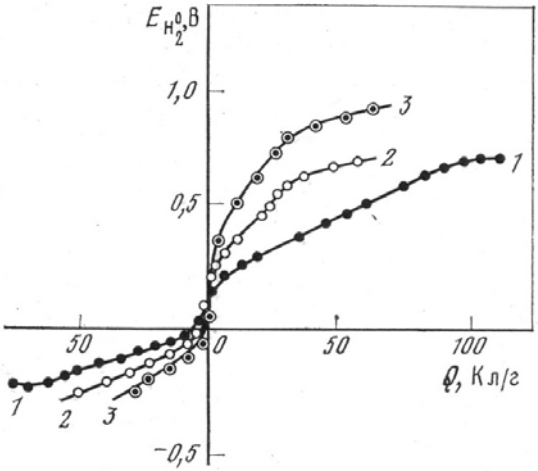



**Рис.13.** Кривые заряжения на активированном угле (1), саже (2), графите (3) с S=710,760,670 м$^2$/г по БЭТ соответственно в 0,005М $H_2SO_4$

Исследование адсорбции электрохимически активных газов на поверхности углеродных материалов осложняется рядом обстоятельств.

1. Процесс разряда молекул воды с образованием адсорбированного водорода и кислорода накладывается на редокс-превращения поверхностных химических соединений.

2. Электрохимические процессы образования и разрушения кислородосодержащих групп могут протекать не только на поверхности, но и в объеме углеродного материала.
3. Кривые заряжения углеродных материалов имеют слабоструктурированную форму, поскольку водород и кислород не образуют адорбированных слоев с более или менее постоянной энергией связи, как в случае платиновых металлов.

# Коррозия

В водных растворах электролитов углерод термодинамически нестабилен и может подвергаться восстановлению до $CH_4$, $CH_3OH$ или других органических веществ

$$C + 4H^+ + 4e \rightleftarrows CH_4, \quad E^0 = 0{,}132 - 0{,}0591\,pH - 0{,}0148 \lg P_{CH_4}$$

или окислению до CO, $CO_2$, $H_2$, $CO_3$, $HCO_3^-$, $CO_3^{2-}$:

$$C + H_2O \rightleftarrows CO + 2H^+ + 2e, \quad E^0 = 0{,}518 - 0{,}0591 + 0{,}0295 \lg P_{CO},$$

$$C + 2H_2O \rightleftarrows CO_2 + 4H^+ + 4e, \quad E^0 = 0{,}207 - 0{,}0591\,pH + 0{,}0148 \lg P_{CO_2},$$

$$C + 3H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 + 4H^+ + 4e, \quad E^0 = 0{,}228 - 0{,}0591\,pH + 0{,}0148 \lg a_{H_2CO_3}.$$

При обычных условиях эти реакции протекают со значительным перенапряжением. Однако в условиях длительной эксплуатации не только аноды при высоких положительных потенциалах, но и катоды из углеродных материалов подвергаются коррозионному разрушению. Коррозия углеродных материалов протекает как по электрохимическому механизму

непосредственно в процессе их поляризации, так и химическим путем при окислении стабильными продуктами электрохимической реакции или ее компонентами.

Практические вопросы коррозионного поведения и методы повышения устойчивости пористых углеродных анодов и катодов рассмотрены в ряде работ. Отметим, что на скорость и механизм электрохимической коррозии углеродных материалов оказывают влияние те же факторы, что и на коррозию металлов.

## Модификация поверхности углеродных материалов

Для приготовления модифицированных углеродных материалов в настоящее время используются различные методы, основанные на их уникальных свойствах. Углеродные материалы в зависимости от способа приготовления могут иметь компактную или дисперсную форму с необходимой текстурой внутренней поверхности. Возможность существования поверхностных атомов углерода в различных валентных состояниях предопределяет широкое разнообразие химической структуры поверхностных кислородсодержащих групп. Указанные свойства углеродных материалов позволяют использовать для модифицирования их поверхности практически все известные методы:

1. Адсорбционные способы, основанные на удержании модифицирующих агентов адсорбционными силами.
2. Химическое привязывание с фиксацией катализаторов через различные группы, в том числе и специально привязанные к углеродному материалу.
3. Осаждение полимерной пленки с встраиванием в нее иона металла или металлорганического комплекса.

В соответствии с литературными данными, касающимися модифицированных углеродных материалов, по типу поверхностного покрытия можно выделить следующие основные направления: модифицирование адатомами или кластерами атомов металлов, монослоями органических комплексов и пленками полимеров.

Модифицирование адатомами или кластерами металлов поверхности электродов

является наиболее простым способом модифицирования. Промотирующие добавки металлов в виде незначительных (субмонослойных) покрытий наносятся путем электрохимического осаждения при потенциалах, более положительных, чем потенциал Нернста для системы $M^{n+}/M$. В литературе такие потенциалы называются «потенциалами недонапряжения». В дальнейшем мы будем пользоваться этим термином. Для металлических покрытий, нанесенных на подложку при потенциалах недонапряжения, используют термин «адатом». Однако это не адсорбированные катионы. Есть сведения, что адатомы свинца, олова, кадмия снижают перенапряжение выделения или восстановления кислорода на стеклоуглероде и графите.

## Способы модифицирования полимерами

Для модифицирования электродной поверхности полимерами используются адсорбционные, химические, электрохимические и радиационные методы привязывания. Толщина полимерного покрытия при этом изменяется в широких пределах: от единиц до сотен нанометров (рис. 14).

Адсорбционный метод модифицирования поверхности углеродных материалов является традиционным для получения ферментных электродов. Именно при использовании углеродных материалов удалось осуществить реакции на основе биоэлектрокатализа, в условиях непосредственного обмена электронами между активным центром фермента и электродом. Проведенные исследования показали, что, как правило, белки адсорбируются на поверхности

углеродного материала необратимо, активность их при этом снижается в 2—3 раза, а стабильность существенно повышается. Причина прочной адсорбции молекул белковой природы обусловлена тем, что на поверхности углеродных материалов имеются кислородсодержащие группы, которые вступают во взаимодействие с аминокислотными группами белков. Показано, что при увеличении степени окисления поверхности количество адсорбированных ферментов увеличивается. Определенную роль при адсорбционной иммобилизации ферментов играют и гидрофильно-гидрофобные взаимодействия, что существенно для сохранения высокой каталитической активности ферментов.

Существенной особенностью углеродных материалов является возможность в широких пределах изменять их пористую структуру, при сохранении высокой удельной поверхности. Так, в

случае двух типов углей БМ-4 и КМ-2 с примерно равной поверхностью, но разным объемом мезо- и микропор, количество адсорбированного фермента приблизительно в два раза больше на мезопористом угле БМ-4 по сравнению с микропористым КМ-2.

Адсорбционным способом на углеродных материалах иммобилизовали пероксидазу, глюкозооксидазу и цитохром $b_2$. Адсорбцию цитохрома проводили на углеродных волокнах, подвергнутых предварительной анодно-катодной обработке в области потенциалов +2,5 – (–2,5) В. Лактаза была иммобилизована как на гладких углеродных материалах, так и на дисперсных.

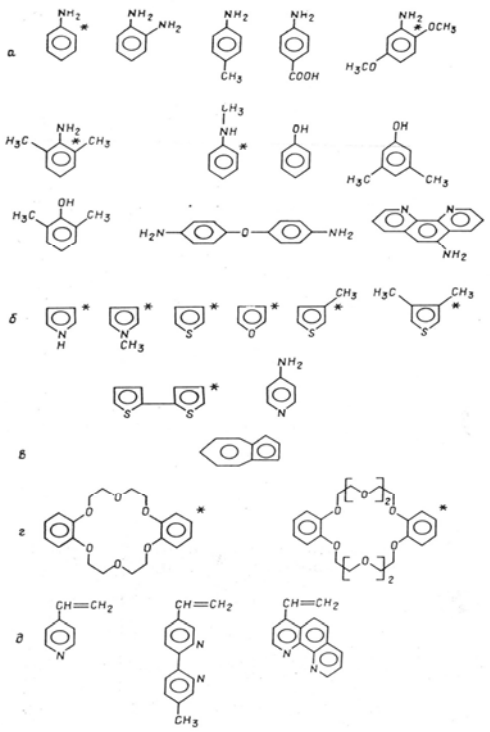


**Рис. 14.** Мономеры, используемые при электрохимической полимеризации:
а) ароматические соединения, содержащие амино- или гидрокси- группы; б) гетероциклические соединения;
в) полиядерные гидрокарбоновые соединения, содержащие более двух ядер; г) дибензо краун эфиры; д) соединения, содержащие винильную группу; а,б,в,г – электроокислительная полимеризация; д – полимеризация при электровосстановлении; звездочкой обозначены электрохимически активные полимерные пленки

# Электрохимия дисперсных углеродных материалов

Измерение электродного потенциала углеродных материалов и функционирование дисперсных угольных электродов, в том числе и в химических источниках тока, возможно с помощью специальных ячеек. Конструкция одной из них и принцип действия приведены не рис. 15.

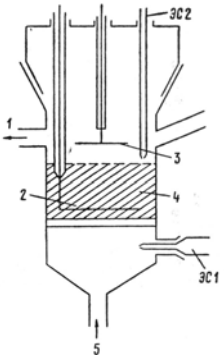



**Рис.15.** Ячейка для изучения механизма работы псевдоожиженного электрода. При работе с токосборником на дне псевдоожиженного слоя использовался электрод сравнения ЭС 1, при работе с токосборником на верху слоя - ЭС 2

Все изложенное выше, касающиеся изучения свойств традиционных углеродных материалов, дает следующую перспективу по изучению электрохимии и коррозии наноуглеродных материалов.

1. Изучение электродных потенциалов наноуглеродных материалов в различных электролитах, включая изучение влияния состава среды, ее pH.
2. Измерение гальваностатических кривых (кривых заряжения) наноуглеродных материалов в виде компактов.
3. Измерение адсорбции ПАВ на наноуглеродных материалах, в том числе и органических.
4. Применение физических методов исследования для идентификации поверхностных соединений и вообще

характеристики поверхности наноуглеродных электродов.

5. Электрохимия и коррозия наноуглеродных материалов. Определение кинетики и механизма парциальных процессов, сопровождающих электрохимическую коррозию наноуглеродных материалов.
6. Электрокатализ на поверхности наноуглеродных материалов на примере выделения хлора, водорода, кислорода.
7. Получение и изучение свойств как электродов эндометаллофуллеренов (фуллерены, содержащие внутри атомы металлов).

## Список используемой литературы


1. Тарасевич М. Р. Электрохимия углеродных материалов. М. Наука – 1984г. 324 с.
2. Тарасевич М. Р. Электрокатализ углеродистыми материалами. В кн. «Итоги науки и техники. Электрохимия», Изд. ВИНИТИ 1983, т. 19, с. 171-243
3. Богдановская В. А., Тарасевич М. Р. Хрущева Е. И. Электрокатализ на поверхности модифицированных углеродных материалов. В кн. «Итоги науки и техники. Электрохимия» Изд. ВИНИТИ 1986, т. 23, с. 178-225