

ГЕТЕРОАТОМИ Si, P, S ЯК МОЖЛИВІ ФАКТОРИ ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ ПІРОЛІЗОВАНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ

В.В. Стрелко¹, Ю.І. Горлов¹, Е.М. Дем'яненко²

¹Інститут сорбції та проблем ендоекології Національної академії наук України,
вул. Генерала Наумова, 13, Київ, 03164, Україна

²Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України,
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, E-mail: Demianenko_en@ukr.net

Метою роботи було дослідити вплив гетероатомів на деформацію площин графенів, а також на утворення дефекту Стоуна-Уолеса. На сьогоднішній день актуальними є дослідження процесів, що відбуваються за участі нановуглецевих матеріалів. Зокрема при утворенні фулеренів, наноіонів та ряду інших наноформ вуглецю найважливішу роль у викривленні спочатку плоских графенових листів та формуванні фулереноподібних структур у вигляді замкнутих, каркасних, макромолекулярних утворень відіграють п'ятичленні вуглецеві цикли (пентагони) – дефекти гексагональної структури. Слід, проте, відзначити, що пентагони є далеко не єдиними чинниками спотворення плоскої структури графенових листів у шаруватих вуглецевих матеріалах. Аналогічну роль тією чи іншою мірою можуть відігравати деякі інші дефекти вуглецевої решітки (зокрема семичленні вуглецеві цикли і гетероатоми ряду неметалів з ковалентними радіусами, які перевищують радіус атома вуглецю). Згадані гетероатоми (насамперед Si, P, S) входять, як правило, до складу прекурсорів мінерального або рослинного походження і можуть вбудовуватися у вуглецеву решітку в процесі одержання вугілля. Оскільки викривлення плоскої вуглецевої сітки під впливом пентагонів та гептагонів протилежні за напрямом, при формуванні дефекту Стоуна-Уолеса має місце їх взаємна компенсація та збереження плоскої структури. Розрахунки проведені за допомогою квантово-хімічного моделювання допованих нанографенів кластерами різного розміру, складу та морфології, методом теорії функціонала густини (DFT) з обмінно-кореляційним функціоналом B3LYP, на основі розширеного валентно-розщепленого базису 6-31G(d) з повною оптимізацією геометрії кластерів в рамках програмного комплексу Firefly. Встановлено, що гетероатоми неметалів з ковалентними радіусами, що перевищують радіус атома C, які зазвичай присутні у складі прекурсорів мінерального або рослинного походження, що використовуються для отримання піролізованих вуглецевих матеріалів, можуть відігравати істотну роль в енергетиці утворення ряду наноформ вуглецю, активного вугілля та інших піролізованих наноструктурних вуглецевих матеріалів.

Ключові слова: активне вугілля, доповані гетероатоми, дефект Стоуна-Уолеса, метод теорії функціонала густини, кластерне наближення

Вступ

Розвинені Р. Франклінім [1] у середині минулого століття уявлення щодо будови вугілля, що графітизується і неграфітизується, у вигляді систем з упорядкованими і невпорядкованими графітними мікрокристалітами і понині використовуються в хімії піролізованих вуглецевих матеріалів. Зазвичай передбачається, що плоска структура

вуглецевих ґраток, типова для ряду поліциклічних ароматичних вуглеців, характерна не тільки у разі графіту, але і графітоподібних шаруватих шарів структур мікрокристалітів активного вугілля (АВ). Разом з тим, після відкриття фулеренів [1], вуглецевих нанотрубок [2], графену [3], нанооніонів та інших наноформ елементарного вуглецю [4] з'явилися певні сумніви в тому, що нанографовані у згаданих мікрокристалітах обов'язково плоскі та паралельні незалежно від складу прекурсорів та умов отримання АВ. Було встановлено, що графенові листи мають суттєву гнучкість, зокрема, повторюють морфологію поверхні неорганічних носіїв [5] і здатні у дуже жорстких умовах згортатися, утворюючи фулерени, нанотрубки та інші нанооб'єкти складної форми [6].

При утворенні фулеренів, нанооніонів та ряду інших наноформ вуглецю найважливішу роль у викривленні спочатку плоских графенових листів та формуванні фулереноподібних структур у вигляді замкнутих, каркасних, макромолекулярних утворень відіграють п'ятичленні вуглецеві цикли (пентагони) – дефекти гексагональної каталізаторів (лазерне [7] та електродугове [2] випаровування графіту). Разом про те встановлено, що фуллерен C_{60} може формуватися у комерційному вугіллі [8], а оніони – в деревному вугіллі [9], тобто. утворення цих наноформ можливе в набагато м'якших умовах. Це дає підстави вважати, що вуглецеві пентагони можуть формуватися і за відносно невисоких температур, наприклад, в умовах термоокислювальних перетворень прекурсорів вугілля. Слід, проте, відзначити, що пентагони є далеко ще не єдиними чинниками спотворення плоскої структури графенових листів у шаруватих вуглецевих матеріалах. Аналогічну роль тією чи іншою мірою можуть відігравати деякі інші дефекти вуглецевої решітки (зокрема семичленні вуглецеві цикли [10] і гетероатоми ряду неметалів (A_{NMe}) з ковалентними радіусами, що перевищують радіус атома вуглецю) [11]. Згадані гетероатоми (насамперед Si, P, S) входять, як правило, до складу прекурсорів мінерального або рослинного походження і можуть вбудовуватися у вуглецеву решітку в процесі одержання вугілля. Логічно припустити, що деякі гетероатоми, деформуєючи ґратку і володіючи вищою реакційною здатністю за рахунок меншої міцності зв'язків $A_{NMe}-C$ порівняно з $C-C$ та особливостей електронного розподілу в околиці гетероатома, здатні впливати на формування вуглецевих пентагонів. Один із варіантів утворення пентагональних циклів у гексагональній графітоподібній решітці можна пов'язати з дефектом Стоуна-Уолеса (S-W), що формується в результаті перегрупування чотирьох найближчих гексагонів у дві пари пентагон-гептагон [12]. Оскільки викривлення плоскої вуглецевої сітки під впливом пентагонів та гептагонів протилежні за напрямом [13], логічно припустити, що при формуванні дефекту Стоуна-Уолеса має місце їх взаємна компенсація та, по суті, збереження плоскої структури.

Тому метою даної роботи було дослідити вплив гетероатомів на деформацію графенів, а також на утворення дефекту Стоуна-Уолеса.

Об'єкти і методи дослідження

Розрахунки проведені за допомогою квантово-хімічного моделювання допованих нанографенів кластерами різного розміру, складу та морфології. Нами з цією метою використана теорія функціонала густини (DFT) з обмінно-кореляційним функціоналом B3LYP [14, 15]. Розрахунки проводились у рамках обмеженого методу Хартрі-Фока (ОХФ) на основі розширеного валентно-розщепленого базису 6-31G(d) з повною оптимізацією геометрії кластерів за допомогою програмного комплексу Firefly проф. А. Грановського (Москва, МДУ, версія 8.2) [16]. Нанографени моделювалися кластерами у вигляді різних поліароматичних вуглеводнів, що спочатку містять не менше 60 атомів вуглецю в гексагональній решітці з наступною заміною одного або декількох атомів відповідними гетероатомами.

Результати і обговорення

Як і слід очікувати, всі вихідні кластери C_nH_m ($C_{66}H_{20}$, $C_{68}H_{22}$, $C_{78}H_{24}$, $C_{90}H_{28}$, $C_{60}H_{22}$) мають плоску будову. У випадку кластера $C_{66}H_{20}$ з дефектом SW (рис. 1, а-б) оптимізація його геометрії, як і передбачалося, показала, що його структура залишається практично плоскою, а повна енергія (E_T) істотно вище, ніж E_T вихідного кластера ($\Delta E_T^{S-W} = E_T(C_{66}H_{20}^{S-W}) - E_T(C_{66}H_{20}) = 94,6$ ккал/моль). Можна також припустити, що джерелом формування вуглецевого пентагону в гексагональній решітці може бути проміжна форма з вакансією внутрішнього атома С кластерах C_nH_m). Релаксація геометрії кластера $C_{65}H_{20}$ (у синглетному стані) у процесі оптимізації призводить до неплоскої структури з пентагоном та гексагональним циклом з валентно ненасиченим атомом вуглецю (рис. 1, в). Очевидно, що безпосереднє видалення з решітки міцно пов'язаного внутрішнього атома С без зовнішніх екстремальних впливів, як і утворення дефекту S-W, малоімовірно. Можна, однак, вважати, що вбудовані в вуглецеву решітку гетероатоми, оксиди яких відрізняються високою стабільністю, в умовах термоокислювальної обробки, що застосовується при отриманні активного вугілля, мають значно більшу реакційну здатність порівняно з міцно пов'язаними внутрішніми атомами вуглецю.

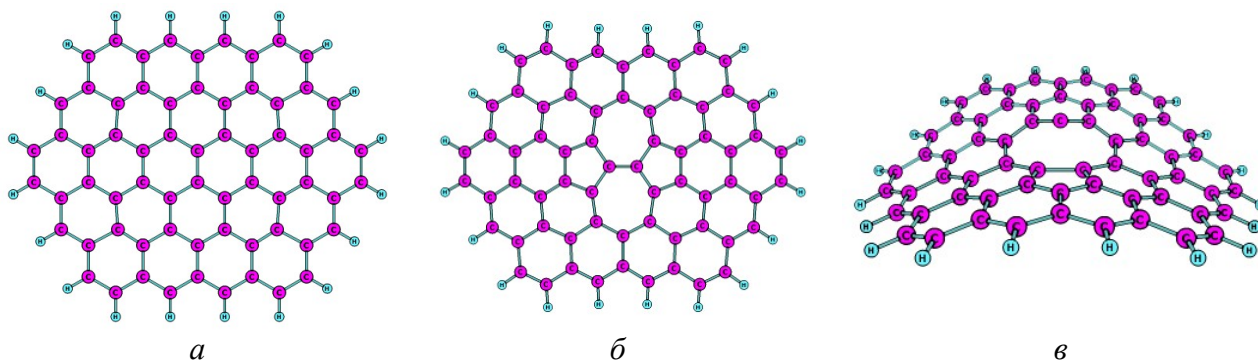


Рис. 1. Оптимізована структура кластерів $C_{66}H_{20}$ (а – вихідний; б – з дефектом S-W) і $C_{65}H_{20}$

Заміщення внутрішнього атома вуглецю у кластері $C_{66}H_{20}$ на гетероатоми кремнію, фосфору та сірки супроводжується помітним спотворенням його плоскої структури (рис. 2, а-в). Хоча ковалентні радіуси атомів Si, P, S (відповідно 0.117, 0.110, 0.104 нм) зменшуються з атомним номером цих елементів, одночасно зростають значення їхньої електронегативності за Полінгом (1.90, 2.19, 2.58) [11]. З цим можна пов'язати відносну близькість деформаційних потенцій згаданих гетероатомів, що впливає із порівняння структури $C_{65}XH_{20}$ ($X = Si, P, S$) на рис. 2, а-в.

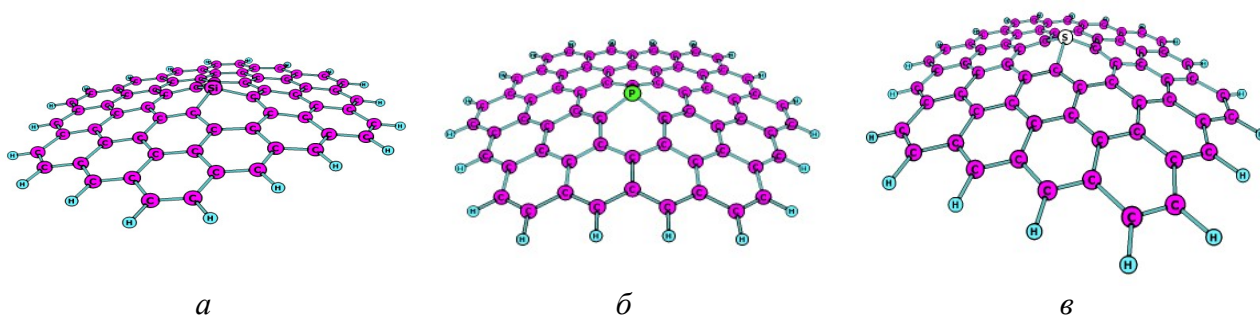


Рис. 2. Будова кластерів $C_{59}XH_{20}$ ($X = Si, a; P, б; S, в$) з гетероатомом в центрі моделей

Допування кластера $C_{66}H_{20}$ цими гетероатомами знижує енергетичні витрати $E_T^{S-W}(X)$ на утворення дефекту S-W. Зокрема, допування цього кластера гетероатомами Si та S

(рис. 3, *a, в*) $\Delta E_T^{S-W}(X) < \Delta E_T^{S-W}$ на 7,4% ($X=Si$) та 7,6% ($X=S$). Ще помітніше впливає підвищення концентрації допанту (рис. 3, *в-г*): $\Delta E_T^{S-W}(2Si) < \Delta E_T^{S-W}$ на 14,5%.

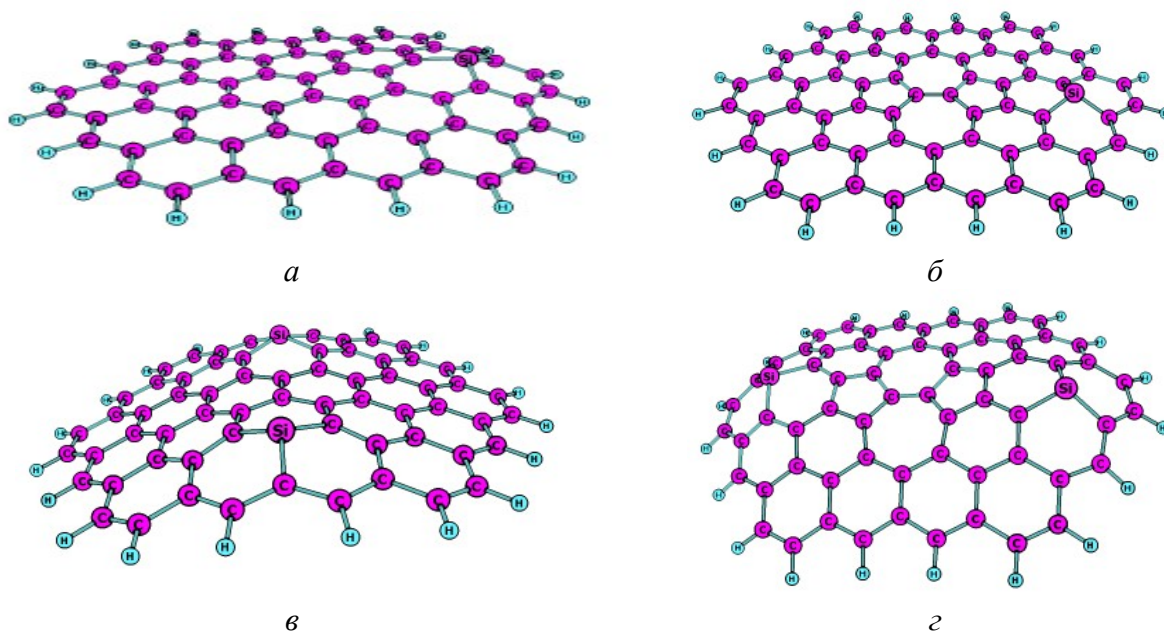


Рис. 3. Доповані кремнієм кластери $C_{65}SiH_{20}$ і $C_{64}Si_2H_{20}$ (вихідні – *a, в*; та з дефектом S-W – *б, г*)

Логічно припустити, що певне розташування згаданих гетероатомів у вуглецевих ґратках нанографену може ініціювати його специфічну деформацію. Зокрема, діагональна заміна трьох атомів вуглецю всередині кластера $C_{66}H_{20}$ на гетероатоми кремнію (рис. 4, *a-б*) призводить до поперечної деформації ґратки вздовж лінії, що з'єднує центри локалізації допанту. Можна вважати, що такі деформації можуть полегшувати формування вуглецевих нанотрубок.

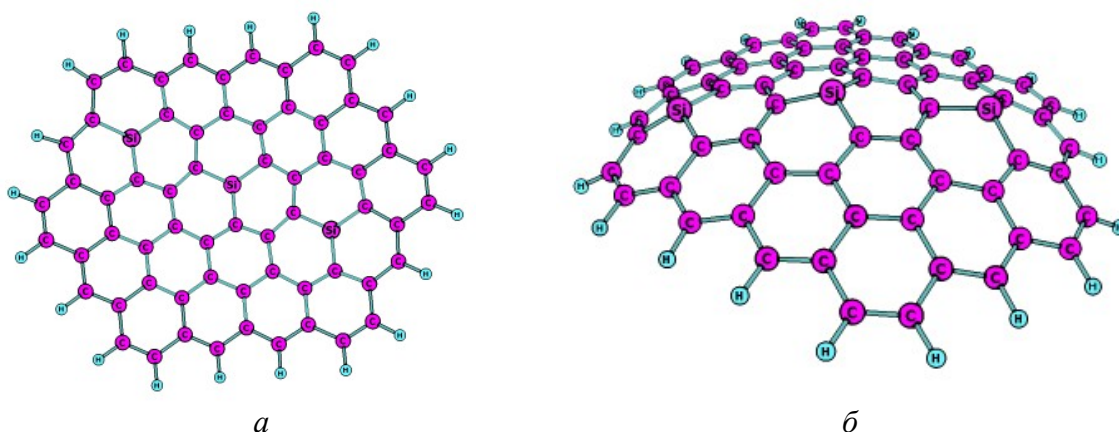
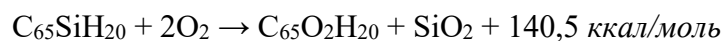


Рис. 4. Кластер $C_{63}Si_3H_{20}$ (*a* – плоска проекція; *б* – реальна структура)

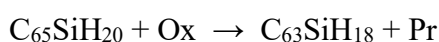
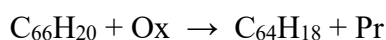
Як уже згадувалося вище, певні гетероатоми у вуглецевих ґратах можуть виявляти підвищену реакційну здатність в умовах термоокисної обробки вугілля, зокрема взаємодіяти з киснем. Логічно вважати, що взаємодія домішкового атома з молекулою O_2 протікає з утворенням відповідного оксиду, проміжним формуванням вакансії у вуглецевих ґратах та наступним приєднанням молекули O_2 за місцем вакансії. У разі кластера $C_{65}SiH_{20}$ (рис. 2, *a*) можна припустити, що приєднання кисню реалізується у вигляді неплоского продукту з ефірною та карбонільною групами (рис. 4, *в*). Тепловий

ефект (ΔH) реакцій обчислювали по різниці сум повних енергій молекул продуктів та вихідних реагентів. Реакція другої стадії з утворенням неплоского продукту двох точкового приєднання молекули кисню суттєво екзотермічна. Значний тепловий ефект сумарної реакції



дає підставу припускати реальність подібних окисних перетворень при отриманні активного вугілля. Заміна кремнію на сірку знижує тепловий ефект цієї реакції ($\Delta H=82,0$ ккал/моль), залишаючи його досить високим. Ці розрахунки показують очевидну перевагу первинного викривлення допованого нанографену за рахунок впровадження атома допantu порівняно з процесами безпосередньої генерації вуглецевих пентагонів.

Термоокислювальні перетворення в процесах активування вугілля можуть залучати і термінальні атоми та групи в графітоподібних нанографенах мікрокристалітів. На прикладі моделі нанографена у вигляді кластера $C_{66}H_{20}$ можна припустити, що окисник при підвищеній температурі може відривати не тільки атоми водню, але і оголені атоми вуглецю на периферії кластера. Один з можливих варіантів подібного впливу з подальшою релаксацією структури продукту, що отримується, ілюструє рис. 5, а. Утворення двох пентагонів на зовнішній межі кластера призводить до значного викривлення його структури. У випадку аналогічної моделі, допованої атомом кремнію, зміни структури ще помітніші (рис. 5, б). Можна оцінити вплив гетероатома на енергетику таких окисних перетворень на основі таких міркувань. Різниця теплових ефектів модельних реакцій:



з урахуванням присутності в рівняннях реакцій тих самих молекул окислювача (O_x) і продуктів його відновлення (Pr) можна обчислити без їх конкретизації, знаючи повні енергії оптимізованих структур відповідних кластерів. Елементарні обчислення показують, що формування двох пентагонів у кластерах на рис. 5 енергетично вигідніше (на 22,2 ккал/моль) у разі допованої моделі.

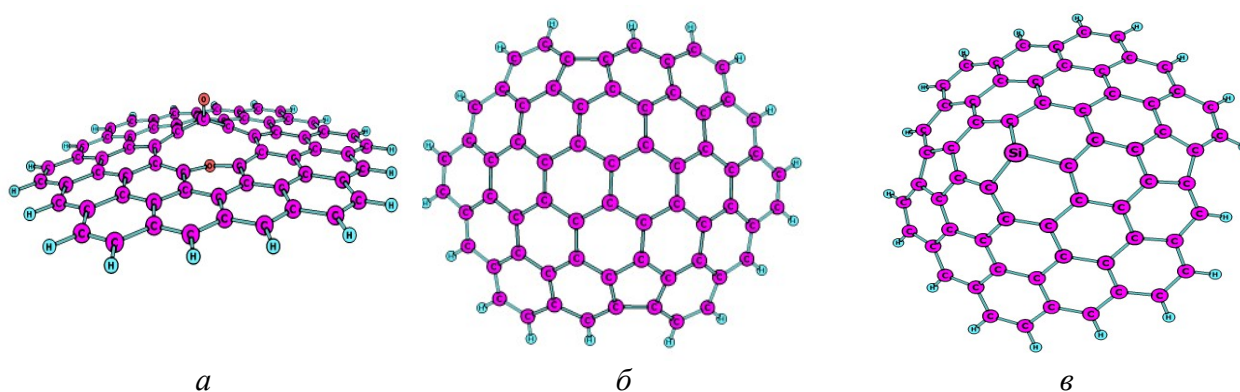


Рис. 5. Кластери $C_{65}O_2H_{20}$ (а) і $C_{64}H_{18}$, $C_{63}SiH_{18}$ з двома пентагонами (б-в)

Вище були розглянуті приклади впливу гетероатомів Si, P, S на просторову будову кластера $C_{66}H_{20}$ з однотипною крайовою периферією вуглецевих решіток типу *zigzag*. Цей овалоподібний симетричний кластер був обраний як первинна модель для вивчення особливостей деформації структури нанографенів під впливом гетероатомів неметалів з більшим ковалентним радіусом, ніж у вуглецю, з міркувань хорошої збіжності обчислювального процесу (процедур самоузгодження та оптимізації геометрії).

Очевидний інтерес представляє аналіз залежності згаданого впливу цих гетероатомів на будову кластерів з іншою крайовою периферією та іншими лінійними параметрами. На рис. 6 показаний порівняно близький формою і складом до $C_{66}H_{20}$ кластер $C_{68}H_{22}$, в якому периферію вуглецевої сітки формують граничні структури двох типів - *зигзаг* і *крісло*. Як і у випадку попередньої моделі, кластери $C_{68}H_{22}$ та $C_{68}H_{22}$ S-W мають плоску будову. Слід зазначити, що в даному випадку значення $\Delta E_T^{S-W} = 89,9$ ккал/моль відчутно нижче, ніж у кластера $C_{66}H_{20}$. При цьому утворення дефекту Стоуна-Уолеса у допованій кремнієм моделі $C_{67}SiH_{22}$ значно вигідніше (на 14,7%) порівняно з $C_{68}H_{22}$, що суттєво перевищує аналогічний ефект (3,6%) при переході від $C_{66}H_{20}$ до $C_{65}SiH_{20}$.

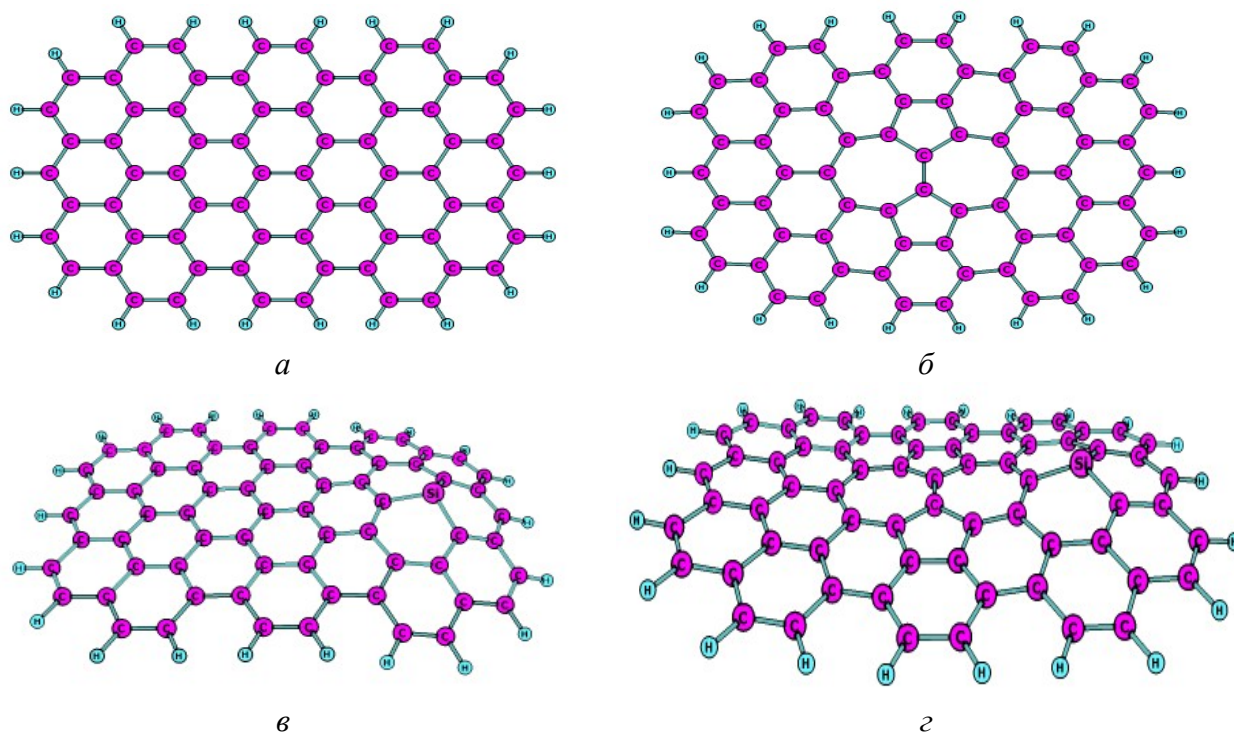


Рис. 6. Кластери $C_{68}H_{22}$ і $C_{67}SiH_{22}$ (вихідні – *а, в*; з дефектом S-W – *б, г*)

Як впливає з огляду [17], щодо просторової еволюції структури графенів при утворенні фулеренів, нанотрубок та інших наноформ елементарного вуглецю доцільно використовувати прямокутні кластери з крайовою периферією зигзаг по одній парі протилежних країв і крісло – по іншій. У класифікації таких кластерів зручно виходити з лінійних параметрів їх зовнішніх меж: тип кластера визначається довжиною меж (L) як *зигзаг-крісло* (zigzag-armchair, для стислості Z-A) при $L_Z \geq L_A$ або *крісло-зигзаг* (A-Z) при $L_A > L_Z$.

Як приклад Z-A моделі прямокутного нанографену можна використовувати кластер $C_{78}H_{24}$ (рис. 7, *а*). Витрати енергії ΔE_T^{S-W} на перехід вихідного кластера $C_{78}H_{24}$ у структуру з дефектом Стоуна-Уолеса (рис. 7, *б*) становлять 86,6 ккал/моль, що нижче, ніж у кластерах $C_{66}H_{20}$ і $C_{68}H_{22}$. У разі допованого кремнієм кластера $C_{77}SiH_{24}$ (рис. 7, *в-г*) значення $\Delta E_T(Si)^{S-W}$ менше ΔE_T^{S-W} вихідної моделі на 14,7 %.

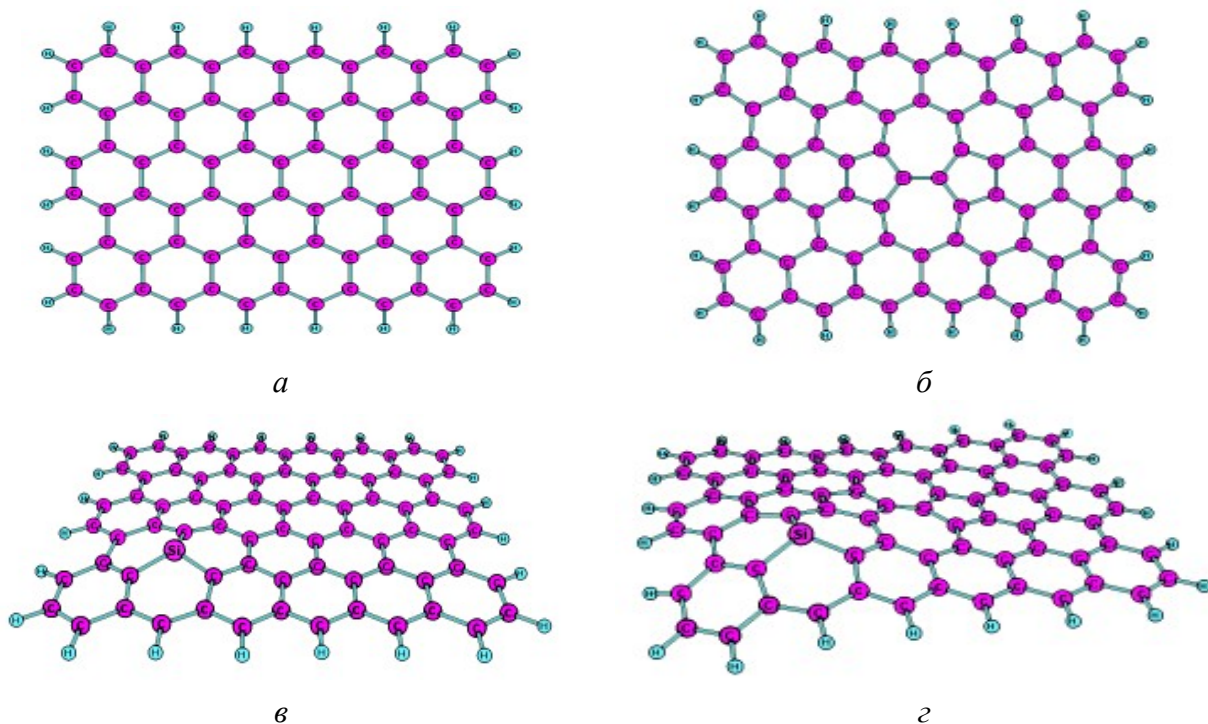


Рис. 7. Кластери $C_{78}H_{24}$ і $C_{77}SiH_{24}$ (вихідні – *a, в*; з дефектом S-W – *б, г*)

Тепер розглянемо структуру прямокутних А-Z кластерів $C_{90}H_{28}$, $C_{89}SiH_{28}$, представлених на рис. 8 *a-в*, а також моделей з дефектом Стоуна-Уолеса (рис. 9 *a-в*). Повна енергія допованих кластерів $C_{n-1}A_nM_nH_m$ залежить, природно, від локалізації гетероатома у вуглецевих ґратах. У разі кластерів $C_{89}SiH_{28}$ (рис. 8, *б-в*) локалізація атома Si поблизу межі решітки енергетично вигідніша (на 5,3 ккал/моль), ніж ближче до центру.

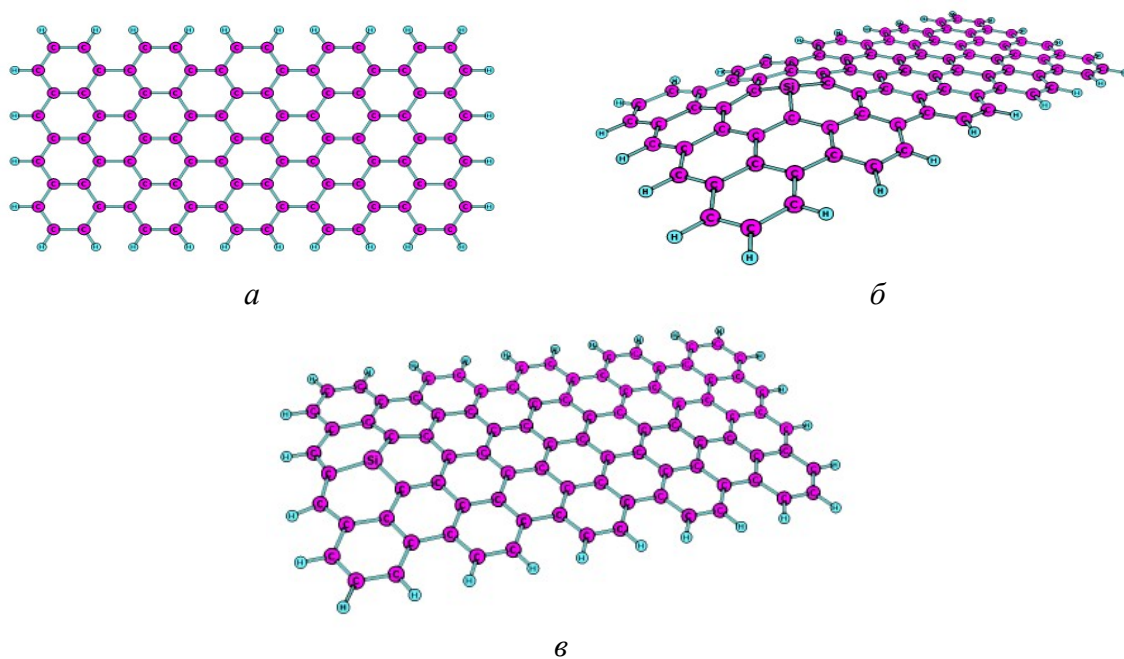


Рис. 8. Прямокутні кластери с межами Z-A $C_{90}H_{28}$ (*a*) і $C_{89}SiH_{28}$ (*б-в*) з різною локалізацією гетероатома Si

Це цілком очікуваний результат, пов'язаний із меншим опором решітки впровадженню гетероатома при зменшенні числа сусідніх з ним гексагонів біля її кордону. Енергія ΔE_T^{S-W} переходу вихідної прямокутної A-Z моделі нанографована у вигляді кластера $C_{90}H_{28}$ модифіковану форму з S-W дефектом (рис. 9, а) становить 100,4 ккал/моль, тобто. вище, ніж у попередніх кластерів. У разі кластерів $C_{89}SiH_{28}$ (рис. 9, б) значення $\Delta E_T(Si)^{S-W}$ аналогічного переходу дорівнює 84,8 ккал/моль, що на 15,5 % нижче в порівнянні з переходом для вихідного кластера $C_{90}H_{28}$. Слід, проте, відзначити, що у разі локалізації атома кремнію поблизу межі вуглецевої решітки (рис. 9, в), а не до S-W дефекту, ефект зниження енергії ΔE_T^{S-W} перетворення вихідного кластера $C_{90}H_{28}$ доповнений $C_{89}SiH_{28}$ зникає.

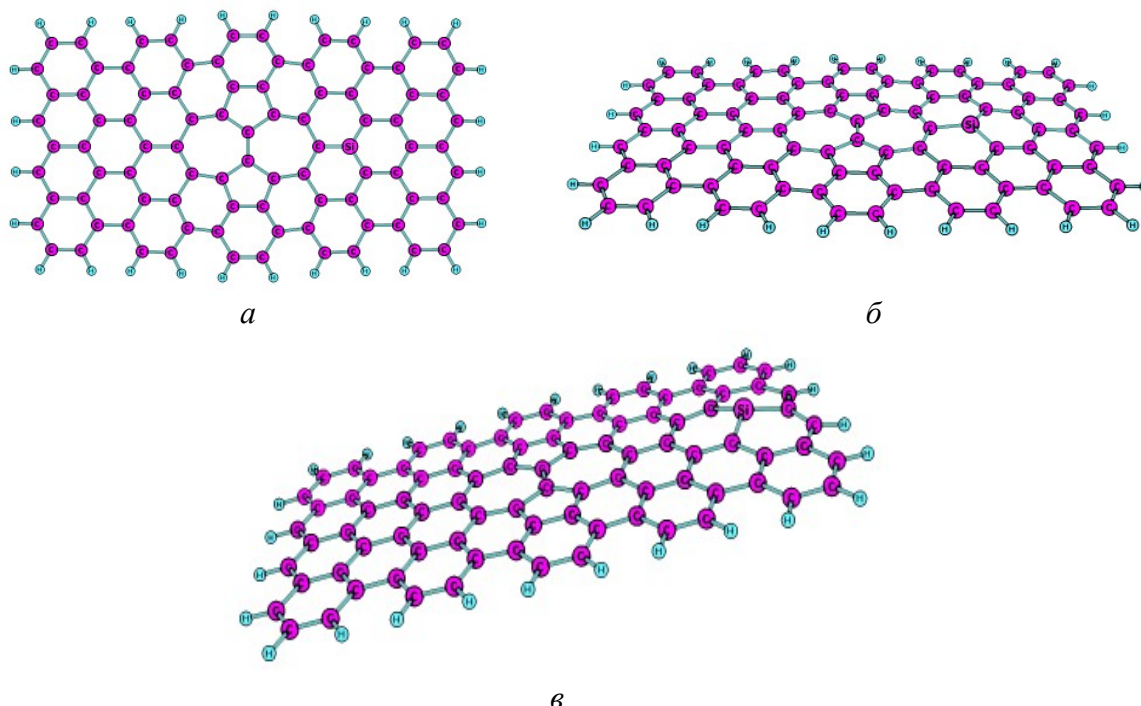
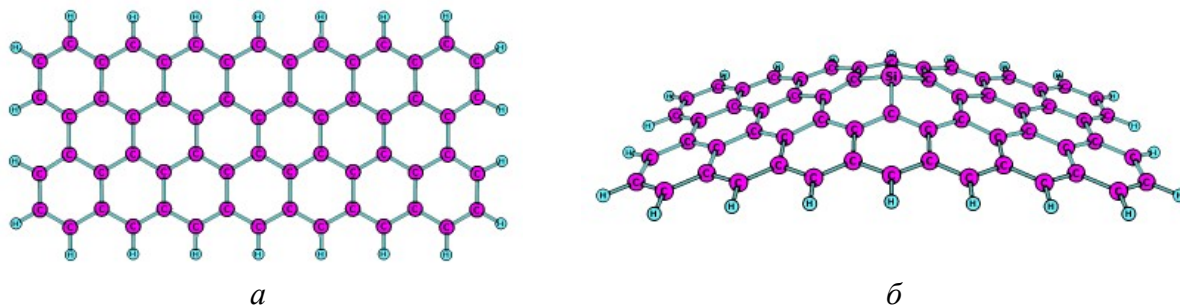


Рис. 9. Прямокутні кластери з дефектом S-W: $C_{90}H_{28}$ (а) і $C_{89}SiH_{28}$ (б-в) с різною локалізацією гетероатома Si

На закінчення розглянемо структурні зміни при допування гетероатомами Si, P, S вузької вуглецевої нанострічки з межами Z-A, що моделюється кластером $C_{60}H_{22}$ (рис. 10). Як і слід було очікувати, ці гетероатоми, локалізовані у центрі вихідного кластера, викликають значну деформацію його структури. Структурні наслідки допування моделі нанострічки цими гетероатомами, як і у випадку кластера $C_{66}H_{20}$, візуально мало відрізняються при суттєвих відмінностях їх ковалентних радіусів та електронегативностей.



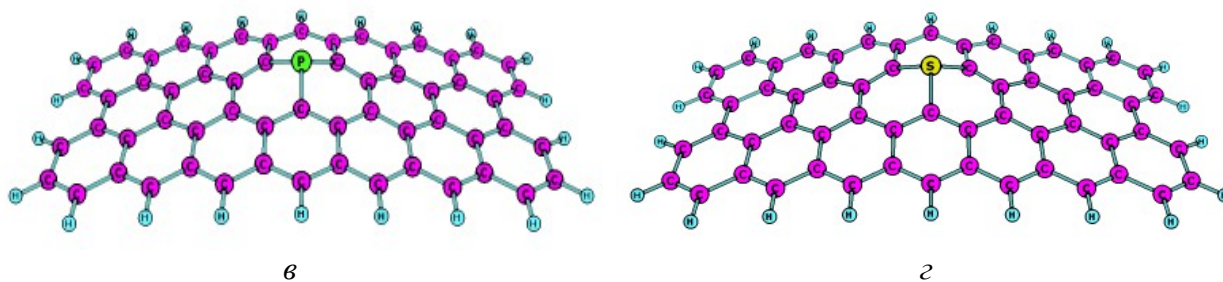


Рис. 10. Кластерные модели узкой Z-A наноленты: $C_{60}H_{22}$ (а), $C_{59}SiH_{22}$ (б), $C_{59}PH_{22}$ (в), $C_{59}SiH_{22}$ (г)

Висновки

Таким чином, наведені вище дані дають підставу вважати, що гетероатоми неметалів з ковалентними радіусами, що перевищують радіус атома С, які зазвичай присутні у складі прекурсорів мінерального або рослинного походження, що використовуються для отримання піролізованих вуглецевих матеріалів, можуть відігравати істотну роль в енергетиці утворення ряду наноформ вуглецю, активного вугілля та інших піролізованих наноструктурних вуглецевих матеріалів.

References

1. Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley R.E. C_{60} : Buckminsterfullerene. *Nature*, 1985, **318**, p. 162-163.
2. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 1991, **354**, p. 56-58.
3. 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, **306**, p. 666-669.
4. Delgado J.L., Herranz M.A., Martin N. The nano-forms of carbon // *J. Mater. Chem.* 2008, **18**, p. 1417-1426.
5. Stöberl U., Wurstbauer U., Wegscheider W., Weiss D., Eroms J. Morphology and flexibility of graphene and few-layer graphene on various substrates. *Appl. Phys. Lett.* 2008, **93**, p. 051906 (1-6).
6. Sharon Maheshwar, Sharon Madhuri. Carbon nanomaterials: application in physic.-chemical systems and biosystems. *Defence Sci. J.* 2008, **58**, N4, p. 460-485.
7. Maser W.K., Muñoz E., Benito A.M., Martinez M.T., de la Fuente G.F., Maniette Y., Anglaret E., Sauvajol A.-L. Production of high-density single-walled nanotube material by simple laser-ablation method. *Chem. Phys. Lett.* 1998, **292**, N4-6, p. 587-593.
8. Shibuya M., Kato M., Ozawa M., Fang P.H., Osawa E. Detection of buckminsterfullerene in usual soots and commercial charcoals. *Fullerenes, nanotubes and carbon nanostructures*. 1999, **7**, p. 181-193.
9. Hata T., Imamura Y., Kobayashi E., Yamane T., Kikuchi K. Onion-like graphitic particles observed in wood charcoal. *J. Wood Sci.* 2000, **46**, N1, p. 89-92.
10. Zheng J., Ekström T.C., Gordeev S.K., Jacob M. Carbon with onion-like structure obtained by chlorinating titanium carbide. *J. Mater. Chem.* 2006, **10**, p. 1039-1041.
11. Lange's Handbook of Chemistry. Fifteenth ed., McGraw-Hill Inc., New York et al (1999) 1561 p.
12. Becke A.D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A.* 1988, **38**, N6, p. 3098-3100.
13. Lee C., Yang W., Parr R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B.* 1988. **37**(2): 785.

14. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S.J., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. General atomic and molecular electronic structure system. *J. Comput. Chem.* 1993. **14**(11): 1347.
15. Stone A.J., Wales D.J. Theoretical studies of icosahedral C₆₀ and some related species. *Chem. Phys. Lett.* 1986, **128**, N5-6, p. 501-503.
16. Harris P.J.F. New perspectives on the structure of graphitic carbons. *Critical reviews in solid state and materials sciences.* 2005, **30**, p. 235-253.
17. Allen M.J., Tung V.C., Kaner R.B. Honeycomb carbon: A review of graphene. *Chem. Rev.* 2010, **110**, p. 132-145.

HYTEROATOMS SI, P, S AS POSSIBLE FACTORS FOR THE FORMATION OF THE STRUCTURE OF PYROLYZED CARBON MATERIALS

V.V. Strelko¹, Yu.I. Gorlov¹, E.M. Demianenko²

¹*Institute for Sorption and Problems of Endoecology, NAS of Ukraine
13 General Naumov str., Kiev 03164, Ukraine*

²*Chuiko Institute of Surface Chemistry, NAS of Ukraine,
17 General Naumov Str., Kyiv 03164, Ukraine, E-mail: Demianenko@ukr.net*

The aim of the study was to investigate the effect of heteroatoms on the deformation of graphene, as well as on the formation of the Stone-Wallace defect. To date, research on processes involving nanocarbon materials is relevant. In particular, in the formation of fullerenes, nanoions and a number of other carbon nanoforms, the five-membered carbon cycles (pentagons) of the hepatogenesis (pentagon) play the most important role in the curvature of initially flat graphene sheets and the formation of fullerene-like structures in the form of closed, skeletal, macromolecular formations. It should be noted, however, that the Pentagon is not the only factor in distorting the flat structure of graphene sheets in layered carbon materials. Some other defects of the carbon lattice (in particular, seven-membered carbon cycles and heteroatoms of a number of nonmetals with covalent radii exceeding the radius of the carbon atom) may play a similar role to one degree or another. These heteroatoms (primarily Si, P, S) are usually part of the precursors of mineral or vegetable origin and can be embedded in the carbon lattice in the process of coal production. Stone-Wallace there is their mutual compensation and preservation of a flat structure. The calculations were performed using quantum chemical modeling of doped nanographs in clusters of different size, composition and morphology, using the theory of density functional (DFT) with exchange-correlation functional B3LYP, based on the extended valence-split basis 6-31G (d) with full optimism clusters using the Firefly software package. It has been found that heteroatoms of non-metals with covalent radii exceeding the radius of the C atom, which are usually present in the precursors of mineral or vegetable origin used to produce pyrolyzed carbon materials, can play a significant role in energy. a number of nanoforms of carbon, activated carbon and other pyrolyzed nanostructured carbon materials.

Keywords: *activated carbon, doped heteroatoms, Stone-Wales defect, density functional theory method, cluster approach*