

## ВПЛИВ ЕЛЕКТРОННИХ СТАНІВ НАНОГРАФЕНІВ У ВУГЛЕЦЕВИХ МІКРОКРИСТАЛІТАХ НА ХІМІЮ ПОВЕРХНІ РІЗНОВИДІВ АКТИВНОГО ВУГІЛЛЯ

**В.В. Стрелко, Ю.І. Горлов**

*Інститут сорбції та проблем ендоекології Національної академії наук України  
вул. Генерала Наумова, 13, Київ, 03164, Україна, E-mail: ispe@ispe.kiev.ua*

*У роботі природа хімічної активності піролізованих наноструктурованих вуглецевих матеріалів (ПНВМ), зокрема різновидів активного вугілля (АВ), в реакціях з переносом електронів розглянута з єдиних позицій, які відбивають пріоритетну роль парамагнітних центрів і крайових дефункціоналізованих атомів вуглецю, утворених на периферії нанографенів (НГ) вуглецевих мікрочастінок (ВМК) внаслідок піролізу прекурсорів. Для моделювання НГ і ВМК були використані кластери у вигляді молекул поліциклічних ароматичних вуглеводнів з відкритими і заповненими електронними оболонками (ВЕО і ЗЕО), що містили окрім кінцевих атомів водню (або їх вакансій) різні термінальні функціональні групи в залежності від конкретних модельних реакцій рекомбінації радикалів, заміщення, приєднання або елемінування. Квантово-хімічні розрахунки властивостей молекулярних моделей НГ і ВМК та енергетики модельних реакцій проводилися в рамках теорії функціоналу електронної густини (ТФГ) на основі розширеного валентно-розщепленого базису 6-31G(d) з повною оптимізацією геометрії відповідних одношарових модельних об'єктів, що являли собою поліциклічні ароматичні вуглеводні (П АВ), а також П АВ з різними дефектами структури і функціональними групами замість термінальних атомів водню. Енергії граничних орбіталей були розраховані за допомогою обмеженого методу Хартрі–Фока для моделей з заповненими (RHF) і відкритими (ROHF) електронними оболонками. Повні енергії малих негативних іонів ( $\text{HOO}^-$ ,  $\text{HO}^-$ ) та іон-радикала  $\text{O}_2^{\cdot-}$  подавалися у вигляді суми розрахованих повних енергій відповідних сполук ( $\text{O}_2$ ,  $\text{HO}^\bullet$ ,  $\text{HOO}^\bullet$ ) та експериментальних значень їх спорідненості до електрона. Оцінка ймовірності перебігу розглянутих хімічних перетворень проводилася на основі відомого принципу Белла–Еванса–Поляні про антибатність значень енергетичного ефекту реакції та енергії її активації.*

*Показано, що енергетична щільність  $\Delta E$  (різниця енергій граничних орбіталей) в модельованих нанографенах має залежати від ряду факторів: будови крайової периферії моделей, їх розмірів і форми, числа і природи різних дефектів структури, електронних станів НГ. При розгляді можливих хімічних перетворень на поверхні АВ використовувалися прямокутні моделі НГ, для яких запропонована проста класифікація за типом і числом крайових структурних елементів вуглецевої сітки. Квантово-хімічні розрахунки молекулярних моделей НГ і ВК та енергетики модельних реакцій в рамках ТФГ показали, що хемосорбція вільних радикалів ( $^3\text{O}_2$ ,  $\text{N}^\bullet\text{O}$ ), як рекомбінація на вільно-радикальних центрах, має відбуватися із значними енергетичними ефектами. Подібні розрахунки дають підставу вважати, що вільно-радикальні центри грають важливу роль у формуванні функціонального покриття на периферії нанографенів мікрочастінок досліджуваних матеріалів.*

*На основі кластерних моделей активного вугілля з ВЕО запропоновано нові уявлення щодо можливих механізмів реакцій утворення радикал-аніона  $\text{O}_2^{\cdot-}$  і розкладу*

*пероксида водню на поверхні активного вугілля, дано пояснення підвищеної активності АВ, відновленого воднем, в розкладі  $H_2O_2$ .*

*Показано, що зазначені моделі ПНВМ, насамперед АВ, дозволяють адекватно описати їх напівпровідникову природу і кислотно-основні характеристики, що вказує на певну універсальність таких моделей для квантовохімічного дослідження будови і властивостей цих матеріалів.*

**Ключові слова:** *тивоване вугілля, піролізовані наноструктуровані вуглецеві матеріали, квантовохімічні розрахунки, метод функціоналу електронної густини, принцип Белла–Еванса–Поляні, вільно-радикальні центри, кислотно-основні характеристики*

## 1. Вступ

Відкриття, ідентифікація та активні дослідження протягом останнього десятиріччя графенів і продуктів їх перетворень [1–5] дали можливість не лише виявити новий пласт надзвичайно перспективних об'єктів для матеріалознавства та мікроелектроніки, але й дозволили по-новому підійти до вивчення молекулярної будови активного вугілля (АВ) і природи їх фізико-хімічних властивостей. Як відомо, ще в дослідженнях кінця 30-х років минулого століття і низці наступних робіт [6–12] були визначені розмірні та кристалохімічні параметри вуглецевих мікрочасточок (ВМ) у складі турбостратної матриці активного вугілля. І вже на цьому етапі вивчення АВ (починаючи з роботи [6]) мовчазно приймалося, що графітоподібні площини, які формують ґратку мікрочасточок, фактично являли собою системи конденсованих бензольних ядер. Самі мікрочасточки за даними рентгено-структурного аналізу [6, 7] містили порівняно невелику кількість (від 2 до 7) паралельно розташованих зазначених площин. При цьому середні лінійні розміри ВМ не переважали  $\sim 2$  нм. В принципі вже ці по суті попередні дані про будову ВМ можна з успіхом використовувати в ролі структурної інформації при квантовохімічному моделюванні як нанографенів, з яких зформовані ВМ, так і власне кристалітів, вивченні їх фізико-хімічних характеристик, а також при теоретичному дослідженні механізмів адсорбції на різновидах вугілля та хімічних перетворень на їх поверхні, різних реакцій, каталізованих АВ. Перспективність теоретичного розгляду цієї проблематики демонструють роботи [13, 14], які показали, що навіть напівемпіричні методи квантової хімії можуть стати доволі ефективними при вивченні ряду її аспектів. Разом з тим, очевидні дефекти цих методів не дозволили пояснити природу певних унікальних властивостей АВ. Так, досі не зрозуміло і, природно, не висвітлено в публікаціях природу таких незвичних особливостей АВ як одночасне існування на їх поверхні кислотних та основних центрів, утворення у водному середовищі в приповерхневому шарі термовакуумованого, а потім охолодженого вугілля після попереднього контакту з повітрям таких сполук як пероксид водню та озон, про що свідчили дані роботи [15], опублікованої ще в 1929 р. Не знайшов також вичерпного пояснення факт появи у вакуумованого при високих температурах (800–900 °С) вугілля асиметричного сигналу ЕПР, що свідчив про присутність у вугіллі вільно-радикальних центрів (ВРЦ), концентрація яких доволі велика [16], щоб відчутно впливати на його властивості. Характерно, що інтенсивність цього сигналу лише частково зменшувалася після контакту охолодженого зразка з повітрям [16]. Не зрозумілими лишаються і причини підвищення основності вугілля після прожарювання в струмені водню при температурах 600–700 °С [17] і зростання їх каталітичної активності в реакціях переносу електрона. Не отримала також належного освітлення роль ВРЦ, володіючих високою реакційною здатністю, в хімії поверхні АВ.

Реальні перспективи пояснення незвичних властивостей АВ і зазначених фактів їх проявлення логічно пов'язати з моделюванням будови і властивостей нанографенів вугілля і розглядом реакцій за їх участю за допомогою сучасних неемпіричних методів квантової хімії на основі моделей, певною мірою відбиваючих специфіку хімічної поведінки конкретних різновидів АВ.

Мета даної роботи полягає в квантово-хімічному моделюванні будови та оцінки характеристик АВ, вивченні ряду модельних реакцій за участю вільно-радикальних центрів мікрокристалітів в структурі цих матеріалів, хімічних перетворень продуктів зазначених реакцій і можливих механізмів деяких red-ox процесів, що каталізуються активним вугіллям, зокрема, утворення аніон-радикала  $O_2^{\cdot-}$  і розкладу пероксиду водню [13, 14, 18–23].

## 2. Методи квантово-хімічних розрахунків

У даній роботі електронна і просторова будова досліджуваних систем розглядалася за допомогою методів теорії функціоналу густини (DFT) в рамках відомого ефективного обмінно-кореляційного функціоналу B3LYP [24] на основі розширеного валентно-розщепленого базисного набору 6-31G(d). Всі розрахунки виконувалися з використанням програмного пакету GAMESS [25] (версія Firefly8.2, розроблена О.Грановським (МДУ, Москва, РФ)) на 4-ядерному комп'ютері (3.6 GHz) з повною оптимізацією геометрії досліджуваних моделей нанографенів, молекул, радикалів, іонів. Енергії граничних орбіталей були розраховані в рамках обмеженого методу Хартрі-Фока для заповнених (RHF) і відкритих (ROHF) електронних оболонок. Повні енергії малих негативних іонів ( $HO_2^{\cdot-}$ ,  $HO^{\cdot-}$ ) та іон-радикала  $O_2^{\cdot-}$  подавалися у вигляді суми розрахованих повних енергій молекул відповідних сполук ( $O_2$ ,  $HO^{\cdot}$ ,  $HO_2^{\cdot}$ ) та експериментальних значень їх спорідненості до електрона [26]. Оцінка ймовірності перебігу розглядуваних хімічних перетворень проводилася на основі відомого принципу Белла–Еванса–Поляні про антибатність значень теплового ефекту реакції та енергії її активації.

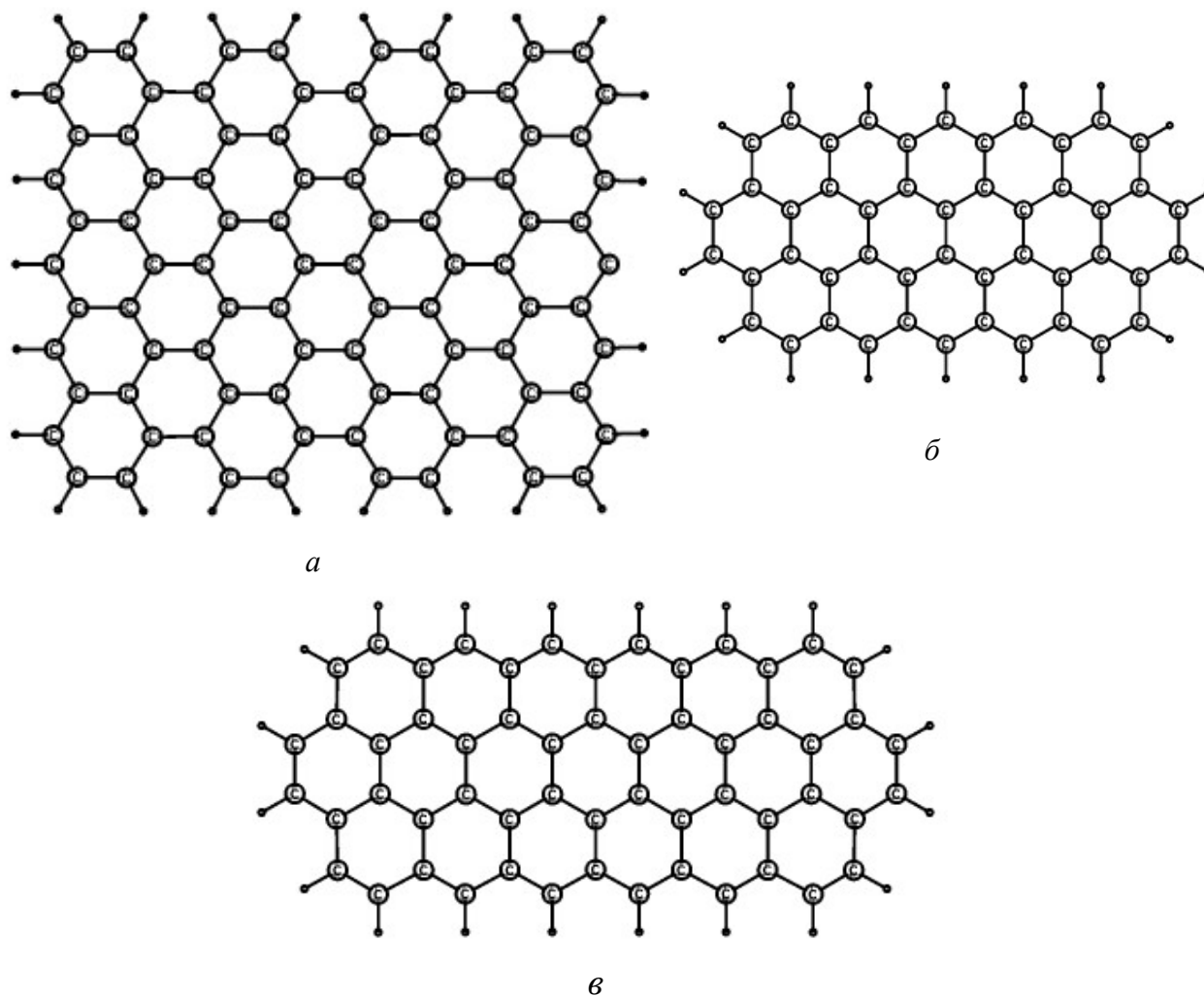
## 3. Будова і властивості нанографенів мікрокристалітів активного вугілля

### 3.1. Моделювання нанографенів мікрокристалітів АВ

При використанні квантовохімічних методів для дослідження властивостей і молекулярної будови графенів, активного вугілля та інших наноструктурованих вуглецевих матеріалів (НСВМ) в ролі базових модельних об'єктів часто використовувалися графенові кластери, що являли собою поліароматичні вуглеводні (ПАВ), а також ПАВ з різними гетероатомами, дефектами структури і функціональними групами замість термінальних атомів водню [27–32]. Такі кластери успішно використовували для моделювання будови вихідних і хімічно модифікованих НСВМ, їх властивостей та активних центрів, з'ясування механізмів реакцій і природи каталізу на цих матеріалах. Часто використані для цієї мети молекулярні моделі являли собою ПАВ з заповненими електронними оболонками (ЗЕО) [27,28,30-33]. Однак на основі таких моделей можна описати далеко не всі відомі властивості НСВМ, зокрема, різновидів АВ, що містять за певних умов парамагнітні центри. Відомо, що такі матеріали являють собою, як правило, напівпровідники, тобто мають порівняно невелику ширину забороненої зони (ШЗЗ) [34,35]. Природно, що при квантовохімічному моделюванні напівпровідників важливою умовою адекватності їх кластерних моделей має бути вузька щілина ( $\Delta E$ ) між енергіями верхньої заповненої (ВЗМО) и нижньої вакантної (НВМО) орбіталей ( $\Delta E = E_{НВМО} - E_{ВЗМО}$ ) – молекулярний аналог ШЗЗ в зонній теорії твердого тіла. Як вже зазначалося, в ролі моделей НСВМ часто використовували ПАВ з різним числом атомів вуглецю. Зупинимося докладніше на питаннях моделювання нанографенів НСВМ кластерами у вигляді ПАВ та їх модифікованих форм.

Згадана вище енергетична щілина  $\Delta E$  в модельованих нанографенах має залежати від ряду факторів: будови крайової периферії моделей, їх розмірів і форми, числа і природи різних дефектів структури (зокрема, гетероатомів, вакансій, негексагональних циклів), їх електронних станів тощо.

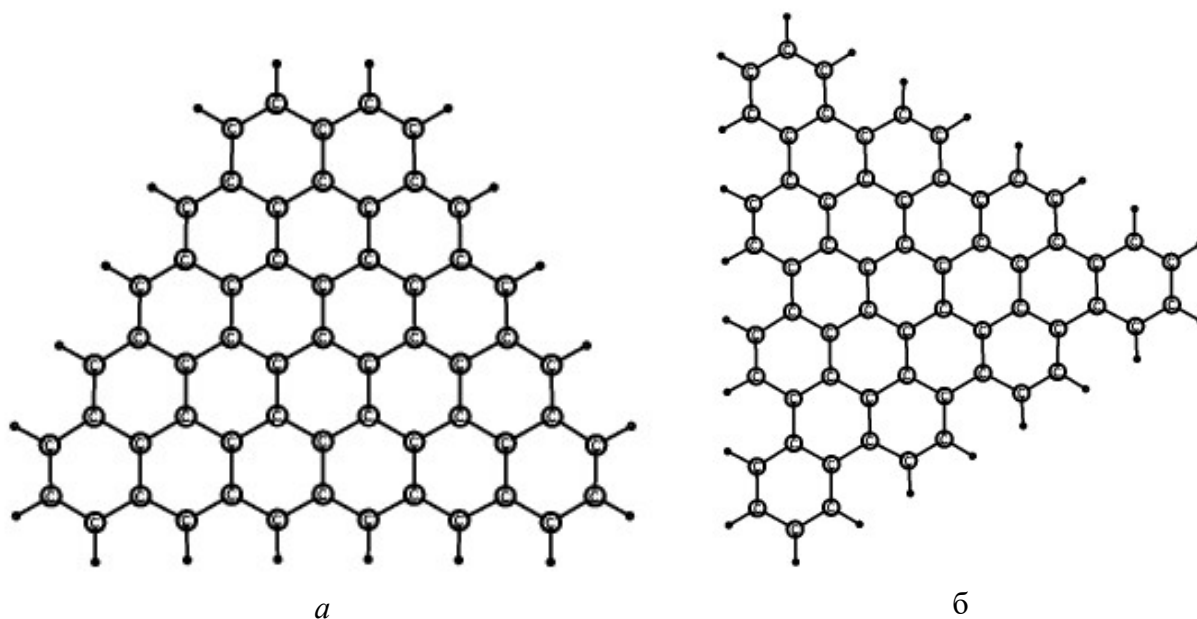
Графени на зовнішніх границях звичайно містять структурні елементи двох типів – зигзаг (*zigzag*) і крісло (*armchair*) (рис. 1) і, природно, моделюються за допомогою структурно відповідних кластерів. По мірі зростання розмірів однотипних моделей нанографенів значення  $\Delta E$  звичайно зменшується. Наприклад, при переході від кластера  $C_{48}H_{18}$  з крайовою структурою *zigzag* до  $C_{56}H_{20}$  аналогічної будови (рис. 2)  $\Delta E$  зменшується на 13,2 %.



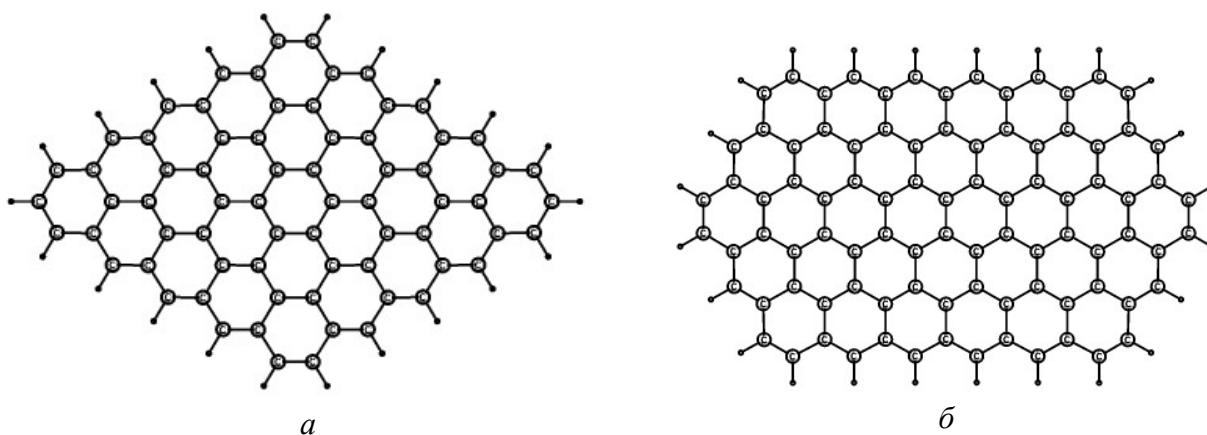
**Рис. 1.** Кластери  $C_{88}H_{26}$  (границі: зверху і знизу – *zigzag*, по бокам – *armchair*) – *a*;  $C_{48}H_{18}$  ( $\Delta E=5,3$  eV) – *б*;  $C_{56}H_{20}$  ( $\Delta E=4,6$  eV) – *в*

Відносну роль граничних структур *zigzag* або *armchair*, які забезпечують малу величину  $\Delta E$  в нанографенах, що одночасно містять їх, складно однозначно оцінити. Разом с тим можна порівняти значення  $\Delta E$  для близьких за розмірами і формою кластерів з краями виключно типу *zigzag* ( $C_{58}H_{20}$ ) або типу *armchair* ( $C_{60}H_{24}$ ). Рис. 3 ілюструє істотну різницю величини  $\Delta E$  з очевидно меншим її значенням у випадку кластера с краями типу *zigzag*. Залежність  $\Delta E$  от форми кластерів наочно показана на рис. 4. З нього випливає, що ромбоподібна форма кластера  $C_{70}H_{22}$  з крайовою периферією *zigzag* забезпечує значно кращу відповідність цієї моделі напівпровідниковому статусу вугілля,

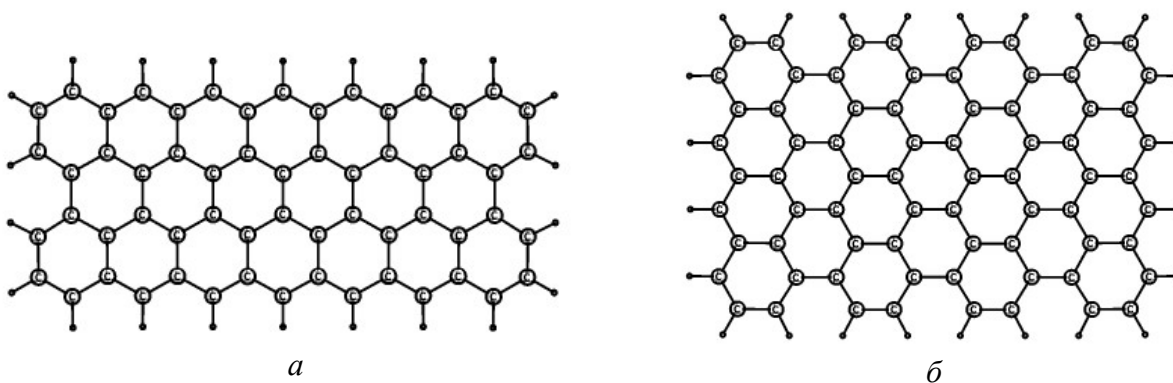
ніж істотно більший овалоподібний кластер  $C_{90}H_{24}$  з аналогічними краями. Слід, однак, відзначити, що моделі нанографенів вуглецевих мікрокристалітів НСВМ у вигляді ПАВ с однотипною крайовою структурою мабуть не реалістичні.



**Рис. 2.** Кластери  $C_{58}H_{20}$  ( $\Delta E=3,0$  eВ) – *a*;  $C_{60}H_{24}$  ( $\Delta E=6,5$  eВ) – *б*

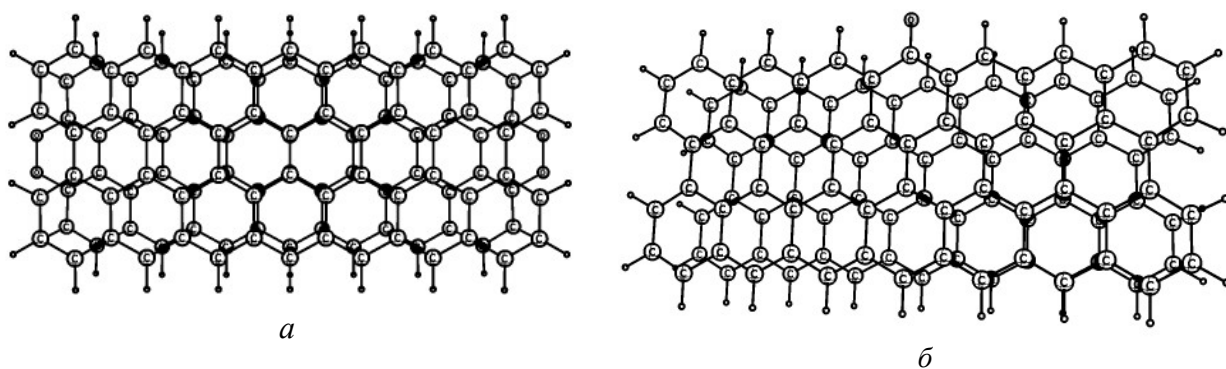


**Рис. 3.** Кластери  $C_{58}H_{20}$  ( $\Delta E=3,0$  eВ) – *a*;  $C_{60}H_{24}$  ( $\Delta E=6,5$  eВ) – *б*



**Рис. 4.** Кластери  $C_{60}H_{22}$  *Z-Arm* ( $7 \times 3$ ) – *a*;  $C_{72}H_{24}$  *Arm-Z* ( $7 \times 4$ ) – *б*

Як відомо, прямокутні графени [36] вважаються природними вихідними структурами для формування різних вуглецевих алотропів (зокрема, нанотрубок). Тому логічно використовувати в ролі моделей реальних нанографенів кластери прямокутної форми з краями двох типів. В таких моделях значення  $\Delta E$  варіюють в залежності від лінійних параметрів кластерів і довжини *zigzag* и *armchair* країв. З врахуванням зазначених параметрів такі кластери доцільно подавати у вигляді  $A-B$  ( $S_1 \times S_2$ ), где  $A(B)$  позначає тип краю (*zigzag* або *armchair*, скорочено *Z* або *Arm*), а  $S_1$  ( $S_2$ ) – число вуглецевих гексагонів, які можна розмістити по довжині (ширині) відповідного краю. Переваги подібної класифікації прямокутних нанографенів на прикладі кластерів  $C_{60}H_{22}$  *Z-Arm* ( $7 \times 3$ ) і  $C_{72}H_{24}$  *Arm-Z* ( $7 \times 4$ ) істотно різного розміру та особливостей будови периферії демонструє рис. 5.



**Рис. 5.** Двохшарові сендвічі  $C_{60}H_{22}-C_{60}H_{18}O_4$  – *a*,  $C_{60}H_{22}-[C_{60}H_{21}O]^*$  – *б*

Зміни значень  $\Delta E$  для прямокутних кластерів з різною крайовою структурою в залежності від їх довжини і ширини можна простежити на наступних прикладах. Залежність величини  $\Delta E$  від довжини прямокутного фрагмента вузької графенової нанострічки з крайовою структурою *Arm-Z* ілюструють дані для ряду кластерів  $C_{42}H_{18}$  ( $5 \times 3$ ),  $C_{56}H_{22}$  ( $7 \times 3$ ),  $C_{70}H_{26}$  ( $9 \times 3$ ),  $C_{84}H_{30}$  ( $11 \times 3$ ),  $C_{98}H_{34}$  ( $13 \times 3$ ), за якими енергетична щільність складає 4.9, 3.9, 3.2, 0.9, 0.7 еВ відповідно. Розширення *Arm-Z* моделей призводить до більш динамічного зменшення  $\Delta E$ . Зокрема, перехід від  $C_{56}H_{22}$  ( $7 \times 3$ ) до  $C_{72}H_{24}$  ( $7 \times 4$ ) звужує енергетичну щільність в 2,8 рази.

У випадку *Z-Arm* кластерів  $C_{44}H_{18}$  ( $5 \times 3$ ),  $C_{60}H_{22}$  ( $7 \times 3$ ),  $C_{76}H_{26}$  ( $9 \times 3$ ),  $C_{84}H_{28}$  ( $10 \times 3$ ) величина  $\Delta E$  складає відповідно 3.9, 1.7, 1.6, 1.6 еВ, тобто звуження енергетичної щільності швидко згасає по мірі їх видовження. Істотно більш сильний вплив на ширину зазначеної щільності спричиняє розширення *Z-Arm* кластерів. Так, для кластера  $C_{90}H_{26}$  ( $7 \times 5$ ) в порівнянні з найближчим спорідненим кластером  $C_{60}H_{22}$  ( $7 \times 3$ )  $\Delta E$  зменшується в 1,4 рази.

Важливо відзначити, що для попередньої оцінки величини  $\Delta E$  запропонованої моделі нанографена модельованого НСВМ у вигляді ПАВ можна використовувати відповідні кластери з ідеалізованою структурою ( $R_{CC} = 1.40$ ,  $R_{CH} = 1.08$  Å, всі валентні кути  $120^\circ$ ), оскільки ширина щільності звичайно не зазнає істотних змін при оптимізації їх геометрії. Зокрема, для кожного з кластерів  $C_{88}H_{26}$  *Arm-Z* ( $7 \times 5$ ) і  $C_{90}H_{26}$  *Z-Arm* ( $7 \times 5$ ) значення  $\Delta E$ , розраховані на ідеалізованій та оптимальній геометрії практично збігаються.

Наведені вище дані показують, що прийнятну величину енергетичної щільності між рівнями граничних орбіталей, що відповідає напівпровідниковому статусу наноструктурованих вуглецевих матеріалів, можна отримати за допомогою порівняно невеликих кластерних моделей. Показовим прикладом можуть служити результати розрахунків *Z-Arm* кластерів  $C_{60}H_{22}$  ( $7 \times 3$ ) і  $C_{150}H_{36}$  ( $12 \times 5$ ) з ідеалізованою геометрією, що вказують на близькість значень  $\Delta E$  (1.8 и 1.6 еВ відповідно) для моделей настільки різних розмірів. Тому можна вважати, що для практичних розрахунків при моделюванні

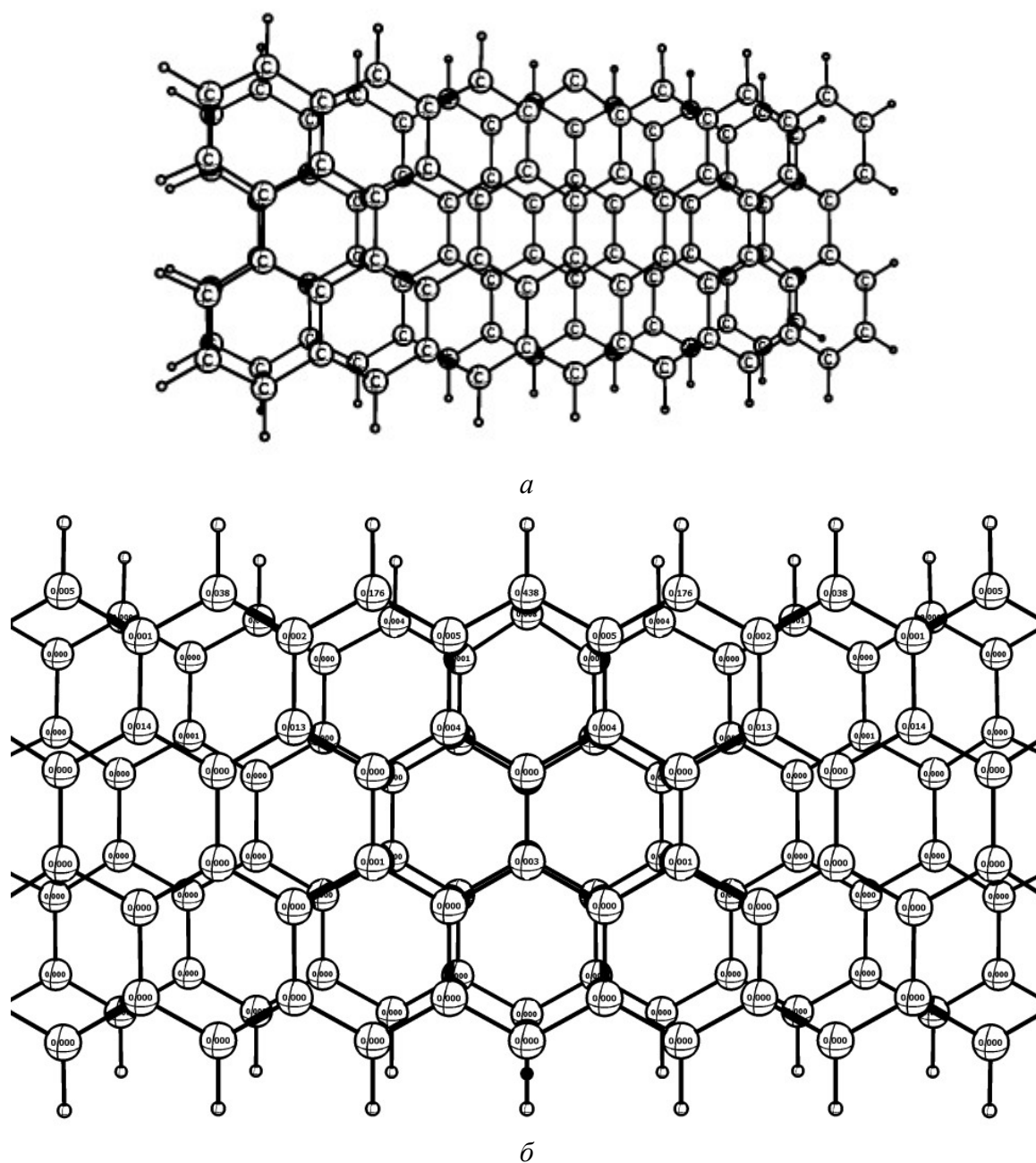
нанографенів розміри модельних кластерів к вигляді ПАВ та їх модифікованих різновидів не мають визначального значення для оцінки такої важливої характеристики як  $\Delta E$ .

Слід відзначити, що всі наведені вище кластери розглядалися як системи з заповненими електронними оболонками і, отже, з сумарним спіном  $S = 0$ . Хоч, як зазначалося в монографії [37], реальність синтезу ПАВ з числом ароматичних ядер  $N > 7$  доволі проблематична, це не є перепорою для моделювання існуючих нанографенів з допомогою значно більших ПАВ. До того ж методи синтезу великих ПАВ вже розроблено [38, 39]. Високу реакційну здатність великих ПАВ с периферією вуглецевої сітки *Z-Arm* в роботі [40] віднесли на рахунок їх антиферомагнетизму, що визначається синглетним основним станом з відкритими електронними оболонками (з протилежними спінами на протилежних *zigzag* краях). Хімічну активність таких сполук можна пов'язати і з їх високоспіновими станами, нерідко енергетично більш вигідними, ніж синглетний стан з заповненими електронними оболонками (ЗЕО). Наприклад, різниця повних енергій  $\Delta E_{\text{tot}}(E_S - E_T)$  кластерів  $C_{48}H_{18}$ ,  $C_{60}H_{22}$  и  $C_{90}H_{24}$  в синглетному (*S*) і триплетному (*T*) станах складає відповідно 24.6, 53.3 и 57.1 ккал/моль (за даними розрахунків рівноважних структур методом RHF(ROHF)/6-31G(d)).

Як вже зазначалося, в піролізованих НСВМ, зокрема, в різновидах активного вугілля, присутні радикальні центри, поява яких обумовлена переважно деструкцією термінальних функціональних груп. Тому доцільно розглянути особливості моделювання нанографенів, що містять зазначені центри. Оскільки моделі у вигляді ПАВ с ЗЕО явно не придатні для описання будови і властивостей парамагнітних вуглецевих систем, в ролі природної альтернативи логічно використовувати споріднені кластери з відкритими електронними оболонками, обумовленими присутністю обірваних хімічних зв'язків, гетероатомів с непарним числом електронів або полірадикальних станів. Зокрема, в ролі моделей нанографенів з парним числом електронів в полірадикальних станах і сумарним спіном  $S \neq 0$  природно використовувати ті ж ПАВ, що і для синглетного стану, з оптимізованою структурою в рамках вибраного методу розрахунку (наприклад, V3LYP/ROHF) з врахуванням конкретного значення *S*.

При виборі більш або менш реалістичних моделей нанографенових мікрокристалітів НСВМ важливо оцінити ступінь взаємного впливу взаємодії сусідніх нанографенів на значення енергій граничних орбіталей (ширину забороненої зони для систем з ЗЕО) і можливість переносу електрона в утворюваному „сендвічі”. В утворення багатошарових структур ВМ визначальний внесок вносять, як відомо, ван-дер-ваальсові взаємодії між нанографенами. Разом з тим логічно вважати, що в процесі формування мікрокристаліту істотну роль відіграють початкові значення  $E_{ВЗМО}$ ,  $E_{НВМО}$  в окремих нанографенах, що характеризують їх донорно-акцепторні властивості. Слід також враховувати, що можливість переносу електрона з одного нанографена на сусідній значною мірою залежить від електростатичної взаємодії зарядових розподілів на зазначених нанографенах. При розгляді електронної будови згаданих вище сендвічів використовувалися оптимальні структури індивідуальних нанографенів (у відповідних електронних станах) з міжплощинною відстанню 0,335 нм, звичайною для турбостратних вуглецевих матеріалів [41]. Розглянемо насамперед вплив стекінгу двох нанографенів із ЗЕО на енергії граничних орбіталей утворюваного двохшарового сендвіча та особливості електронного розподілу в нанографенах кожного шару на прикладі системи  $C_{60}H_{22}$ – $C_{60}H_{18}O_4$ , другий кластер якої містить дві пероксидних групи (рис. 6). Порівняння енергій граничних орбіталей кластерів  $C_{60}H_{22}$  ( $E_{ВЗМО} = -3,6$  еВ,  $E_{НВМО} = -1,9$  еВ) і  $C_{60}H_{18}O_4$  ( $E_{ВЗМО} = -3,8$  еВ,  $E_{НВМО} = -2,0$  еВ) показує, що перший з них має дещо більшу електронодонорну і меншу електроноакцепторну здатність, ніж другий. До того ж кластер  $C_{60}H_{18}O_4$  містить чотири електронегативних атоми кисню. Тому природно припускати можливість часткового переносу на нього електронної густини з кластера  $C_{60}H_{22}$ . Як впливає з

аналізу зарядового розподілу в сендвічі  $C_{60}H_{22}-C_{60}H_{18}O_4$ , сумарний заряд на кластері  $C_{60}H_{22}$  складає 0,158, а на  $C_{60}H_{18}O_4$  – відповідно -0,158, що підтверджує це припущення. (Тут і далі заряди наводяться в атомній системі одиниць).

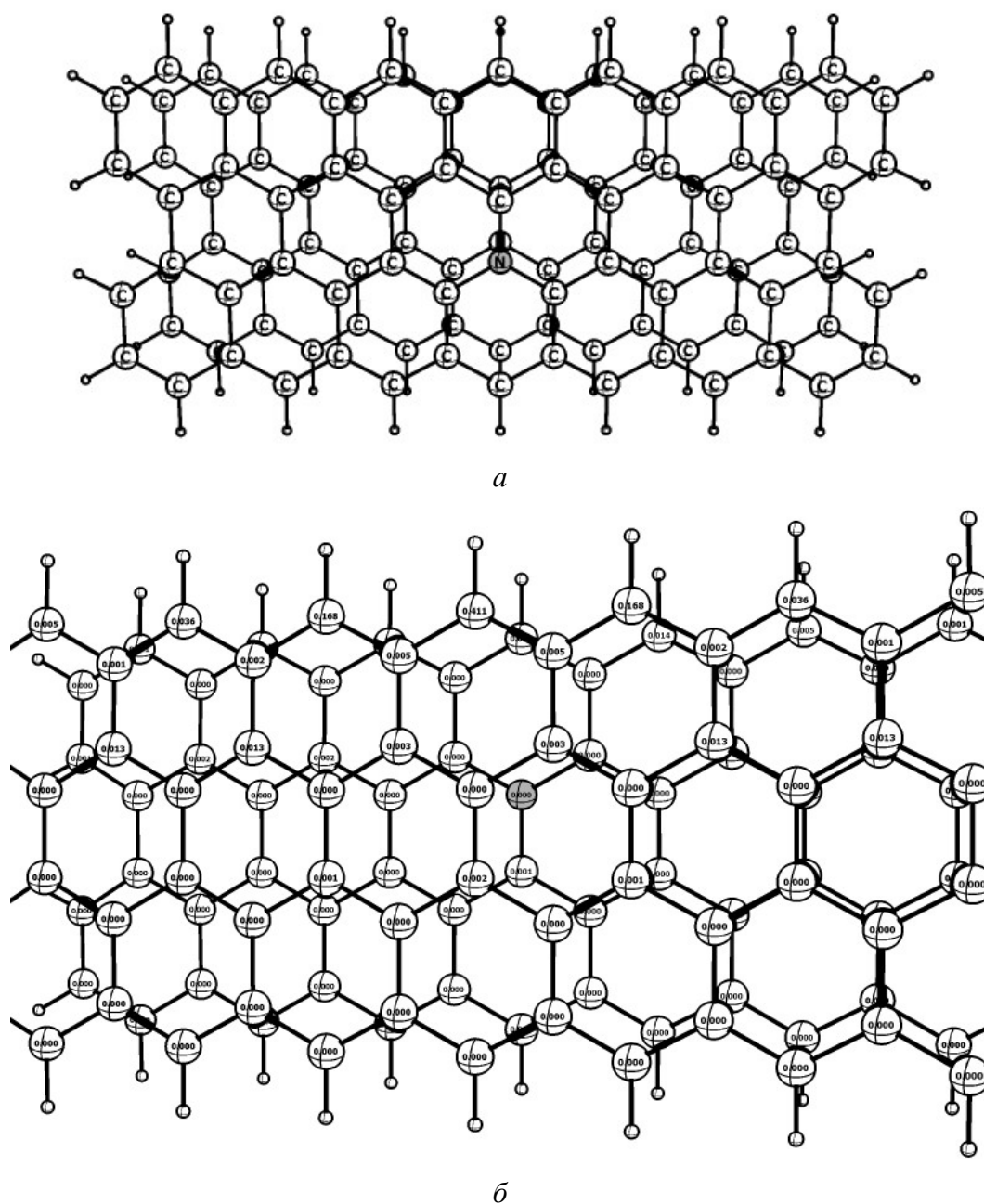


**Рис. 6.** Двохшаровий сендвіч  $C_{60}H_{22}-[C_{60}H_{21}]^+$  (а – вигляд з боку кластера  $[C_{60}H_{21}]^+$ ; б – розподіл спінової густини, вигляд з боку кластера  $C_{60}H_{22}$ )

Істотно більшого повного переносу електронної густини слід очікувати в двошарових сендвічах з відкритою електронною оболонкою одного з нанографенів. Як приклад можна навести модель двошарового нанографенового комплексу  $[C_{60}H_{22}-C_{60}H_{21}]^+$  (рис. 7, а). Рівень вищої напівзаповненої МО ( $E_{ВЗМО}(1/2)$ ) радикала  $[C_{60}H_{21}]^+$  на 1,7 еВ вищий, ніж  $E_{ВЗМО}$  у  $C_{60}H_{22}$ , що свідчить про його підвищену електродонорну (ЕД) здатність. В той же час у  $C_{60}H_{22}$   $E_{НВМО}$  на 2,1 еВ нижче, ніж у  $[C_{60}H_{21}]^+$ . Можна тому вважати, що кластер  $[C_{60}H_{21}]^+$  здатний виступати в ролі донора, а  $C_{60}H_{22}$  – акцептора електронної густини. Це повною мірою підтверджує безпосередній розрахунок,

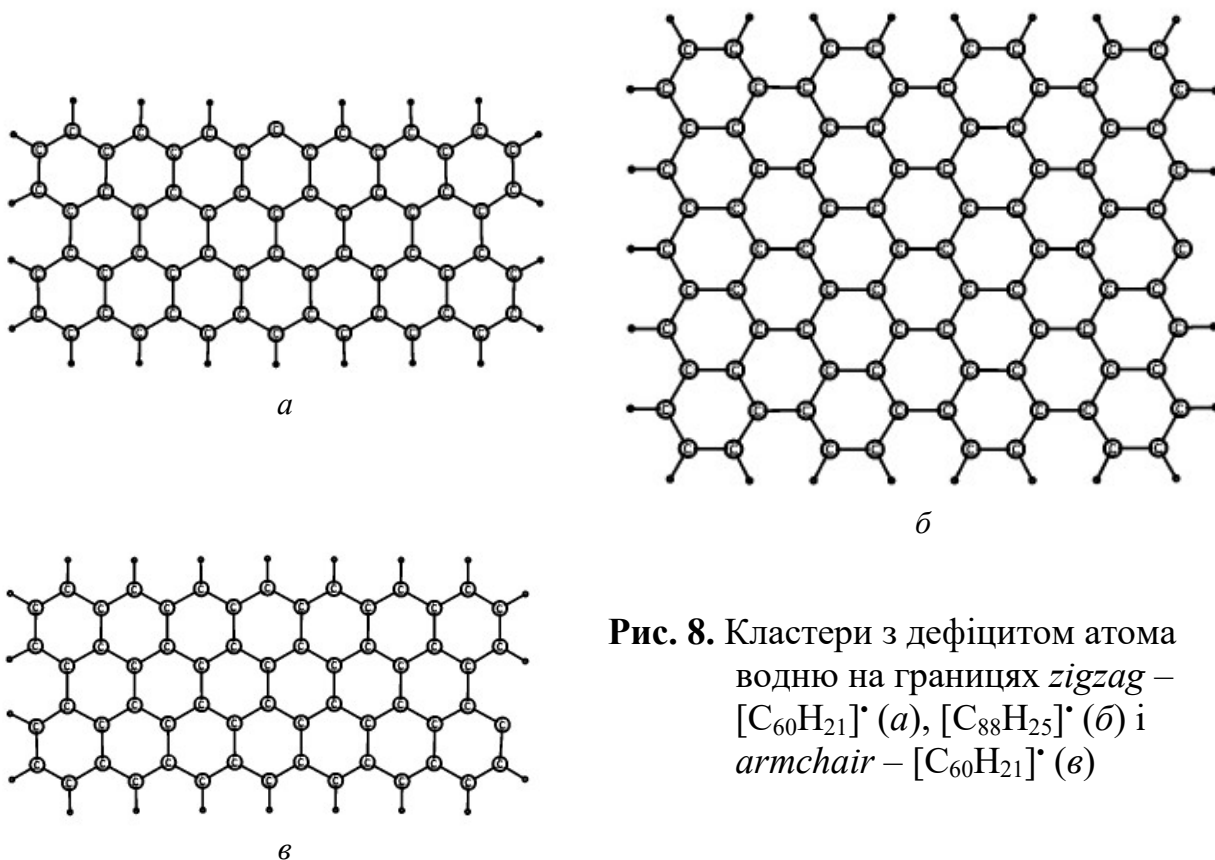


результати якого показують очевидний перенос спінової густини з радикала  $[C_{60}H_{21}]^{\bullet}$  на кластер  $C_{60}H_{22}$  (рис. 7, б). Більш реалістична система  $[C_{60}H_{22}-C_{60}H_{21}O]^{\bullet}$ , що містить карбонільний кисень, наведена на рис. 8. Якщо зіставити розподіл спінової густини в радикалах  $C_{60}H_{21}O^{\bullet}$  (рис. 8, а) і  $[C_{60}H_{22}-C_{60}H_{21}O]^{\bullet}$  (рис. 8, б), чітко видно аналогічний перенос електронної густини на діамантний нанографен. Характерно, що хоча й звичайно присутність в нанографені електронегативного атома кисню збільшує різницю енергій граничних орбіталей  $\Delta E$ , в системі  $[C_{60}H_{22}-C_{60}H_{21}O]^{\bullet}$  значення  $\Delta E$  (1,3 еВ), менше на 7,1 %, ніж в  $[C_{60}H_{22}-C_{60}H_{21}]^{\bullet}$ . Це істотний аргумент на користь даних [42] про роль кисню в хімії АВ. Не менш показовим прикладом може служити двохшаровий сендвіч  $[C_{60}H_{22}-C_{59}NH_{22}]^{\bullet}$ , в якому парамагнітний нанографен містить ґратковий гетероатом азоту (рис. 8, а). В цьому сендвічі спостерігається практично повний перенос електрона з парамагнітного кластера  $C_{60}N^{\bullet}H_{22}$  (рис. 8, б) на діамантний кластер  $C_{60}H_{22}$  (рис. 8, в).



**Рис. 7.** Двохшаровий сендвіч  $C_{60}H_{22}-[C_{59}NH_{22}]^{\bullet}$  (а – вигляд з боку кластера  $[C_{59}NH_{22}]^{\bullet}$ ; б – розподіл спінової густини, вигляд з боку кластера  $C_{60}H_{22}$ )

Слід відзначити, що для всіх розглянутих прикладів моделей двохшарових нанографенових сендвічів, які містять парамагнітні нанографени, характерним є високе розташування рівнів ВЗМО. Це свідчить про підвищену ЕД здатність таких систем, тобто про їх відновлювальні властивості.



**Рис. 8.** Кластери з дефіцитом атома водню на границях *zigzag* –  $[C_{60}H_{21}]^*$  (а),  $[C_{88}H_{25}]^*$  (б) і *armchair* –  $[C_{60}H_{21}]^*$  (в)

### 3.2. Модельні реакції нанографенів з радикалами ( $^3O_2$ , $N^{\bullet}O$ ), будова утворених продуктів і теплові ефекти перетворень

Дані ЕПР спектроскопії, як уже згадувалося, свідчать про наявність в піролізованих вуглецевих матеріалах графенових шарів, що містять розірвані термінальні зв'язки і вільно-радикальні центри. За даними [16] вміст ВРЦ в поверхневому шарі піролізованих зразків (при 600 – 800 °С) може сягати величини  $\sim 10^{20}$  (600 °С) –  $10^{17}$  (800 °С) спінів на грам.

Незалежні докази існування центрів з некомпенсованими валентностями в ПНВМ були отримані авторами робіт [43, 44], що досліджували сорбцію кисню на різних зразках АВ, витриманих у струмені ультрачистого  $N_2$  при високих температурах. Подібні центри відповідальні і за хемосорбцію  $^3O_2$  і  $N^{\bullet}O$  на свіжій поверхні меленого графіту [45].

Можна вважати, що нанографени, які містять ВРЦ в мікрокристалітах АВ, надають істотний внесок у формування їх напівпровідникових властивостей. На рахунок присутності в нанографенах ВРЦ логічно віднести не лише хемосорбцію вільних радикалів, але й їх істотну роль у функціоналізації активного вугілля.

Проведені нами розрахунки енергетичних ефектів модельних ендотермічних реакцій одноатомного дегідування кластерів  $C_{2n}H_{2m}$  ( $C_{56}H_{22}$ ,  $C_{56}H_{20}$ ,  $C_{72}H_{24}$ ) методом RHF(ROHF)/6-31G(d) показали, що відщеплення атома водню на границі *zigzag* значно (на  $\sim 28 - 42$  ккал/моль) енергетично вигідніше, ніж на границі *armchair*. Тому можна дійти висновку, що термічна деструкція функціональних груп нанографенів вуглецевих мікрокристалітів АВ починається на границях *zigzag*. Як уже згадувалося, відщеплення

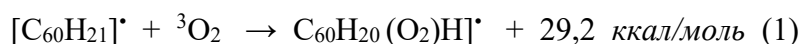
атома водню на цій границі в кластері  $C_{60}H_{22}$  *Z-Arm* супроводжується істотним підвищенням рівня вищої напівзаповненої МО в утвореному кластері з ВЕО відносно  $E_{ВЗМО}$  вихідного кластера, що аж ніяк не є винятком. Аналогічний ефект спостерігається і у випадку моделей із структурою *Arm-Z*. Наприклад, у модельного кластера  $[C_{70}H_{25}]^*$   $E_{ВЗМО}(1/2)$  на 2,4 еВ вища, ніж  $E_{ВЗМО}$  у спорідненої моделі  $C_{70}H_{26}$  *Arm-Z*. Значення енергій рівнів напівзаповнених МО в триплетних формах  $C_{60}H_{22}$  і  $C_{70}H_{26}$  неістотно відрізняються від  $E_{ВЗМО}(1/2)$  у  $[C_{60}H_{21}]^*$  і  $[C_{70}H_{25}]^*$  відповідно. Можна тому вважати, що високе розташування вищих частково заповнених енергетичних рівнів є характерною особливістю нанографенів с ВЕО (зокрема, в дублетному і триплетному станах), яка свідчить про їх підвищену ЕД здатність, тобто виразні відновлювальні властивості.

Молекули  $^3O_2$  и  $N^*O$  є вільними радикалами (ВР), а тому мають реагувати з крайовими графеновими радикалами, утвореними в результаті розриву термінальних зв'язків, шляхом рекомбінації із значними енергетичними ефектами. Було показано, що термооброблені в інертній атмосфері ( $N_2$ ) при  $950^{\circ}C$  зразки вугілля хемосорбують значну кількість  $^3O_2$  ( $\sim 500$   $\mu\text{моль/г}$ ) [44] з дуже високими тепловими ефектами ( $\sim 120\text{-}140$   $\text{ккал/моль } ^3O_2$ ) [43]. Вказана кількість хемосорбованого  $^3O_2$  ( $\sim 500$   $\mu\text{моль/г}$ ) складає величину  $\sim 10^{20}$  молекул  $^3O_2$ , що приблизно відповідає кількості локалізованих у вугіллі спінових центрів [16], тобто вільних радикалів в графенових мікрокристалітах, які входять в турбостратну матрицю вугілля.

Відомо, що зразки вугілля, які попередньо сорбували  $N^*O$ , не сорбують кисень [46]. І це зрозуміло, оскільки радикал  $N^*O$  хемосорбується шляхом рекомбінації з радикалами вуглецевої матриці і тим самим блокує процес хемосорбції  $^3O_2$ . Доцільно також відзначити, що різновиди АВ, виготовлені багатьма відомими методами, містять до 10-15% і більше хімічно зв'язаного з поверхнею кисню [47]. Логічно пов'язати ці дані з тим, що деякі графенові шари багатьох мікрокристалітів до його хемосорбції фактично являли собою конденсовані вуглецеві системи с незавершеними електронними оболонками, обумовленими радикальними центрами на крайових атомах вуглецю. Слід підкреслити, що хемосорбція молекул  $^3O_2$  (рекомбінація бірадикалів  $^3O_2$  з цими радикалами), ліквідуючи одні вільно-радикальні центри, створює інші парамагнітні центри. Присутність ВРЦ після хемосорбції  $^3O_2$  виявляється за наявністю сигналів ЕПР в зразках вугілля навіть після їх контакту з повітрям. Слід відзначити, що попередня адсорбція  $^3O_2$  (суміш 10%  $O_2/Ar$ ,  $30^{\circ}C$ , 3 год) подрібненим активованим коксом після видалення аргону не перешкоджає адсорбції  $N^*O$  [46], що є вагомим аргументом на користь істотної ролі радикальних центрів, пов'язаних з хемосорбованим киснем.

Природно, що будова продуктів взаємодії нанографенів з ВЕО з радикалами залежить від локалізації неспарених електронів на атомах вуглецю переважно на периферії вуглецевої ґратки. В прямокутних нанографенах з крайовою структурою *Z-Arm* і *Arm-Z* у випадку відриву термінального атома водню на одній *Z*-границі неспарений електрон локалізується звичайно не на оголеному атомі вуглецю, а переважно на діаметрально протилежному атомі  $C(H)$  іншої *Z*-границі, що наочно ілюструє рис. 8, *a-b* на прикладі кластерів  $[C_{60}H_{21}]^*$  (*Z-Arm*) і  $[C_{88}H_{25}]^*$  (*Arm-Z*). Характерно, що відрив атома  $H$  на *Arm*-границі *Z-Arm* кластера  $C_{60}H_{22}$  супроводжується локалізацією неспареного електрона знову ж таки на *Z*-границі (рис. 8, *в*).

Логічно вважати, що в ролі активних центрів хемосорбції радикалів вугіллям виступають поверхневі ВР. Прикладом взаємодії ВРЦ активного вугілля з молекулою кисню може служити модельна реакція кластера  $[C_{60}H_{21}]^*$  з  $^3O_2$ . Первинний акт взаємодії радикала з бірадикалом та їх рекомбінація призводить, очевидно, до утворення проміжного продукту с непарним числом електронів, що містить угруповання  $O_2-C(H)$  (рис. 9, *a*),



з наступною трансформацією його в гідроперекисну групу  $\equiv\text{C}-\text{OOH}$  (рис. 9, б):



Внаслідок низької термічної стійкості таких груп і чималих теплових ефектів проміжних перетворень можна припустити їх розклад з відщепленням радикала  $\text{HO}^*$  і утворенням карбонільної групи (рис. 9, в).



Тоді сумарну реакцію можна подати у вигляді:

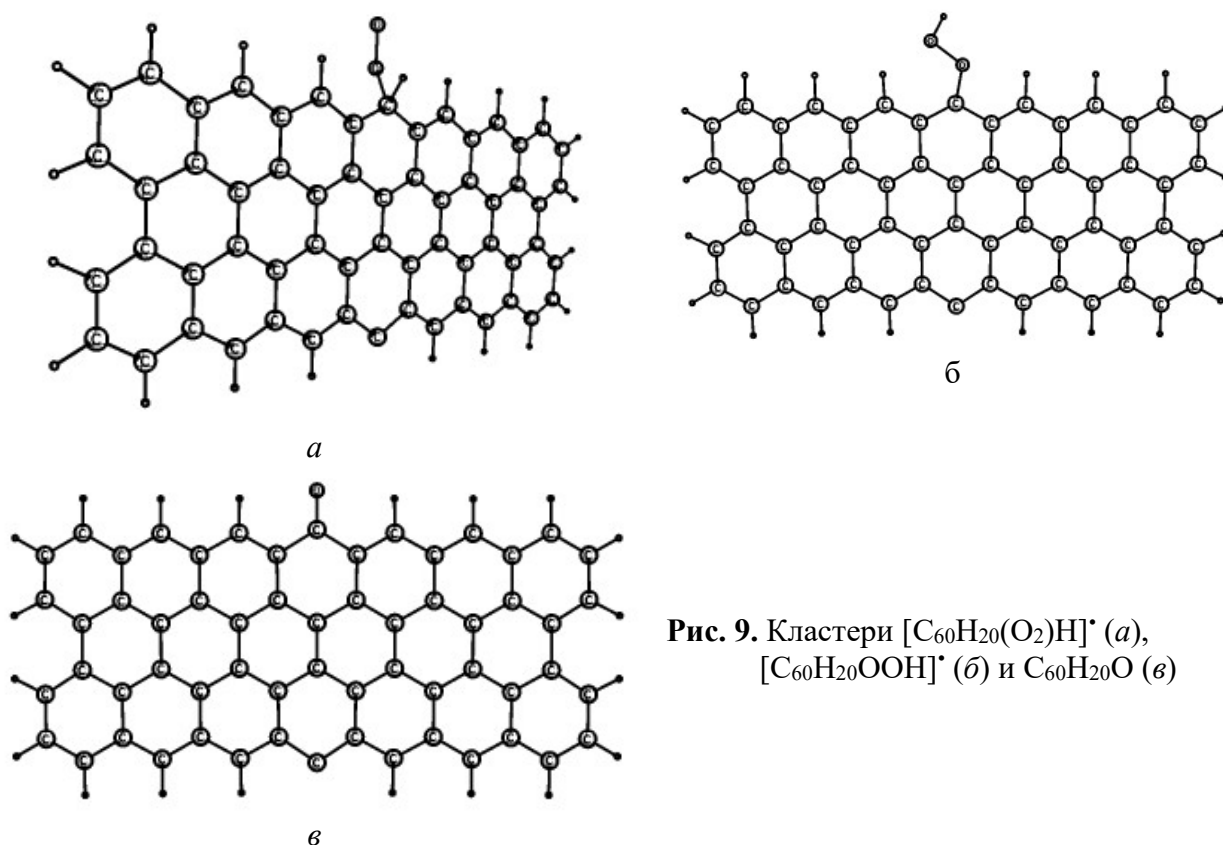
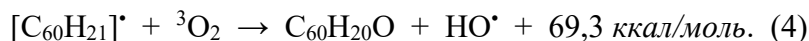
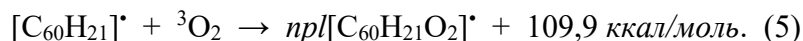


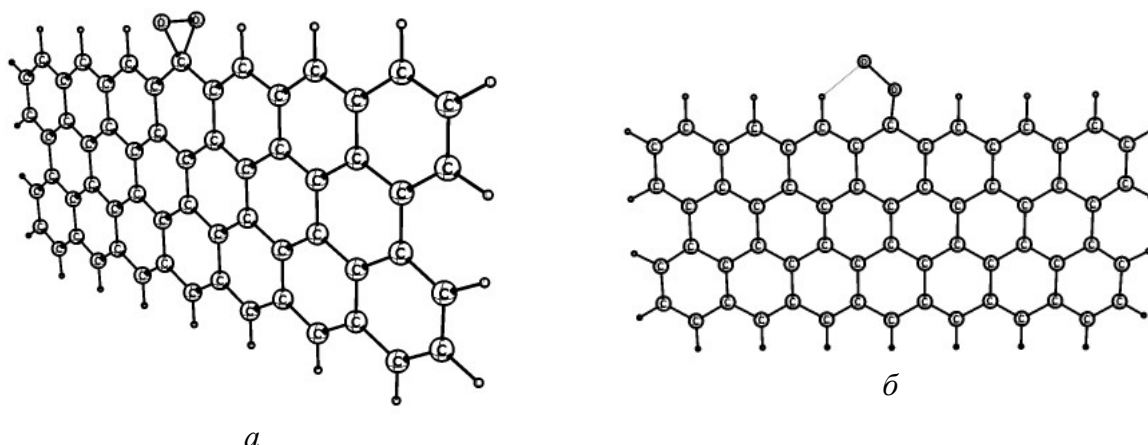
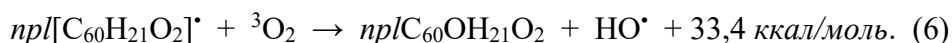
Рис. 9. Кластери  $[\text{C}_{60}\text{H}_{20}(\text{O}_2)\text{H}]^*$  (а),  $[\text{C}_{60}\text{H}_{20}\text{OOH}]^*$  (б) и  $\text{C}_{60}\text{H}_{20}\text{O}$  (в)

Логічно припустити, що оголений атом вуглецю здатний зв'язувати молекулу кисню. Підставою для такого припущення можуть послужити порівняно низькі (як для полядерної ароматичної системи) порядки зв'язку цього атома ( $P_{\text{CC}}=1,141$ ) з сусідніми атомами С. Безпосередні розрахунки показують, що зв'язування молекули  $\text{O}_2$  із згаданим атомом вуглецю з утворенням неплоскої структури ( $npI$ , рис. 10, а) енергетично значно вигідніше, ніж взаємодія кисню з радикальним центром:



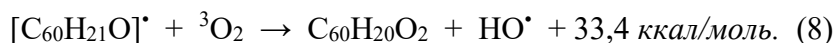
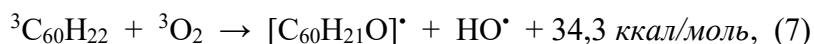
Енергетичний ефект аналогічної модельної реакції з утворенням плоскої структури ( $pl$ , рис. 10, б) дещо нижче (на 11,4 ккал/моль), що вказує на порівняно меншу ймовірність формування такого продукту. Утворення подібних поверхневих сполук пояснює високі теплоти початкової адсорбції кисню прожареними зразками вугілля [44].

Внаслідок присутності радикального центра  $\equiv\text{C}^*(\text{H})$  в кластері  $npI[\text{C}_{60}\text{H}_{21}\text{O}_2]^*$  можлива його взаємодія з ще одною молекулою  ${}^3\text{O}_2$  з утворенням карбонільної групи, діаметрально протилежної групі  $=\text{CO}_2$  (рис. 10, в), що ілюструє модельна реакція



**Рис. 10.** Кластер  $[C_{60}H_{21}O_2]^*$  в непласкій (а) та пласкій (б) формах

Слід відзначити, що з киснем можуть взаємодіяти і нанографени, подібні  $C_{60}H_{22}$ , у високоспінових станах, нерідко енергетично більш вигідних, ніж синглет. Зокрема, у випадку кластера  ${}^3C_{60}H_{22}$  його взаємодію з  ${}^3O_2$  з утворенням карбонільних груп і гідроксильних радикалів можна описати за допомогою модельних реакцій:

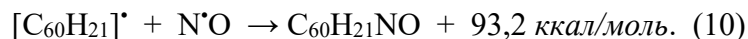


При цьому енергетичні ефекти вказані для випадків формування зазначених груп посеред *zigzag* границь кластерів. Оскільки у вихідному кластері  ${}^3C_{60}H_{22}$  спінова густина на атомах вуглецю цих границь порівняно рівномірно делокалізована, можливе утворення цілого ряду різних ізомерів, що містять одну або кілька груп =CO.

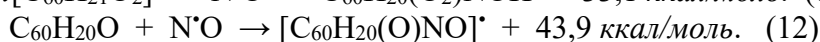
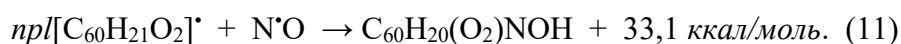
Розглянемо тепер особливості взаємодії радикальних центрів парамагнітних кластерів на основі  $C_{60}H_{22}$  з монооксидом азоту  $N^*O$ . По аналогії с первинною адсорбцією  ${}^3O_2$  на центрі  $\equiv C^*(H)$  в кластері  $[C_{60}H_{21}]^*$  логічно вважати, що первинний адсорбційний комплекс  $N^*O$  має таку ж будову, як і кисневий комплекс на рис. 9, а. Його наступне перегрупування з утворенням групи  $\equiv CNOH$  (рис. 11, а) ілюструє модельна реакція

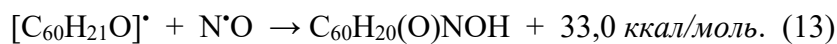


Природно очікувати, що, як і  ${}^3O_2$ ,  $N^*O$  може приєднуватися до оголеного атома С кластера  $[C_{60}H_{21}]^*$  (рис. 11, б). Як аргумент на користь цього, можна навести екзотермічну модельну реакцію



Як вже зазначалося, попередній контакт прожарених у вакуумі зразків вугілля з киснем не перешкоджає хемосорбції монооксиду азоту. Це пов'язано с тим, що утворення кисневмісних крайових груп на нанографенах з відкритими електронними оболонками не видаляє радикальні центри. Очевидно, що кисневмісні кластери на основі базової моделі  $C_{60}H_{22}$  с неспареними електронами, а також кластери з оголеними атомами вуглецю, аналогічним чином здатні зв'язувати  $N^*O$ . Підтвердженням можуть служити модельні реакції:





Будову продуктів цих реакцій показано на рис. 12.

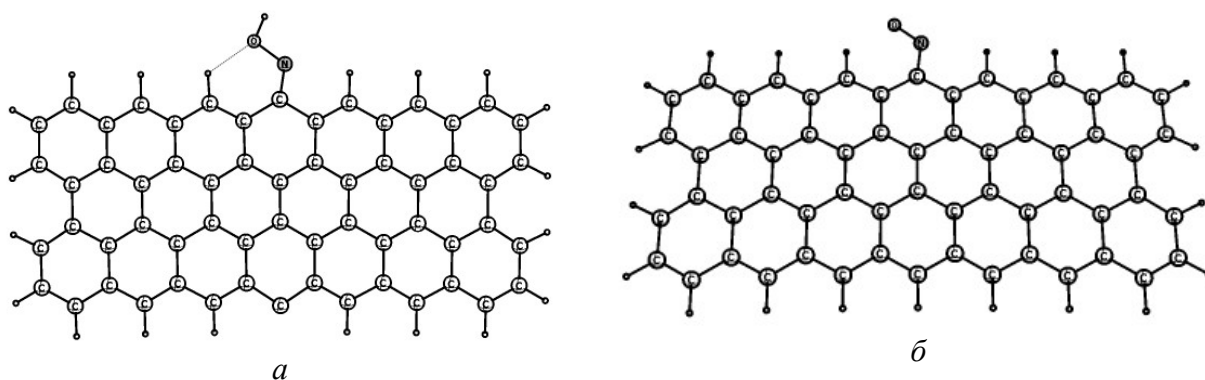


Рис. 11. Кластери  $C_{60}H_{20}NOH$  (а)  $C_{60}H_{21}NO$  (б).

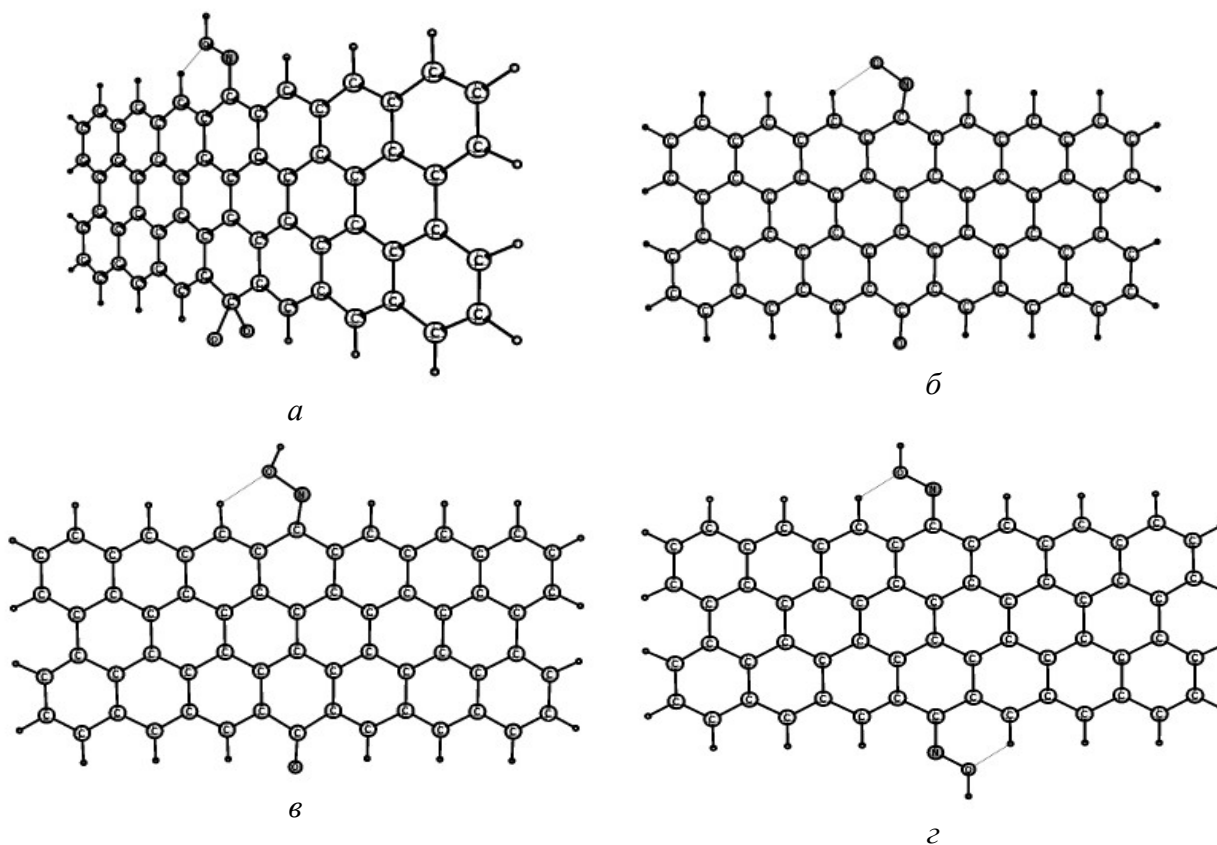
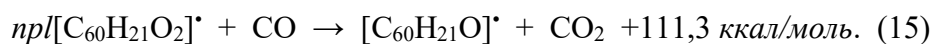
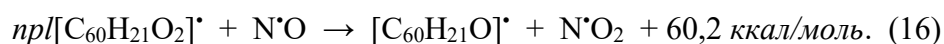


Рис. 12. Кластери  $C_{60}O_2H_{20}NOH$  (а),  $[C_{60}OH_{20}NO]^*$  (б),  $C_{60}OH_{20}NOH$  (в),  $C_{60}OH_{20}(NOH)_2$  (г)

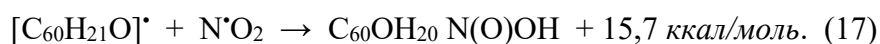
Кластер  $npl[C_{60}H_{21}O_2]^*$  з групою  $=CO_2$  відзначається доволі значною спорідненістю до електрона ( $A_{el} = 2,14$  еВ), що істотно перевищує значення  $A_{el}$  радикала  $HO^*$  (1,83 еВ [26]). Це свідчить про високу окиснювальну здатність цього кластера, який може, ймовірно, легко окиснити молекулу такого відновника як  $CO$ , що підтверджує модельна реакція



Очевидно, що подібні кластери можуть бути доволі активними в реакціях окиснення ще й інших відновників, зокрема, монооксиду азоту:

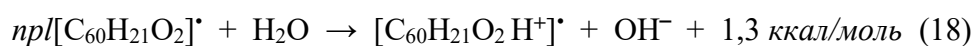


Логічно гадати, що утворена молекула діоксиду азоту як сполука з ВЕО здатна реагувати з радикальним центром  $\equiv C^*(H)$  кластера  $[C_{60}H_{21}O]^*$  з формуванням групи  $-N(O)OH$ :



### 3.3. Можливі реакції за участю нанографенів, що моделюють реальні процеси на поверхні активного вугілля у водному середовищі

Для кластера  $npl[C_{60}H_{21}O_2]^*$  характерна дуже висока спорідненість до протона – 12,1 еВ (в водному середовищі – 13,44 еВ). Можна очікувати, що у воді подібна сполука здатна відривати протон від молекул деяких протонодonorів. Логічно тоді очікувати, що нанографени с такими термінальними групами у водному середовищі здатні якоюсь мірою впливати на кислотно-основну рівновагу дисоціації води. Певним аргументом на користь цього може служити модельна слабо екзотермічна реакція



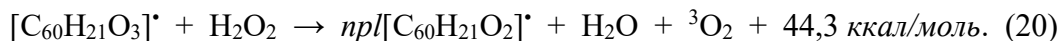
(в цьому розділі всі розрахунки проводилися з врахуванням впливу розчинника в рамках моделі РСМ (поляризованого континууму [49]). Відомо, однак, що в умовах контакту активного вугілля з розчинами електролітів спостерігалось відчутне підлучування водного середовища [42], що можна пов'язати з синергізмом впливу на дисоціацію слабого електроліту  $H_2O$  іонної сили розчину і сильних основних центрів (в даному випадку груп  $=CO_2$ ). Будову протонованої форми кластера  $npl[C_{60}H_{21}O_2]^*$  показано на рис. 13, а. Внаслідок делокалізації надлишкового позитивного заряду приєданого протона на вуглецевій сітці нанографена заряди на атомах водню в групах  $(CO)O-H$  кластера  $[C_{60}H_{21}O_2 H^+]^*$  і кластерів  $C_{60}H_{21}O_2 H$  і  $C_{48}H_{17}COOH$  з термінальною карбоксильною групою (рис. 13, б-в) порівняно близькі (0.405, 0.392, 0.407 відповідно), як і довжини зв'язку  $O-H$  (0.950 і 0.976 Å) та їх порядки (0.771 і 0.754) в двох останніх кластерах. В протонованій структурі (рис. 13, б) зазначений зв'язок значно довший (1.236 Å) і, природно, менший її порядок (0.406). Це дає підставу припускати помітну кислотність центрів  $=CO_2 H^+$  на краях нанографенів.

Кластер  $npl[C_{60}H_{21}O_2]^*$  містить напружений трьохчленний цикл  $=CO_2$  з перекисним зв'язком ( $P_{OO}=0,954$ ). Логічно припустити можливість взаємодії групи  $=CO_2$  із сполукою з перекисною групою (ймовірним донором кисню) з розширенням циклу та утворенням озonoїдної структури (рис. 13, г). Підставою для такого припущення можуть служити результати безпосередніх розрахунків, які показали, що зазначений кластер має доволі істотну спорідненість до атома кисню (1,65 еВ). Як відомо, утворення  $H_2O_2$ , як і підлучування розчину, доволі типове при контакті АВ з водою [42]. У випадку модельної реакції в лужному середовищі

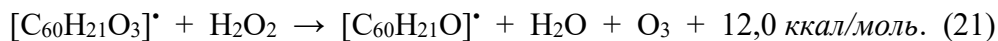


очікувалося, що вона буде екзотермічною. Однак розрахований енергетичний ефект ( $\Delta H$ ) цієї реакції виявився негативним (-10,0 ккал/моль), що пов'язано, мабуть, з певними дефектами методу РСМ, який переоцінює внесок аніона  $OOH^-$  в сумарну повну енергію лівої частини рівняння (19). Зокрема, взаємодія аніона  $OOH^-$  з полярним розчинником (водою) виявилось більш сильним в порівнянні з  $OH^-$ , хоч гідроксид-аніон має менший розмір, ніж  $OOH^-$ , а, отже, завідомо більшу теплоту гідратації. Можна гадати, що така реакція скоріш за все екзотермічна і тому цілком ймовірна. Центральний атом кисню в

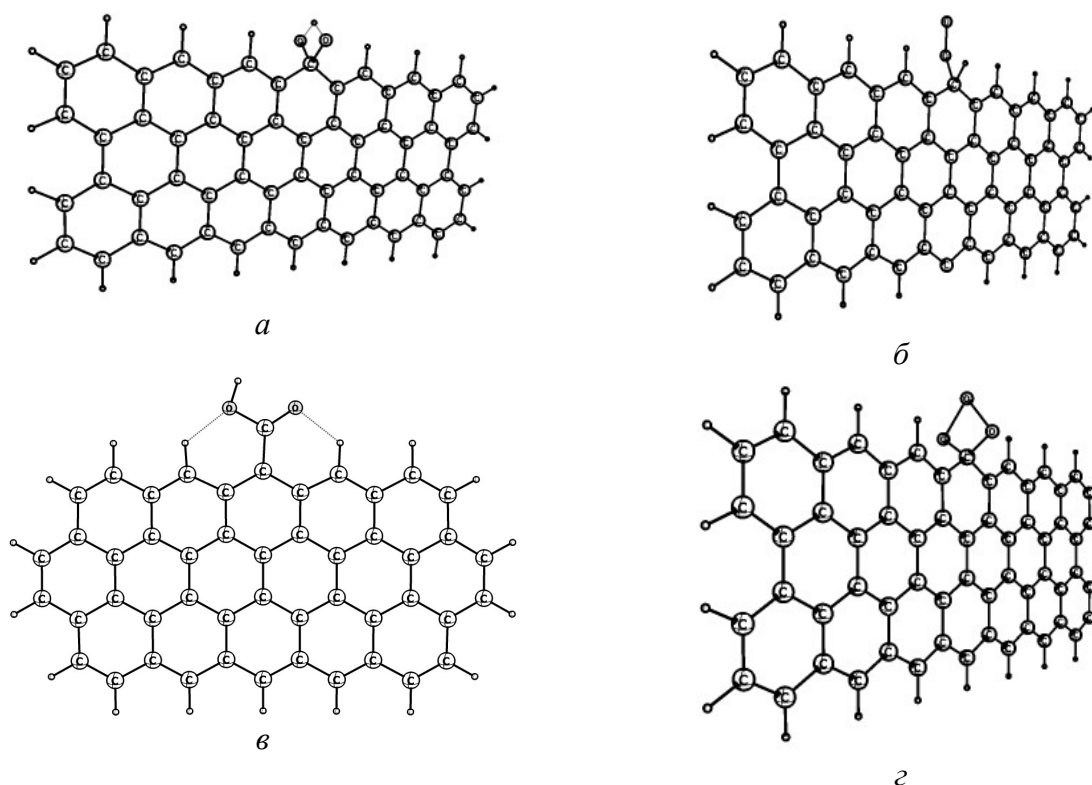
озоноїдному угрупованні має бути доволі рухливим при взаємодії з молекулами відновників. Як приклад можна, зокрема, навести реакцію с перексидом водню



Менш ймовірна, але можлива реакція

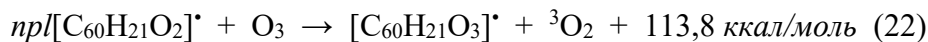


Можна гадати, що саме з присутністю озоноїдних груп на периферії нанографенів вуглецевих мікрокристалітів можна пов'язати можливість утворення невеликої кількості озону [19] при окиснювальних процесах, каталізованих різновидами активного вугілля.

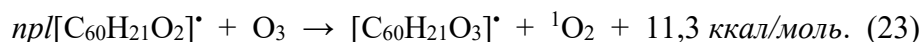


**Рис. 13.** Кластери  $[C_{60}H_{21}O_2H^+]^*$  (а),  $C_{60}H_{21}O_2H$  (б),  $C_{48}H_{17}COOH$  (в),  $[C_{60}H_{21}O_3]^*$  (г)

Озон здатний взаємодіяти з групами  $=CO_2$ :



з утворенням озоноїдної структури. Значно менший тепловий ефект спорідненої реакції



Розглянемо особливості процесів утворення радикал-аніонів  $O_2^{\cdot-}$  та перетворення перексиду водню у водному середовищі.

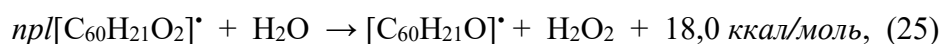
У роботі [14] утворення радикал-аніонів  $O_2^{\cdot-}$  на різновидах кисневмісного вугілля у водному середовищі пояснювалося на базі оригінальної концепції електрон-діркового механізму фіксації молекулярного кисню. За даними наших розрахунків можлива міцна хемосорбція молекули  $O_2$  на оголеному крайовому атомі вуглецю нанографену, подібного до кластера  $[C_{60}H_{21}]^*$ . При цьому кисень утворює напружений трьохчленний цикл  $=CO_2$ , з відносно не дуже міцним зв'язком  $O-O$ . Як уже згадувалося, одним з варіантів



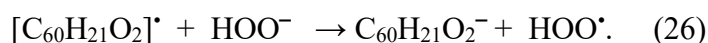
перетворення цієї структури є розширення циклу з утворенням групи =CO<sub>3</sub> з рухомим приєднаним атомом кисню. Сумарний негативний заряд (Z) на атомах кисню кластера [C<sub>60</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>]<sup>\*</sup> становить -0.817, тобто має місце значний, але неповний перенос електрона на атоми O і часткова делокалізація позитивного заряду на атомах C вуглецевої сітки. Як показують безпосередні розрахунки, комплекси типу [C<sub>60</sub>H<sub>21</sub>O<sub>3</sub>]<sup>\*</sup> в лужному середовищі виконують по суті ту ж функцію, що і зазначена електрон-діркова пара *нанографен-кисень*:



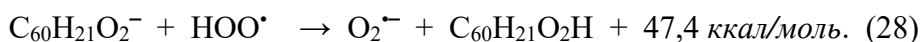
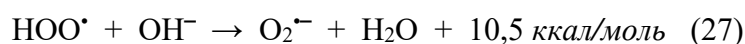
Існують, ймовірно, й інші канали утворення O<sub>2</sub><sup>•-</sup>. Один з них пов'язаний з проміжною реакцією з виділенням пероксиду водню



виявленого експериментально (див. [47]). Можна припустити, що в лужному середовищі електронегативна група =CO<sub>2</sub>, яка має значну спорідненість до електрона, здатна акцептувати його в утворюваного аніона НОО<sup>-</sup>:

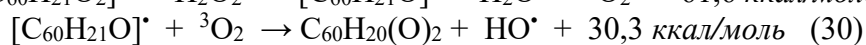
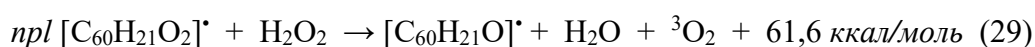


І, хоч за розрахунковими даними реакція виявилася ендотермічною через очевидну переоцінку енергії взаємодії аніона НОО<sup>-</sup> з розчинником, а також з врахуванням істотно більшої спорідненості до електрона нанографена [C<sub>60</sub>H<sub>21</sub>O<sub>2</sub>]<sup>\*</sup> в порівнянні з НОО<sup>•</sup> логічно припускати її екзотермічний характер. Радикал НОО<sup>•</sup> здатний ініціювати додаткові канали утворення O<sub>2</sub><sup>•-</sup>:



Слід, однак, відзначити, що безпосереднє відновлення <sup>3</sup>O<sub>2</sub> до O<sub>2</sub><sup>•-</sup> на АВ мало ймовірне через низьку спорідненість молекулярного кисню до електрона (0.45 eV), але цілком можливе в умовах електрохімічних перетворень.

Центри =CO<sub>2</sub> згідно наших розрахунків мають вносити істотний внесок в активність АВ в реакції розкладу пероксиду водню, що ілюструють наступні модельні реакції.



(кластер C<sub>60</sub>H<sub>20</sub>(O)<sub>2</sub> з двома діаметрально протилежними карбонільними групами по середині Z-границь).

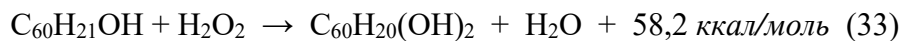
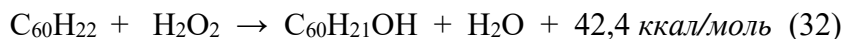
Утворювані гідроксильні радикали мають енергійно розкласти H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:



Генерування *in situ* гідроксильних радикалів активним вугіллям в водному середовищі, виявлене авторами роботи [50] методом ЕПР з використанням спінової мітки, є вагомим аргументом на користь можливості перебігу реакції типу (31).

Високотемпературне відновлення АВ воднем [17] призводить, очевидно, до практично повного гідрування кисневмісних функціональних груп на крайових атомах вуглецю на крайових атомах вуглецю. Разом з тим, той факт, що ефективність перетворення H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> на відновленому АВ зростає в порівнянні з вихідним АВ, аж ніяк не викликає подиву. Відомо, що H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> окиснює бензол до фенолу, який потім легко зазнає

подальшого окиснення киснем повітря. Слід при цьому відзначити, що поліциклічні ацени окиснюються значно легше, ніж бензол. Початкові стадії окиснення гідридного покрову крайової області нанографена пероксидом водню можна змоделювати реакціями:



Продукти окиснення в даному випадку містять фенольні групи в центрі одної або двох протилежних Z-границь. Доволі ймовірне подальше окиснення залишкових груп  $\equiv\text{CH}$  та ефективно зниження концентрації пероксиду водню. Значні теплові ефекти модельних реакцій, а також наступних подібних і, очевидно, не менш екзотермічних перетворень пояснюють високу активність відновленого АВ (ВАВ) в процесах розкладу  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Разом з тим можливе також окиснення груп  $\equiv\text{CH}$  розчиненим киснем, що дає додатковий внесок в процес розкладу  $\text{H}_2\text{O}_2$  на ВАВ.

### Закінчення

Резюмуючи, слід відзначити, що природа хімічної активності піролізованих наноструктурованих вуглецевих матеріалів, зокрема різновидів АВ, в реакціях з переносом електронів розглянута нами з єдиних позицій, що відбиває пріоритетну роль парамагнітних центрів і крайових дефункціоналізованих атомів вуглецю, утворюваних на периферії нанографенів вуглецевих мікрокристалітів внаслідок піролізу прекурсорів. Для моделювання зазначених мікрокристалітів були використані кластери у вигляді поліциклічних ароматичних вуглеводнів з відкритими і заповненими електронними оболонками, що містили окрім кінцевих атомів водню (або їх вакансій) різні термінальні функціональні групи в залежності від конкретних модельних реакцій рекомбінації радикалів, заміщення, приєднання або елімінування. Запропонована класифікація прямокутних нанографенів за типом і числом крайових структурних елементів вуглецевої сітки.

Показано, що зазначені моделі піролізованих вуглецевих матеріалів дозволяють адекватно описати їх напівпровідникову природу і кислотно-основні характеристики, що вказує на певну універсальність таких моделей для квантово-хімічного розгляду будови і властивостей цих матеріалів.

Квантово-хімічні розрахунки молекулярних моделей нанографенів і вуглецевих мікрокристалітів та енергетики модельних реакцій в рамках теорії функціоналу густини показали, що хемосорбція вільних радикалів ( $^3\text{O}_2$ ,  $\text{N}^{\bullet}\text{O}$ ), як рекомбінація на вільно-радикальних центрах, має відбуватися із значними енергетичними ефектами. Подібні розрахунки дають підставу вважати, що вільно-радикальні центри грають важливу роль у формуванні функціонального покрову на периферії нанографенів мікрокристалітів досліджуваних матеріалів.

На основі кластерних моделей активного вугілля з ВЕО запропоновано нові уявлення щодо можливості механізми реакцій утворення радикал-аніона  $\text{O}_2^{\bullet-}$  і розкладу пероксиду водню на поверхні активного вугілля, дано пояснення підвищеної активності АВ, відновленого воднем, в розкладі  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

## Література

1. *Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Firsov A.A.* Electric field effect in atomically thin carbon films // *Science*. – 2004. – V. 305. – P. 666 – 669.
2. *Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C. et al.* C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene // *Nature*. – 1985. – V. 318. – P. 162 – 163.
3. *Iijima S.* Helical microtubules of graphitic carbon // *Nature*. – 1991. – V. 354. – P. 56 – 58.
4. *Ugarte D.* Curling and closure of graphitic networks under electron-beam irradiation // *Nature*. – 1992. – V. 359. – P. 706 – 709.
5. *Лозовик Ю.Е., Понов А.М.* Образование и рост углеродных наноструктур – фуллеренов, наночастиц, нанотрубок и конусов // *Успехи физических наук*. – 1997. – Т. 167. – С. 751 – 774.
6. *Warren B.E.* X-ray diffraction study of carbon black // *J. Chem. Phys.* – 1934. – V. 2. – P. 551 – 555.
7. *Biscoe J., Warren B. E.* An X-ray study of carbon black // *J. Appl. Phys.* – 1942. – V. 13. – P. 364 – 371.
8. *Franklin R. E.* The structure of graphitic carbons // *Acta Crystallogr.* – 1951. – V. 4. – P. 253 – 261.
9. *Franklin R.E.* Crystallite growth in graphitizing and non-graphitizing carbons // *Proc. Roy. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* – 1951. – V. 209. – P. 196 – 218.
10. *Short M. A., Walker P. L., Jr.* Measurement of interlayer spacing and crystal sizes in turbostratic carbons // *Carbon*. – 1963. – V. 1. – P. 3 – 9.
11. *Oberlin A.* Carbonization and graphitization // *Carbon*. – 1984. – V. 22. – P. 521 – 541.
12. *Jurkiewicz K., Pawlita P., Burian A.* Structure of carbon materials explored by local transmission electron microscopy and global powder diffraction probes // *J. Carbon Res.* – 2018. – V. 4. – P. 1 – 48.
13. *Strelko V. V., Kuts V. S., Thrower P. A.* On the mechanism of possible influence of heteroatoms of nitrogen, boron and phosphorus in carbon matrix on the catalytic activity of carbons in electron transfer reactions // *Carbon*. – 2000. – V. 38. – P. 1499-1503.
14. *Strelko V. V., Kartel N. T., Duhno I.N. Kuts V.S., Clarkson R.B., Odintsov B.M.* Mechanism of reductive oxygen adsorption on active carbons with various surface chemistry // *Surf. Sci.* – 2004. – V. 548. – P. 281 – 290.
15. *Burstein R., Frumkin A. N.* Über das Verhalten von entgaste aktivierter Kohle gegen Elektrolyten // *Z. Phys. Chem.* – 1929. – V. 141A. – P. 219 – 220.
16. *Ingram D.J.E.* Free radicals as studied by electron spin resonance. New York: DeAcademic Press, 1958. – 274 p.
17. *Oliveira L.C.A., Silva C.N., Toshida M.I., Lago R.M.* The effect of H<sub>2</sub> treatment on the activity of activated carbon for the oxidation of organic contaminants in water and the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> decomposition // *Carbon*. – 2004. – V. 42. – P. 2279-2284.
18. *Boehm H.P., Mair G., Storh T., De Rincon A.R., Terezski B.* Carbon as a catalyst in oxidation reactions and hydrogen halide elimination reactions // *Fuel*. – 1984. V. 63. – P. 1061-1063.
19. *Storh B., Boehm H.P.* Enhancement of catalytic activity of activated carbon in oxidation reactions by thermal treatment with ammonia or hydrogen cyanide and observation of superoxide species as possible intermediate // *Carbon*. – 1991. – V. 29. – P. 707-720.
20. *Atamny F., Blöcker J., Dübotzky A., Kurt H., Timpe O., Loose G., Mahdi W., Shlogl R.* Surface chemistry of carbon: activation of molecular oxygen // *Mol. Phys.* – 1992. – **76**. – P. 851-886.
21. *Smith R., Nelson D., Miles, A.J., Watkins S.F.* Carbon catalyzed decomposition of hydrogen peroxide // *Trans. Faraday Soc.* – 1955. – V. 62. – P. 2553-2565.

22. *Puri R.B., Kaira K.C.* Studies of catalytic decomposition of hydrogen peroxide // *Indian J. Chem.* – V. 7. – P. 149-152.
23. *Khalil L.B., Girgis B.S., Tawfic T.A.M.* Decomposition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on activated carbon obtained from olive stones // *J. Chem. Technol. Biotech.* – 2001. – V. 76. – P. 1132-1140.
24. *Becke A.D.* Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior // *Phys. Rev. A.* – 1988. – V. 38. – P. 3098-3100.
25. *Schmidt M. V., Balbridge K. K., Boatz J. A. et al.* General atomic and molecular electronic-structure system: a review // *J Comput. Chem.* – 1993. – V. 14. – P. 1347-1363.
26. *Lange's Handbook of Chemistry.* Ed. J. A. Dean. Fifteenth Edition. New York et al.: McGraw-Hill. – 1561 p.
27. *Chen N., Yang R.* Ab initio molecular orbital calculation on graphite: Selection of molecular system and model chemistry // *Carbon.* – 1998. – V. 36. – P. 1061-1070.
28. *Fuente E., Menendez J.A., Diez M.A., Suarez D., Montes-Moran M.A.* Infrared of carbon materials: A quantum chemical study of model compounds // *J. Phys. Chem. B.* – 2003. – V. 107. – P. 6350-6359.
29. *Jiang D., Sumpter B.G., Dai S.* First principles study of magnetism in nanographenes // *J. Chem. Phys.* – 2007. – V. 127. – P. 124703.
30. *Gao X., Zhou Z., Zhao Y., Nagase S., Zhang S.B., Chen Z.* Comparative study of carbon and BN nanographenes: Ground electronic states and energy gap engineering // *J. Phys. Chem. C.* – 2008. – V. 112. – P. 12677-12683.
31. *Mishra P.C., Yadav A.* Polycyclic aromatic hydrocarbons as finite size models of graphene and graphene nanoribbons: Enhanced electron density edge effect // *Chem. Phys.* – 2012. – V. 402. – P. 56-68.
32. *Gauden P.A., Wośniewski M.* CO<sub>2</sub> sorption on substitutional carbon materials: Computational chemistry studies // *Appl. Surf. Sci.* – 2007. V. 253. – P. 5726-5731.
33. *Strelko V.V., Stavitskaya S.S., Gorlov Yu.I.* Proton catalysis with active carbons and partially pyrolyzed carbonaceous materials // *Chin. J. Catal.* – 2014. – V. 35. – P. 815-823.
34. *Kittel C.* Introduction to solid state physics. New York: John Wiley, 1986. – 704 p.
35. *Velo-Gala I., López-Peñalver J.J., Sánchez-Polo M., Rivera-Utrilla J.* Activated carbon as photocatalyst of reactions in aqueous phase // *Appl. Catal. B.* – 2013. - V 142-143. – P. 694-704.
36. *Allen M.J., Tung V.C., Kaner R.B.* Honeycomb carbon: A review of graphene // *Chem. Rev.* – 2010. – V. 110. – P. 132-146.
37. *Clar E.* Polycyclic hydrocarbons. Vol. 1. London: Academic Press. – 487 p.
38. *Dötz F., Brand J.D., Ito S., Gherghel L., Müllen K.* Synthesis of large polycyclic aromatic hydrocarbons: Variation of size and periphery // *J. Am. Chem. Soc.* – 2000. – V. 122. – P. 7707-7717.
39. *Wang X.-Y., Yao X., Müllen K.* Polycyclic aromatic hydrocarbons in the graphene era // *Sci. China Chem.* – 2019. – V. 62. – P. 1099-1144.
40. *Jiang D., Sumpter B.G., Dai S.* Unique chemical reactivity of graphene nanoribbon's zigzag edge // *J. Chem. Phys.* – 2007. – V. 126. – P. 134701.
41. *Franklin R.E.* Structure of graphitic carbons // *Acta Crystallorg.* – 1951. – V. 4. – P. 253-261.
42. *Стрелко В. В.* Механизм влияния гетероатомов на химию активных углей. // Селективная сорбция и катализ на активных углях и неорганических ионитах. Киев: Наукова думка, 2008. – С. 5-44.
43. *Menendez J.A., Phillips J., Xia B., Radovic L.R.* On the modification and characterization of chemical surface properties of activated carbon: In the search of carbons with stable basic properties // *Langmuir.* – 1996. – V. 12. – P. 4404-4410.

44. Menendez J.A., Xia B., Phillips J., Radovic L.R. On the modification and characterization of chemical surface properties of activated carbon: Microcalorimetric, electrochemical, and thermal probes // *Langmuir*. – 1997. – V. 13 – P. 3414-3421.
45. Zarifyanz Yu.A., Kiselev V.F., Lezhnev N.N., Nikitina O.V. Interaction of graphite fresh surface with different gases and vapours // *Carbon*. -1967. – V. 5. – P. 1127-135.
46. Zhu Z., Liu Z., Liu S., Niu N. Adsorption and reduction of NO over activated coke at low temperature // *Fuel*. – 2000. – V. 79. – P. 651-658.
47. Banzal R.C., Donnet J.B., Stoeckli F. Active carbon. New York: M. Dekker. – 482 p.
48. Tomasi J., Mennucci B., Cammi R. Quantum mechanical continuum solvation models // *Chem. Rev.* – 2005. –V. 105. – P. 2999-3093.
49. Korthikeyan S., Sekaran G. *In situ* generation of hydroxyl radical by nanoporous activated carbon derived from rice husk for environmental application: Kinetic and thermodynamic constants // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2014. – V. 16. – P. 3924-3933.

## References

1. Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Firsov A.A. Electric field effect in atomically thin carbon films // *Science*. 2004. **305**: 666.
2. Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C. et al. *C<sub>60</sub>: Buckminsterfullerene* // *Nature*. 1985. **318**: 162.
3. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon // *Nature*. 1991. **354**: 56.
4. Ugarte D. Curling and closure of graphitic networks under electron-beam irradiation // *Nature*. 1992. **359**: 706.
5. Lozovik Yu.E., Popov A.M. Formation and growth of carbon nanostructures - fullerenes, nanoparticles, nanotubes and cones // *Uspekhi fizicheskikh nauk*. 1997. **167**: 751. [in Russian].
6. Warren B.E. X-ray diffraction study of carbon black // *J. Chem. Phys.* 1934. **2**: 551.
7. Biscoe J., Warren B. E. An X-ray study of carbon black // *J. Appl. Phys.* 1942. **13**: 364.
8. Franklin R. E. The structure of graphitic carbons // *Acta Crystallogr.* 1951. **4**: 253.
9. Franklin R.E. Crystallite growth in graphitizing and non- graphitizing carbons // *Proc. Roy. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* 1951. **209**: 196.
10. Short M. A., Walker P. L., Jr. Measurement of interlayer spacing and crystal sizes in turbostratic carbons // *Carbon*. 1963. **1**: 3.
11. Oberlin A. Carbonization and graphitization // *Carbon*. 1984. **22**: 521.
12. Jurkiewicz K., Pawlita P., Burian A. Structure of carbon materials explored by local transmission electron microscopy and global powder diffraction probes // *J. Carbon Res.* 2018. **4**: 1.
13. Strelko V. V., Kuts V. S., Thrower P. A. On the mechanism of possible influence of heteroatoms of nitrogen, boron and phosphorus in carbon matrix on the catalytic activity of carbons in electron transfer reactions // *Carbon*. 2000. **38**: 1499.
14. Strelko V. V., Kartel N. T., Duhno I.N. Kuts V.S., Clarkson R.B., Odintsov B.M. Mechanism of reductive oxygen adsorption on active carbons with various surface chemistry // *Surf. Sci.* 2004. **548**: 281.
15. Burstein R., Frumkin A. N. Über das verhalten von entgaster aktivierter kohle gegen electrolyten // *Z. Phys. Chem.* 1929. **141A**: 219.
16. Ingram D.J.E. *Free radicals as studied by electron spin resonance*. (New York: DeAcademic Press, 1958). [in Russian]
17. Oliveira L.C.A., Silva C.N., Toshida M.I., Lago R.M. The effect of H<sub>2</sub> treatment on the activity of activated carbon for the oxidation of organic contaminants in water and the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> decomposition // *Carbon*. 2004. **42**: 2279.

18. Boehm H.P., Mair G., Storh T., De Rincon A.R., Terezski B. Carbon as a catalyst in oxidation reactions and hydrogen halide elimination reactions // *Fuel*. 1984. **63**: 1061.
19. Storh B., Boehm H.P. Enhancement of catalytic activity of activated carbon in oxidation reactions by thermal treatment with ammonia or hydrogen cyanide and observation of superoxide species as possible intermediate // *Carbon*. 1991. **29**: 707.
20. Atamny F., Blöcker J., Dübotzky A., Kurt H., Timpe O., Loose G., Mahdi W., Shlogl R. Surface chemistry of carbon: activation of molecular oxygen // *Mol. Phys.* 1992. **76**: 851.
21. Smith R., Nelson D., Miles, A.J., Watkins S.F. Carbon catalyzed decomposition of hydrogen peroxide // *Trans. Faraday Soc.* 1955. **62**:– 2553.
22. Puri R.B., Kaira K.C. Studies of catalytic decomposition of hydrogen peroxide // *Indian J. Chem.* 1991. **7**: 149.
23. Khalil L.B., Girgis B.S., Tawfic T.A.M. Decomposition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on activated carbon obtained from olive stones // *J. Chem. Technol. Biotech.* 2001. **76**: 1132.
24. Becke A.D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior // *Phys. Rev. A*. 1988. **38**: 3098.
25. Schmidt M. V., Balbridge K. K., Boatz J. A. et al. General atomic and molecular electronic-structure system: a review // *J Comput. Chem.* 1993. **14**: 1347.
26. *Lange's Handbook of Chemistry*. Ed. J. A. Dean. Fifteenth Edition. New York et al.: (McGraw-Hill, 1978)/
27. Chen N., Yang R. Ab initio molecular orbital calculation on graphite: Selection of molecular system and model chemistry // *Carbon*. 1998. V. **36**: 1061.
28. Fuente E., Menendez J.A., Diez M.A., Suarez D., Montes-Moran M.A. Infrared of carbon materials: A quantum chemical study of model compounds // *J. Phys. Chem. B*. 2003. **107**: 6350.
29. Jiang D., Sumpter B.G., Dai S. First principles study of magnetism in nanographenes // *J. Chem. Phys.* 2007. **127**: 124703.
30. Gao X., Zhou Z., Zhao Y., Nagase S., Zhang S.B., Chen Z. Comparative study of carbon and BN nanographenes: Ground electronic states and energy gap engineering // *J. Phys. Chem. C*. 2008. **112**: 12677.
31. Mishra P.C., Yadav A. Polycyclic aromatic hydrocarbons as finite size models of graphene and graphene nanoribbons: Enhanced electron density edge effect // *Chem. Phys.* 2012. **402**: 56.
32. Gauden P.A., Wośniewski M. CO<sub>2</sub> sorption on substitutional carbon materials: Computational chemistry studies // *Appl. Surf. Sci.* 2007. **253**: 5726.
33. Strelko V.V., Stavitskaya S.S., Gorlov Yu.I. Proton catalysis with active carbons and partially pyrolyzed carbonaceous materials // *Chin. J. Catal.* 2014. **35**: 815.
34. Kittel C. *Introduction to solid state physics*. (New York: John Wiley, 1986).
35. Velo-Gala I., López-Peñalver J.J., Sánchez-Polo M., Rivera-Utrilla J. Activated carbon as photocatalyst of reactions in aqueous phase // *Appl. Catal. B*. 2013. **142-143**: 694.
36. Allen M.J., Tung V.C., Kaner R.B. Honeycomb carbon: A review of graphene // *Chem. Rev.* 2010. **110**: 132.
37. Clar E. *Polycyclic hydrocarbons. Vol. 1*. (London: Academic Press, 1999).
38. Dötz F., Brand J.D., Ito S., Gherghel L., Müllen K. Synthesis of large polycyclic aromatic hydrocarbons: Variation of size and periphery // *J. Am. Chem. Soc.* – 2000. – V. 122. – P. 7707-7717.
39. Wang X.-Y., Yao X., Müllen K. Polycyclic aromatic hydrocarbons in the graphene era // *Sci. China Chem.* 2019. **62**: 1099.
40. Jiang D., Sumpter B.G., Dai S. Unique chemical reactivity of graphene nanoribbon's zigzag edge // *J. Chem. Phys.* 2007. **126**: 134701.
41. Franklin R.E. Structure of graphitic carbons // *Acta Crystallorg.* 1951. **4**: 253.

42. Strelko VV Mechanism of influence of heteroatoms on chemistry of active carbons. // Selective sorption and catalysis on activated carbons and inorganic ion exchangers. (Kiev: Naukova Dumka, 2008).
43. Menendez J.A., Phillips J., Xia B., Radovic L.R. On the modification and characterization of chemical surface properties of activated carbon: In the search of carbons with stable basic properties // *Langmuir*. 1996. **12**: 4404.
44. Menendez J.A., Xia B., Phillips J., Radovic L.R. On the modification and characterization of chemical surface properties of activated carbon: Microcalorimetric, electrochemical, and thermal probes // *Langmuir*. 1997. **13**: 3414.
45. Zarifyanz Yu.A., Kiselev V.F., Lezhnev N.N., Nikitina O.V. Interaction of graphite fresh surface with different gases and vapours // *Carbon*. 1967. **5**: P. 1127.
46. Zhu Z., Liu Z., Liu S., Niu N. Adsorption and reduction of NO over activated coke at low temperature // *Fuel*. 2000. **79**: 651.
47. Banzal R.C., Donnet J.B., Stoeckli F. *Active carbon*. (New York: M. Dekker, 1982)/
48. Tomasi J., Mennucci B., Cammi R. Quantum mechanical continuum solvation models // *Chem. Rev.* 2005. **105**: 2999.
49. Korthikeyan S., Sekaran G. *In situ* generation of hydroxyl radical by nanoporous activated carbon derived from rice husk for environmental application: Kinetic and thermodynamic constants // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. **16**: 3924.

## INFLUENCE OF ELECTRONIC STATES OF NANOGRAPHS IN CARBON MICROCRYSTALLINES ON SURFACE CHEMISTRY OF ACTIVATED CHARCOAL VARIETIES

V.V. Strelko, Yu.I. Gorlov

*Institute of Sorption and Endoecology Problems of the National Academy of Sciences of Ukraine, street Generala Naumova, 13, Kyiv, 03164, Ukraine, E-mail: ispe @ ispe.kiev.ua*

In this paper, the nature of the chemical activity of pyrolyzed nanostructured carbon materials (PNCM), in particular active carbon (AC), in reactions of electron transfer considered from a single position, reflecting the priority role of paramagnetic centers and edge defunctionalized carbon atoms of carbon microcrystallites (CMC) due to pyrolysis of precursors. Clusters in the form of polycyclic aromatic hydrocarbons with open (OES) and closed (CES) electronic shells containing terminal hydrogen atoms (or their vacancies) and different terminal functional groups depending on specific model reactions of radical recombination, combination, replacement and elimination were used to model of nanographenes (NG) and CM. Quantum-chemical calculations of molecular models of NG and CMC and heat effects of model reactions were performed in frames of the density functional theory (DFT) using extended valence-split basis 6-31G(d) with full geometry optimization of concrete molecules, ions, radicals and NG models. The energies of boundary orbitals were calculated by means of the restricted Hartree-Fock method for objects with closed (RHF) and open (ROHF) electronic shells. The total energies of small negative ions ( $\text{HOO}^-$ ,  $\text{HO}^-$ ) and anion-radical  $\text{O}_2^{\cdot-}$ ) were given as the sum of calculated total energies of these compounds and their experimental electron affinities. The estimation of probability of considered chemical transformations was carried out on the base on

the well-known Bell-Evans-Polyani principle about the inverse correlation of the thermal effects of reactions and its activation energies.

It is shown that the energy gap  $\Delta E$  (energy difference of boundary orbitals levels) in simulated nanographens should depend on a number of factors: the periphery structure of models, its size and shape, the number and nature of various structural defects, electronic states of NG. When considering possible chemical transformations on the AC surface, rectangular models of NG were used, for which the simple classification by type and number of edge structural elements of the carbon lattice was proposed. Quantum chemical calculations of molecular models of NG and CNC and the energy of model reactions in frames of DTF showed that the chemisorption of free radicals ( $^3\text{O}_2$  and  $\text{N}^*\text{O}$ ), as recombination at free radical centers (FRC), should occur with significant heat effects. Such calculations give reason to believe that FRC play an important role in formation of the functional cover on the periphery of NG in CMC of studied materials.

On the base of of cluster models of active carbon with OES new ideas about possible reactions mechanisms of radical-anion  $\text{O}_2^{\cdot-}$  formation and decomposition of hydrogen peroxide on the surface of active carbon are offered. Explanation of increased activity of AC reduced by hydrogen in  $\text{H}_2\text{O}_2$  decomposition is given. It is shown that these PNCM models, as first of all AC, allow to adequately describe their semiconductor nature and acid-base properties of such materials.

**Keywords:** formed coal, pyrolyzed nanostructured carbon materials, quantum chemical calculations, electron density functional method, Bell – Evans – Polyana principle, free radical centers, acid-base characteristics