

КЛАСТЕРНЫЕ МОДЕЛИ ПОВЕРХНОСТИ ОКИСЛЕННОГО УГЛЯ И ИХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

В.С. Куць¹, С.А. Копыл², Ю.А. Тарасенко¹

¹Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова 17, 03164 Киев-164, kutsvs08@rambler.ru

²Институт сорбции и проблем эндоэкологии Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова 13, 03164 Киев-164, skopyl@rambler.ru

Рассмотрено влияние степени окисленности углей СКН_о на механизмы реакции бестокового формирования стационарного потенциала ($E_{СТ}$) и восстановления ионов Me^{n+} металлов подгруппы меди (Cu, Ag, Au). На основании анализа литературных и собственных экспериментальных данных, а также исследования электронного строения модельных кластеров окисленных углей СКН_о полуэмпирическими методами квантовой химии (АМ1 и РМ3) показано, что процессы формирования $E_{СТ}$ и восстановления Me^{n+} определяются при малых степенях окисленности угля их электронодонорными (работой выхода электрона с угольной матрицы, потенциалом ионизации, положением уровня Ферми) свойствами и являются орбитально-контролируемыми, тогда как при больших степенях окисленности угля – физико-химическими свойствами поверхностных функциональных кислородсодержащих групп и являются зарядово-контролируемыми.

Введение

Активные угли (АУ) – полидисперсные углеродные материалы с сильно развитой поверхностью, микропористой структурой, большой сорбционной емкостью и поверхностной реакционной способностью. АУ традиционно используются в научных исследованиях и промышленности для выделения, концентрирования, разделения и глубокой очистки веществ, а также как катализаторы и их носители, в качестве материалов для получения суперконденсаторов, электродных масс топливных элементов химических источников тока, препаратов медицинского назначения, средств индивидуальной защиты организма (энтеро- и гемосорбенты), охраны окружающей среды [1 – 13]. АУ также широко применяются в восстановительной и окислительной сорбции, где решающую роль играет их способность к электрохимическому восстановлению кислорода, растворенного в электролите и сорбированного на поверхности. Они являются не только классическими сорбентами для поглощения органических веществ из водных растворов и газовой фазы (молекулярная сорбция), но и катионитом, способным (после окисления поверхности) селективно поглощать из растворов катионы тяжелых металлов.

Физическая и химическая неоднородность поверхности АУ обусловлена наличием структурных дефектов их графеновых плоскостей – разного размера графитоподобных микрокристаллитов и пор, а также присутствием в углеродной матрице либо в функциональных поверхностных группах гетероатомов (В, N, О, S, Р) [1, 3, 5, 7, 12, 14 – 20]. В упомянутых работах показано, что внедрение в углеродные материалы этих гетероатомов не только существенно влияет на структурные и сорбционные характеристики АУ, но и позволяет направленно изменять их донорно-акцепторные (окислительно-восстановительные), каталитические и электрохимические свойства.

Отдельного внимания заслуживают кислородсодержащие АУ, поскольку такие угли, в зависимости от способа получения, могут содержать от 1 до 20 % кислорода, что также приводит к существенному изменению их физико-химических, электрохимических, адсорбционных и каталитических свойств [1, 2, 6, 12, 13, 19 – 25].

Вместе с тем, несмотря на многочисленные публикации, механизм влияния разных форм кислорода на физико-химические свойства, а также механизм и природа сорбционной селективности АУ по отношению к электроположительным металлам до конца не выяснен, а полученные результаты зачастую противоречивы. Так, остается мало изученной роль хемосорбированного кислорода при получении кислотного угля, механизм влияния окисления на каталитические свойства угля и его электрохимические характеристики, в частности, на формирование электрохимического потенциала. До сих пор нет однозначных данных о механизме сорбции ионов электроположительных металлов (Cu, Ag, Au) на этих сорбентах. Другими словами, если для основного угля электрохимический механизм восстановительной сорбции Ag и Au надежно установлен, то для окисленного угля этот вопрос остается открытым. Для всех этих процессов характерной особенностью есть, прежде всего, реакция переноса электрона с матрицы АУ на окислитель, т. е. такие процессы должны определяться работой выхода электрона с углеродной матрицы (восстановительной или электронодонорной способностью, положением уровня Ферми, потенциалом ионизации). В этой связи наибольший интерес представляются исследования, направленные на выявление взаимосвязи между электронным строением и физико-химическими характеристиками АУ и угольных материалов с внедренными в угольную матрицу гетероатомами В, N и О.

Выбор кластеров, моделирующих кислородсодержащие углеродные материалы

Активные угли по своей структуре принадлежат к группе графитоподобных материалов с дефектами структуры и содержат разного размера графитоподобные микрокристаллиты [5, 28 – 30] с 2 – 4 графеновыми плоскостями с очень слабым межслойным взаимодействием, нарушенной ориентацией и неодинаковым (в пределах 3,44 – 3,65 Å) расстоянием между ними (в графите межплоскостное расстояние равно 3,35 Å). Кроме графитоподобных микрокристаллитов, АУ содержат также 30 – 60 % аморфного “неорганизованного” углерода. Такие структуры принято называть турбостратными [29 – 31].

В ряде работ [9, 19, 23 – 35] отмечается, что состояние атомов углерода в микрокристаллитах определяется пористостью и плотностью углеродного материала – увеличение пористости (уменьшение плотности) приводит к возрастанию количества π -конъюгированных графеновых плоскостей с sp^2 -гибридизованными атомами углерода, тогда как увеличение плотности (уменьшение пористости) – к росту алмазоподобной структуры с sp^3 -гибридизованными атомами углерода. Проведенные исследования углеродных материалов, полученных термической обработкой органических или полимерных молекул при температуре 800-1000 °С методами РФЭС [36 – 39], ИК-спектроскопии [37, 40, 41], твердотельной ЯМР ^{13}C спектроскопии [35, 42, 43], масс-спектрометрии и газо-жидкостной хроматографии [41, 43] показали, что в таких материалах 70 – 90 % атомов углерода находится в sp^2 -гибридизованном состоянии. Такие углеродные микрокристаллиты состоят из графеновых плоскостей, которые содержат от 10 до 30 ароматических колец. Поскольку селективное получение АУ со строго заданными структурами и функциональными поверхностными группами затруднено, то целесообразно проведение квантово-химического исследования структуры и свойств углеродных кластеров, которые моделируют такие углеродные материалы. Это позволит провести сравнительную оценку структурных, окислительно-

восстановительных и электрохимических характеристик АУ с электронным строением соответствующих модельных кластеров.

Основным при определении электронного строения углеродных кластеров квантово-химическими методами является использование моделей адекватно передающих экспериментально полученные структурные, окислительно-восстановительные (электронодонорные и электроноакцепторные), электрохимические и каталитические свойства исследуемых угольных материалов. Так, в работе [44] для кластеров C_6 , C_{24} , C_{42} и C_{48} (рис. 1) было установлено, что энергии их высших занятых молекулярных орбиталей (ВЗМО) (метод HF/6-31G(d)//B3LYP/6-31G(d)), которые характеризуют вертикальные потенциалы ионизации (ПИ) [45], и экспериментальные значения ПИ [46] совпадают с точностью $\pm 0,2$ эВ. Кроме того, в [47] показано, что для кластеров $C_6 - C_{150}$ между энергиями ВЗМО ($E_{ВЗМО}$), рассчитанными методами 6-31G(d) и AM1, наблюдается линейная зависимость

$$E_{ВЗМО}(6-31G(d)) = 1,412 E_{ВЗМО}(AM1) - (4,547 \pm 0,027); \quad r = (0,996 \pm 0,003); \quad n = 9 \quad (1)$$

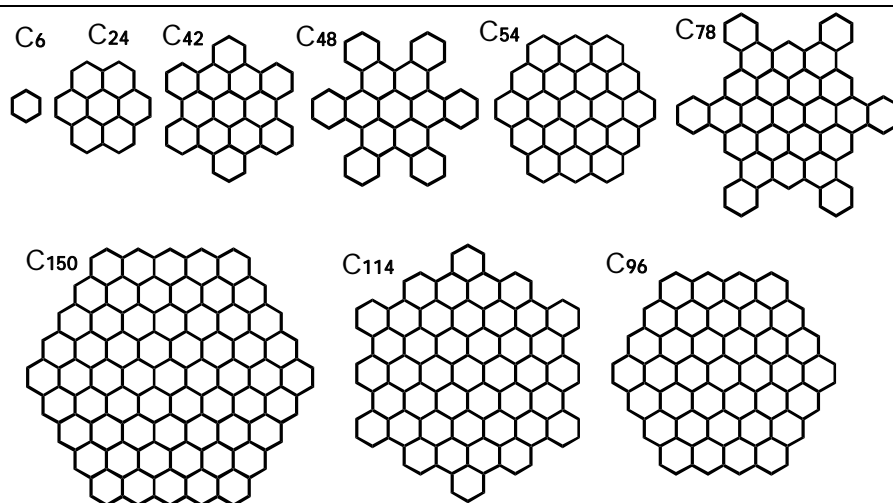


Рис. 1. Структура графитоподобных кластеров C_n .

Полученные результаты дают все основания полагать, что пиролизованные углеродные материалы допустимо моделировать графитоподобными кластерами C_n и использовать для этого полуэмпирические квантовохимические методы. Необходимо отметить, что кислородсодержащие углеродные материалы методами квантовой химии практически не рассматривались. Лишь в работах [24, 47 – 50] показано, что природа, количество и положение атомов кислорода в модельных кислородсодержащих кластерах определяет значения $E_{ВЗМО}$ и $E_{НВМО}$ (НВМО – низшая вакантная молекулярная орбиталь), т.е. влияет на их донорно-акцепторные и электрохимические свойства, что подтверждается экспериментально [1, 5, 8, 12, 13, 17, 23, 26, 37, 39]. Реальные углеродные материалы, не подвергавшиеся дополнительному окислению, обычно содержат от 4 до 6 % кислорода, химически связанного с угольной матрицей в форме группировок $C=O$ и $>O$ или функциональных поверхностных групп $-OH$, $-COOH$ и $-CHO$ [3, 5, 36]. В работах [24, 47 – 50] было установлено, что внедрение в угольную матрицу функциональных групп $-OH$, $-COOH$ или $-CHO$ приводит к монотонному изменению значений $E_{ВЗМО}$ и $E_{НВМО}$, отвечающих за электронодонорные и электроноакцепторные свойства кластера. Как и следовало ожидать, внедрение в угольную матрицу электронодонорных групп ($-OH$) монотонно сдвигает $E_{НВМО}$ в сторону положительных значений, в то время как внедрение электроноакцепторных групп ($-COOH$, $-CHO$), – в сторону отрицательных значений энергий, т.е. приводит, соответственно, к увеличению или подав-

лению восстановительных свойств угольных материалов. Для энергий НВМО наблюдается обратная зависимость.

При замещении в углеродной матрице кластера C_{96} (конъюгированная π -система) периферийных атомов углерода на карбонильные группы $C=O$ (O-содержащие кластеры $C_{96}O_n$) или «фураноподобные» (O-содержащие кластеры $C_{96-n}O_n$) атомы кислорода зависимость $E_{ВЗМО}$ от количества кислородсодержащих групп проходит через максимум в области от 3 до 6 ат. % кислорода [24, 47 – 50]. Проведенные расчеты величин $E_{ВЗМО}$ в кластерах $C_{54-n}O_n$ ($n=2, 4, 6, 8$) методом HF/6-31G** подтвердили наблюдаемую закономерность. Необходимо подчеркнуть, что аналогичные зависимости получены также для кластеров $C_{96-n}X_n$, в которых $X=B, N, P$ [51, 52]. Следовательно, максимумы функций $E_{ВЗМО}$ от $[X]$ ($[X]$ – концентрация гетероатомов B, N, O, P в π -сопряженной системе кластеров) наблюдаются независимо от того, меньше (атом B) или больше (атомы N, O, P) электронов поставляют гетероатомы в π -сопряженную систему угольных материалов. Первое экспериментальное подтверждение полученных зависимостей приведено в работах [47, 53, 54] при исследовании влияния концентрации атомов кислорода в O-содержащем косточковом активном угле (КАУ) на силу токов восстановления O_2 и концентрации атомов азота в N-содержащем КАУ на каталитическую активность реакции разложения пероксида водорода.

В качестве объектов квантово-химического исследования N-, O-содержащих угольных материалов был выбран синтетический активный уголь сферической грануляции типа СКН₀, полученный карбонизацией винилпиридиновой смолы с последующим активированием водяным паром [55]. Для количественной оценки степени окисленности СКН₀ использовали статистическую обменную емкость (СОЕ) по щелочи, которая характеризует количество поверхностных кислородсодержащих групп [56]. Исходные образцы угля СКН имели следующие характеристики: удельная поверхность S (БЭТ) ~ 1430 м²/г, сорбционный объем пор $V_s = 0,63$ см³/г и размеры гранул 0,2 – 0,5 мм. В окисленных СКН₀ эти характеристики изменялись незначительно. Данные элементного анализа угля СКН₀ показывают, что при увеличении степени окисленности СКН₀ (СОЕ = 0,2 ÷ 2,5 мг-экв/г) незначительно увеличивается содержание в угле азота (от 1,6 до 3,8 %) и кислорода (от 1,5 до 17 %), уменьшается концентрация углерода (от 97 до 78 %), тогда как содержание водорода остается почти неизменным (1,0±0,2) % [48].

Для идентификации состояния атомов C, N, O в угле СКН₀ от степени окисления были измерены РФЭ-спектры для образцов с СОЕ 0,3; 1,0 и 2,2 мг-экв/г (рис. 2) [47, 48]. Проведенный анализ показал, что для атомов углерода наблюдается 4 рефлекса C(1s) с максимумами при 284,8 эВ (sp^2 -гибридизированные атомы углерода, 63÷70 %), 286,34 эВ и 288,03 эВ (атомы углерода, связанные с фураноподобными, гидрохинонными, карбонильными атомами кислорода и периферическими гидроксильными, карбоксильными группами, а также с пиррольными атомами азота). Пик 290,50 эВ обусловлен наличием молекул кислорода, воды или углекислого газа в микропорах активного угля. Для азота наблюдались 3 рефлекса N(1s) – 398,44; 401,10 и 405,81 эВ; для кислорода – 3 рефлекса O(1s) – 531,47; 533,36 и 535,95 эВ.

ИК-спектры кислородсодержащего СКН₀ (рис. 3) содержат интенсивные полосы поглощения (1230, 1600, 3420 см⁻¹) (кривая 1). С повышением степени окисленности угля растет интенсивность полос 1230 и 1600 см⁻¹ (кривые 2 – 8), что обусловлено формированием и накоплением на поверхности фенольных, хинонных и кетонных групп. Характеристические полосы валентных колебаний C–O–O и C=O (1280 – 1300, 1590 – 1625, 1600 – 1640 см⁻¹) [5] перекрываются интенсивными полосами колебаний углеродной матрицы. Кроме того, в спектрах сильноокисленного угля (СОЕ 1,0 – 2,5 мг-экв/г, кривые 3 – 8) появляется полоса 1715 см⁻¹, интенсивность которой растет с

увеличением степени окисленности и достигает максимума в спектре наиболее окисленного СКН_0 ($\text{COE} = 2,5$ мг-экв/г). Эта полоса, согласно [5, 57], является характеристической для колебаний карбоксильных и лактонных групп, связанных с углеродной матрицей. В высокочастотной области ИК-спектров для сильноокисленных образцов ($\text{COE} = 1,3 \dots 2,0$ мг-экв/г, (кривые 4–7)) появляется полоса 2815 см^{-1} , относящаяся к валентному колебанию С–Н альдегидных групп. Следует отметить, что эта полоса полностью отсутствует в спектре наиболее окисленного угля ($\text{COE} = 2,5$ мг-экв/г, кривая 8). Полоса валентного колебания С=О альдегидной группы (1640 см^{-1}) находится в области интенсивной полосы колебаний матрицы АУ. Отнесения полос поглощения, которые наблюдаются в ИК-спектрах СКН_0 , согласуются с результатами аналогичного исследования окисленного технического АУ на основе естественного сырья [58].

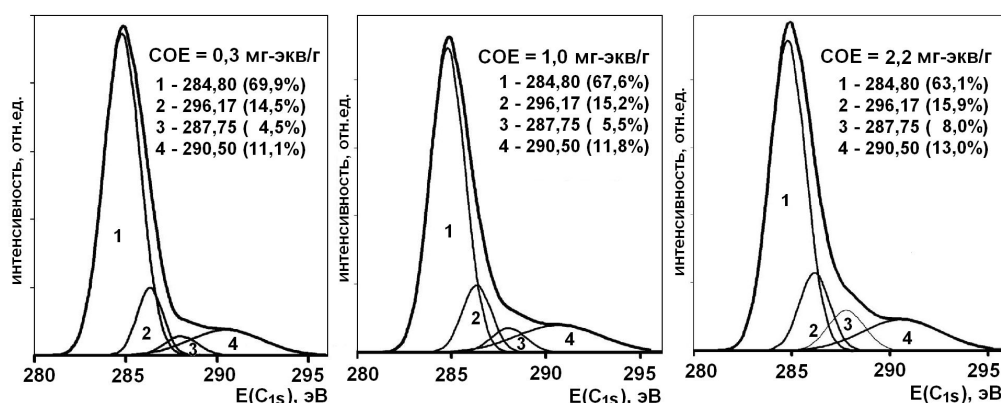


Рис. 2. Спектры РФЭС С(1s) окисленных углей СКН_0 .

Проведены также исследования по определению зависимости количества поверхностных функциональных кислородсодержащих групп угля СКН_0 методом рН-метричного титрования (рис. 4) [3]. Было установлено, что скорость увеличения слабокислотных (карбонильных) групп значительно меньше, чем фенольных и сильнокислотных (карбоксильных). Это согласуется с мнением авторов [3], что вследствие непрерывного окисления некоторые слабокислотные карбонильные группы переходят в сильнокислотные карбоксильные. Приведенные результаты качественно согласуются с данными рентгенофазового анализа и спектров ЯМР низкого разрешения [47, 48].

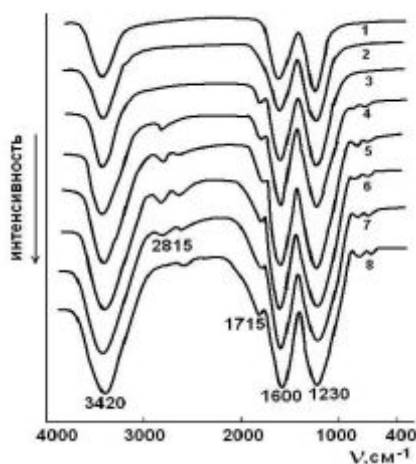


Рис. 3. ИК-спектры угля СКН_0 разной степени окисленности ($\text{COE} = 0,2$ (1), $0,5$ (2); $1,0$ (3); $1,3$ (4); $1,6$ (5); $1,9$ (6); $2,2$ (7); $2,5$ (8)).

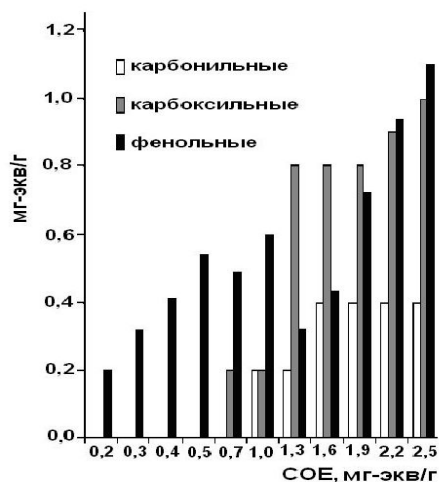


Рис.4. Зависимость содержания поверхностных кислородсодержащих групп от степени окисленности угля СКН_0 .

Подытоживая изложенное, можно с большой вероятностью считать, что микрокристаллиды окисленного угля СКН₀ состоят преимущественно из графитоподобных кластеров с sp^2 -гибридизованными атомами углерода, атомов азота и кислорода, внедренных в углеродную матрицу или связанных с поверхностными функциональными группами. По мере увеличения степени окисленности СКН₀ в графеновых плоскостях уменьшается количество sp^2 -гибридизованного углерода, возрастает количество фенольных, карбоксильных и карбонильных (хиноидных) групп, а также несколько увеличивается количество пирольных атомов азота. Полученные результаты позволяют при квантовохимических расчетах электронного строения окисленных углей типа СКН₀ использовать в качестве моделей графитоподобные кластеры, которые содержат 35-40 ароматических циклов, соответствующие количеству гетероатомов азота и кислорода в угольной матрице и поверхностных функциональных групп. Поэтому, в качестве моделей при квантово-химических расчетах электронного строения углей СКН₀ разной степени окисленности, были выбраны графитоподобные кластеры $C_{96-m-n}N_mO_n$ ($>O$) и $C_{96-m}N_m(RO)_n$ ($RO = C=O, -OH$ или $-COOH$) (рис. 5). Общее количество атомов азота (m) и кислорода (n) в углеродной матрице и поверхностных функциональных группах в таких кластерах соответствует результатам элементного анализа (табл. 1) и согласуется с данными спектров РФЭС и ИК, а также результатам рН-метрического титрования. Исследованные кластеры имели размер $25 \div 30 \text{ \AA}$.

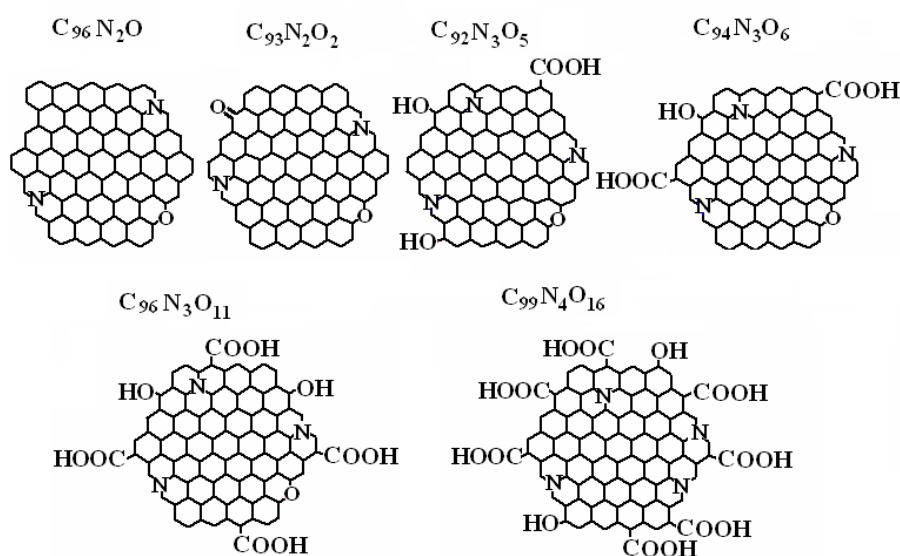


Рис. 5. Модельные структуры N-,O-содержащих кластеров окисленных углей СКН₀.

Квантовохимические расчеты электронного строения модельных N-,O-содержащих углеродных кластеров $C_{96-m-n}N_mO_n$ и $C_{96-m}N_m(RO)_n$ (распределение по молекулярному остову зарядов, длин химических связей, величин валентных углов, а также энергии граничных молекулярных орбиталей) были выполнены полуэмпирическим методом ССП АМ1. Установлено, что с увеличением степени окисленности угля СКН₀ ($COE=0,3 \dots 1,0$ мг-экв/г) электронодонорные свойства модельных кластеров уменьшаются (значение $E_{ВЗМО}$ сдвигается в сторону отрицательных энергий, рис. 6,а), что согласуется с литературными данными [3, 12, 22, 24, 26, 48, 49, 59] об уменьшении при окислении углей их электронодонорных свойств. При значениях $COE > 1.0$ мг-экв/г изменения $E_{ВЗМО}$ незначительны (рис. 6, а), т. е. их электронодонорные свойства практически не изменяются. Совершенно иное влияние увеличение степени окисления СКН₀ оказывает на изменение их электроноакцепторных свойств. Как видно из рис. 6, а для соответствующих модельных кластеров при малых степенях окисления

(COE=0,3...1,0 мг-экв/г) $E_{\text{НВМО}}$, характеризующие электроакцепторные свойства N-, O- содержащих кластеров, сдвигаются в область положительных энергий, что свидетельствует об уменьшении электроакцепторных свойств таких систем. В области COE~1,2 мг-экв/г $E_{\text{НВМО}}$ достигают максимума (такие кластеры имеют наихудшие электроакцепторные свойства) и при дальнейшем увеличении COE >1,2 мг-экв/г монотонно сдвигаются в область отрицательных энергий. Проведенные расчеты $E_{\text{НВМО}}$ в кластерах $C_{96}(COOH)_n$ ($n=1...8$) дают основание считать, что для таких модельных кластеров изменение $E_{\text{НВМО}}$ для сильноокисленных АУ (COE > 1,2 мг-экв/г) обусловлено накоплением в них карбоксильных групп.

Таблица 1. Степень окисленности (COE), элементный состав (%), электрохимические и кинетические характеристики формирования стационарного потенциала угля СКН₀ и $E_{\text{ВЗМО}}$ модельных гетеросодержащих кластеров СКН₀

COE	Брутто формула кластера	$C_{\text{кл}}/C_{\text{эк}}^*$	$N_{\text{кл}}/N_{\text{эк}}^*$	$O_{\text{кл}}/O_{\text{эк}}^*$	$E_{\text{СТ}}$, мВ	E_Z , мВ	E_B , мВ	$\Delta E_{\text{СТ}}$, мВ	ΔE_Z , мВ	$k_{\text{СТ}}$, ч ⁻¹	$E_{\text{ВЗМО}}$, эВ
0,2					770	100	360	410	670	2,0	
0,3	$C_{96}N_2O$	96,3/94,6	2,5/2,3	0,3/0,4	765	185	435	330	580	1,4	-5,54
0,4	$C_{96}N_2O_2$	94,9/94,0	2,4,2,1	2,7/3,1	766	250	535	231	516	1,3	-5,83
0,5					762	374	650	112	388	1,1	
0,7					765	445	660	105	320	1,0	
0,8	$C_{92}N_3O_5$	90,1/89,0	3,4/3,3	6,5/6,5	762	460	670	92	302		-6,20
1,2	$C_{94}N_3O_6$	89,1/88,0	3,1/3,3	7,6/7,3	762	490	690	72	272		-6,25
1,6					756	505	701	55	251	0,76	
1,8	$C_{96}N_3O_{11}$	84,1/82,3	3,1/3,5	12,8/13,0	762	520	702	54	242		-6,42
2,3					759	555	695	54	204	0,60	
2,5	$C_{99}N_4O_{16}$	79,2/78,0	3,7/4,1	17,0/17,0	762	562	715	47	200		-6,43
3,6					756	591	734	21	165	0,57	

* Отношение элементов в кластере и экспериментальных образцах, $E_{\text{СТ}}$, E_Z , E_B , $\Delta E_{\text{СТ}}$, ΔE_Z , $k_{\text{СТ}}$ – смотри в следующем разделе.

В модельных кластерах окисленных углей СКН₀ с увеличением их степени окисленности наблюдаются структурные изменения. Так, для кластеров $C_{96}N_2O$ и $C_{92}N_3O_5$, моделирующих слабоокисленные СКН₀ (COE = 0,2...0,8 мг-экв/г), дефект плоскостности не превышает 0,0005 нм [48], т. е. эти кластеры практически плоские и все атомы углерода в графеновых плоскостях таких гетеросодержащих угольных микрокристаллитов sp^2 -гибридизованы. Напротив, для кластера $C_{99}N_4O_{16}$, моделирующего сильноокисленные угли СКН₀ (COE = 2,5 мг-экв/г), дефект плоскостности достигает 0,03 нм, что указывает на появление в графеновых плоскостях sp^3 -гибридизованных атомов углерода. Приведенные на рис. 6, б, в локальные, по атомным орбиталям s , p_x , p_y , p_z функции плотности состояний [60, 61] атомов углерода в кластерах $C_{96}N_2O$ и $C_{99}N_4O_{16}$, подтверждают данный вывод. Как видно из этого рисунка, при малых степенях замещения атомов углерода гетероатомами в углеродной матрице (кластер $C_{96}N_2O$), смешивание p_z -орбиталей с s -, p_x -, p_y -орбиталями вблизи граничных молекулярных орбиталей не осуществляется, тогда как в сильноокисленном кластере $C_{99}N_4O_{16}$, с поверхностными функциональными кислородсодержащими группами, такое смешение существенно. Мы полагаем, что наблюдаемое изменение $E_{\text{ВЗМО}}$ и $E_{\text{НВМО}}$ для кластеров, моделирующих сильноокисленные угли СКН₀ (COE>1,2 мг-экв/г, рис. 6, а), обусловлено влиянием на энергетические характеристики кластеров структурно-геометрических факторов. Подобное изменение плоскостности в кластерах с азотом было отмечено в работе [62], в которой найдено, что увеличение содержания атомов

азота в графеновых плоскостях обуславливает появление неплоских (гофрированных) образований.

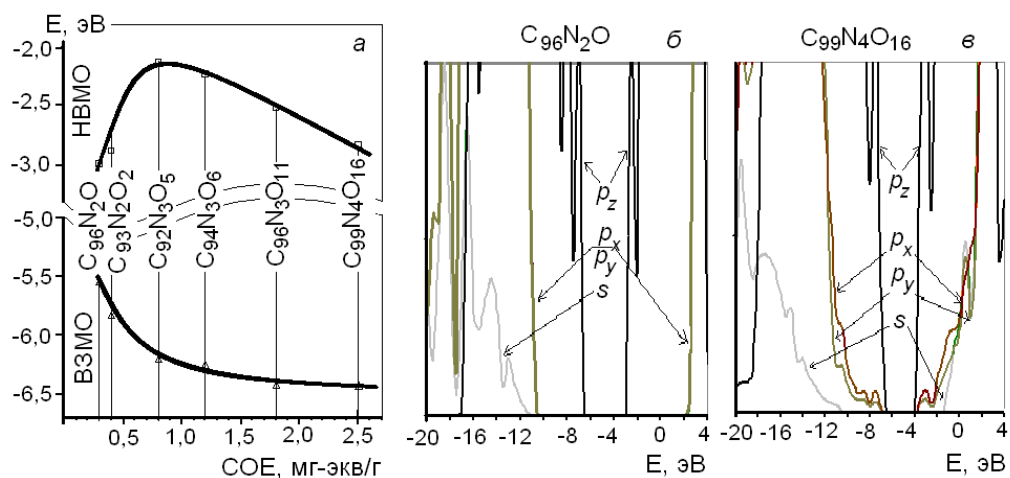


Рис. 6. Энергии граничных молекулярных орбиталей ($E_{\text{ВЗМО}}$ и $E_{\text{НВМО}}$) кластеров SKN_0 (a) и влияние концентрации гетероатомов N и O в кластерах $\text{C}_{96}\text{N}_2\text{O}$ (б) и $\text{C}_{99}\text{N}_4\text{O}_{16}$ (в) на локальные (по атомным орбиталям s, p_x , p_y , p_z) функции плотности состояний.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что окисление угля (наращивание общего количества и разных форм кислорода) дает непрерывный ряд состояний, в которых донорно-акцепторные характеристики N-, O-содержащих АУ существенно изменяются, что и определяют их окислительно-восстановительные свойства. Найденные закономерности изменения донорно-акцепторных свойств SKN_0 разной степени окисленности ($\text{COE}=0,2\dots2,5$ мг-экв/г) дают основание полагать, что механизмы окислительно-восстановительных процессов для слабоокисленного ($\text{COE}=0,2\dots1,0$ мг-экв/г) и сильноокисленного ($\text{COE} >1,0$ мг-экв/г) угля могут быть различными. При малых степенях окисленности ($\text{COE} <1,0$ мг-экв/г) угольный материал выступает как полупроводник с характерными для него свойствами, такими как работа выхода электрона с угольной матрицы, ширина запрещенной зоны, электронное сродство, потенциал ионизации – то есть такие материалы будут эффективными в процессах, механизм которых контролируется реакциями переноса электрона. При больших степенях окисленности ($\text{COE} >1,0$ мг-экв/г) химические свойства угольного материала, на наш взгляд, будут определяться физико-химическими свойствами функциональных поверхностных групп.

Кинетика формирования стационарного потенциала углей SKN_0

Одной из важнейших характеристик углеродных материалов есть электрохимический потенциал их поверхности. Согласно [14, 25, 63–65], величины стационарных потенциалов АУ в растворах электролитов определяют их сорбционные, каталитические и электрохимические свойства. В соответствии с теорией Фрумкина [63], одной из основных характеристик любых электродных материалов (в том числе и угольных) есть потенциал нулевого заряда (E_Z), который прямо пропорциональный работе выхода электрона из материала и характеризует его восстановительные свойства. Для угольных материалов величина E_Z соответствует значениям стационарных потенциалов, полученных в деаэрированных растворах [63].

До настоящего времени детально изучены только предельные состояния данного процесса – измерены потенциалы нулевого заряда и стационарные потенциалы ($E_{\text{ст}}$) АУ с позитивным зарядом поверхности (основной уголь). В аэрированных водных раст-

ворах электролитов величины стационарных потенциалов такого угля обусловлены восстановлением сорбированного на угольной матрице молекулярного кислорода, а их значения отвечают стационарным потенциалам кислородного электрода [64 – 69]. Для таких систем механизм формирования стационарного потенциала будет определяться, прежде всего, реакцией переноса электрона от матрицы СКН₀ на молекулу кислорода, т.е. зависеть от работы выхода электрона из углеродной матрицы (восстановительной, электронодонорной способности, положения уровня Ферми, потенциала ионизации). Сведения о потенциалах АУ E_Z с негативным зарядом поверхности (окисленный уголь) крайне ограничены [67, 70]. Вопрос об определении (экспериментально) электронодонорных свойств окисленного АУ и кинетических параметров процесса формирования потенциала E_{СТ} в системах “электролит – окисленный АУ”, а также влияние на них степени окисленности угля до настоящего времени не изучался.

В работах [48, 71] исследована кинетика формирования стационарных потенциалов E_{СТ} кислородсодержащих СКН₀ в 0,1N Na₂SO₄ растворах при рН=1 при различных степенях окисленности (СОЕ = 0.2...3.6 мг-экв/г). С момента внесения гранул СКН₀ в аэрированный раствор электролита потенциал E_t (рис. 7, а) очень быстро уменьшается к некоторому минимальному значению, а затем растет и медленно выходит на стационарное значение E_{СТ} = (770±10) мВ, т. е. с точностью 1,5 % является постоянной величиной. Следовательно, этот параметр, вероятней всего, не может быть характеристичным по отношению к углям СКН₀. В то же время достижения минимального значения потенциала E_М в зависимостях E_t от СОЕ и скорость установления стационарного значения потенциала E_{СТ} существенно зависят от степени окисленности поверхности угля. Такой ход экспериментальных зависимостей свидетельствует, что в исследованных системах кинетика формирования E_{СТ} состоит из двух этапов: быстрого (E₁, t→0...0,025 ч) и медленного (E₂, t > 0,025 ч). Общая кинетика процесса формирования стационарного потенциала E_{СТ} (t → ∞) описывается уравнением (2):

$$E(t) = \underbrace{(E_3 - E_B) \cdot \exp(-k_D \cdot t)}_{E_1} + E_B + \underbrace{(E_{СТ} - E_B) \cdot (1 - \exp(-k_{СТ} \cdot t))}_{E_2} \quad (2)$$

где E₃, E_B и E_{СТ} электрохимические потенциалы электролита, угля СКН₀ в растворе и стационарного электрохимического потенциала, а k_D и k_{СТ} – константы быстрого (E₁) и медленного (E₂) процессов, соответственно. В качестве примера на рис. 7, б приведены экспериментальные зависимости E_t от СОЕ, а также вычисленные по уравнению (2) зависимости E_B, E₁ и E₂ для угля СКН₀ с СОЕ = 2,2 мг-экв/г.

Оптимизированные параметры (E_B, E_{СТ}, k_{СТ}) и экспериментальные значения потенциалов нулевого заряда E_Z представлены в табл. 1, из которой видно, что при увеличении степени окисленности угля СКН₀ величины E_B и E_Z симбатно растут, тогда как величины k_{СТ} – уменьшаются. Это однозначно указывает на то, что между степенью окисления и кинетическими характеристиками процесса формирования стационарного потенциала, а также потенциалами E_B и E_Z существует взаимосвязь. Действительно, между значениями потенциалов E_B и E_Z, а также величинами ln(k_{СТ}) и E_Z наблюдаются линейные зависимости:

$$E_B = (316,0 \pm 1,2) + (0,749 \pm 0,085)E_Z, \quad r = 0,985 \pm 0,008; \quad n=8 \quad (\alpha=0,95), \quad (3)$$

$$\ln(k_{СТ}) = (0,885 \pm 0,68) - (0,023 \pm 0,002)E_Z, \quad r = 0,977 \pm 0,015; \quad n=8 \quad (\alpha=0,95). \quad (4)$$

Зависимость (3) дает основания полагать, что в аэрированных растворах процесс формирования стационарного потенциала угля СКН₀ определяется его восстановитель-

ными свойствами, а потенциал E_B , как и потенциал E_Z , определяются одной и той же физико-химической характеристикой, а именно – работой выхода электрона из углеродной матрицы. Мы полагаем, что в противовес E_Z , потенциал E_B определяет работу выхода электрона с поверхности СКН₀ в аэрированном электролите (или среде) и характеризует потенциал угля, сформированный в результате быстрого диффузионного проникновения электролита в поры угля. Это позволяет из результатов кинетики формирования равновесного потенциала угля в аэрированных растворах проводить качественную оценку величин потенциала нулевого заряда угля и таким образом оценивать влияние изменения электронного и структурного строения СКН₀ (а значит и любого другого угля), температуры и полярных свойств среды на величины работы выхода электрона исследуемого материала.

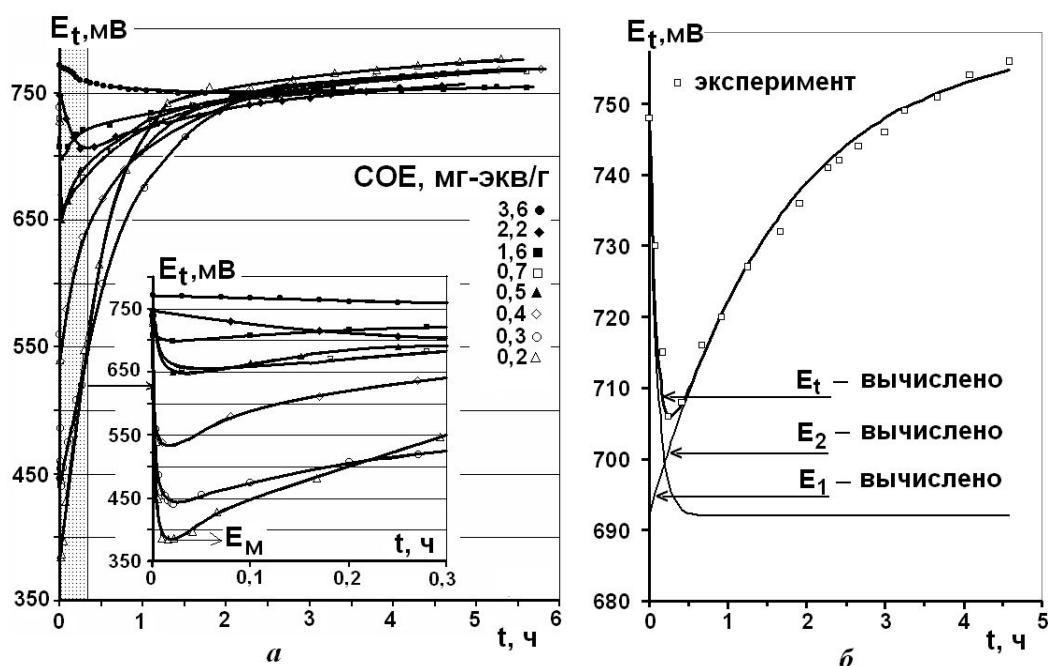


Рис. 7. Кинетика формирования стационарного потенциала окисленных СКН₀ (а) и экспериментальные и вычисленные по уравнению (1) зависимости E_t , E_1 и E_2 для угля СКН₀ с СОЕ = 2,2мг-экв/г (б).

В ряде работ [64, 65, 70] отмечалось, что электронодонорные свойства углей характеризуются разницей величин $\Delta E_Z = (E_{CT} - E_Z)$. Учитывая уравнение (4), можно с большой достоверностью считать, что величина $\Delta E_B = (E_{CT} - E_B)$ также будет определять электронодонорные свойства угольных систем с учетом влияния физико-химических свойств среды. Действительно, для углеродных систем с разными СОЕ (табл. 2) между величинами ΔE_B и E_Z наблюдается антибатная линейная зависимость (5):

$$\Delta E_B = (455 \pm 1.5) - (0,773 \pm 0,031)E_Z; \quad r = 0,976 \pm 0,017; \quad n=8 \quad (\alpha=0,95). \quad (5)$$

Важность полученного результата заключается еще и в том, что для определения электронодонорных свойств углеродных материалов данный подход исключает необходимость трудоемких экспериментальных измерений потенциала нулевого заряда E_Z в бескислородной среде.

При значениях СОЕ от 0,2 до 1,0 мг-экв/г наблюдается (табл. 1, рис. 8) достаточно резкое изменение значений $E_{ВЗМО}$, ΔE_B и $\ln(k_{CT})$, в то время как при значениях СОЕ > 1,2 мг-экв/г изменения данных величин незначительные. Соответствие между величинами $E_{ВЗМО}$, которые характеризуют электронодонорную способность

соответствующих модельных кластеров, и экспериментальными величинами ΔE_B , которые определяют восстановительную способность угля СКН₀ с разной степенью окисленности угля в электролите, подтверждается линейной зависимостью (6):

$$E_{ВЗМО} = (0,0029 \pm 0,0002)\Delta E_B - (6,51 \pm 0,04), r = 0,983 \pm 0,007; n = 6 (\alpha=0,95) \quad (6)$$

В интервале СОЕ от 0,2 до 0,8 мг-экв/г) зависимости ΔE_B от СОЕ и $\ln(k_{СТ})$ от СОЕ также практически линейны (рис. 8). С другой стороны, в области СОЕ > 1,0 величина ΔE_B практически постоянная, тогда как $\ln(k_{СТ})$ продолжает монотонно уменьшаться. Приведенные факты могут свидетельствовать о возможном изменении механизмов реакции формирования стационарного потенциала при увеличении степени окисления угля СКН₀.

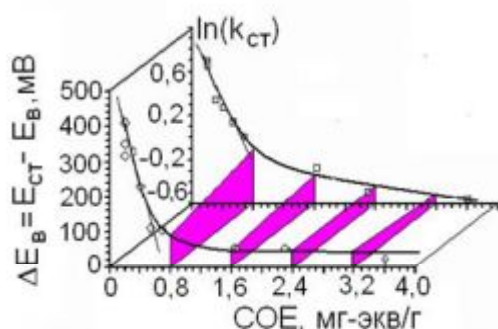
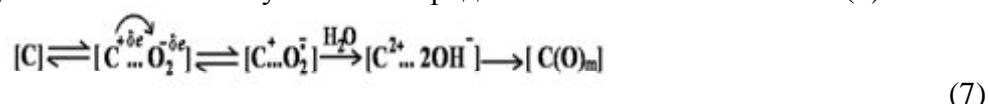


Рис.8. Зависимости электронодонорных свойств и кинетических характеристик формирования стационарного потенциала от степени окисленности угля СКН₀.

Естественно допустить, что сначала образуется переходный (активированный) донорно-акцепторный комплекс, в котором при соответствующей ориентации молекулы кислорода относительно поверхности угля происходит перенос электронной плотности от углеродного материала на молекулу кислорода. Данный процесс приводит к образованию сорбированного на поверхности углеродного материала анион-радикала O_2^- и в конечном результате к окислению угля [14, 75]. Это одна из причин, которая объясняя почему, независимо от степени окисленности угольной поверхности, угли с разными СОЕ имеют практически одинаковый стационарный потенциал $E_{СТ}$. В водном растворе взаимодействие активного угля с кислородом можно описать схемой (7):



При этом константа скорости $k_{СТ}$ формирования стационарного потенциала $E_{СТ}$ активного угля с кислородом определяется, в соответствии с теорией абсолютных скоростей реакций, уравнением (8) [72]:

$$\ln(k_{СТ}) = -\Delta H^\ddagger / RT + [\Delta S^\ddagger / R + \ln(\chi k/h)], \quad (8)$$

где χ – трансмиссионный коэффициент, который характеризует вероятность превращения активированного комплекса в продукты реакции, k и h – постоянные Больцмана и Планка, ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger – изменение энтальпии и энтропии в ходе активации.

Анализ приведенных на рис. 8 зависимостей позволяет, в соответствии с уравнением (7), считать, что для углей с СОЕ < 1,0 мг-экв/г (при постоянной температуре) формирование стационарного потенциала $E_{СТ}$ определяется электронодонорной способностью (ΔE_B или $E_{ВЗМО}$) активного угля, то есть **энтальпийным фактором** (ΔH^\ddagger). В таких системах уголь выступает как полупроводник с характерными для него свойствами. Формирование стационарного потенциала сильно окисленных углей (СОЕ > 1,0 мг-экв/г) осуществляется при практически постоянных величина ΔE_B (следовательно

и величинах $\Delta H^\#$ также). Для таких систем существенное влияние оказывает, очевидно, **энтропийный фактор** ($\Delta S^\#/R + \ln(\chi k/h)$), который обусловлен изменением структурно-геометрических свойств поверхности угля при его окислении. Мы полагаем, что это связано с уменьшением области π -сопряжения в таких окисленных кластерах, структура которых становится более неоднородной и менее плоской из-за накопления на поверхности угольных материалов кислородсодержащих (в основном карбоксильных) групп.

Восстановление металлов подгруппы меди.

Известно [73–75], что:

а) При внесении АУ в золотосодержащий хлоридный раствор в бескислородной среде (да и при наличии в растворе кислорода) поверхность гранул угля довольно быстро покрывается восстановленным металлом. В случае слабоокисленного (основного) угля ($COE=0,2\dots 1,0$ мг-экв/г) наблюдается образование блестящей пленки гальванического типа (электрохимическое восстановление металла), тогда как на поверхности сильноокисленного (кислотного) угля ($COE > 1,2$ мг-экв/г) происходит осаждение золота преимущественно в виде коричневого мелкодисперсного порошка, что характерно для процессов химического восстановления металлов.

б) При внесении АУ в раствор, который содержит ионы серебра, в бескислородной среде (да и в присутствии в растворе кислорода) на поверхности гранул слабоокисленного угля наблюдается образование металлической пленки серебра, тогда как на поверхности сильноокисленного угля образуется рыхлая пленка островкового типа.

в) При внесении основного АУ в раствор, который содержит ионы меди, лишь в бескислородной среде наблюдается образование металлической меди на поверхности гранул угля. При взаимодействии кислотного угля с растворами сульфата меди раствор только светлеет, а при взаимодействии кислотного АУ с хлоридом меди образуются зеленый осадок $CuCl$ на поверхности гранул.

Рассмотрим экспериментальные результаты сорбции ионов металлов подгруппы меди (Au, Ag, Cu) АУ в аэрированных растворах в зависимости от степени окисленности (рис. 9). В соответствии с электрохимической теорией восстановительной сорбции [14, 65, 75], процесс самопроизвольного электрохимического восстановления ионов электроположительных металлов на АУ в системе «электроположительный металл – электролит» термодинамически возможен, если равновесный потенциал восстановления иона металла более положителен, чем потенциал поверхности АУ, который она приобретает в процессе восстановления растворенного молекулярного кислорода и формирования стационарного потенциала (9):

$$\varphi(M^+/M^0) > \varphi(AU). \quad (9)$$

Стандартные потенциалы пар $\varphi[AuCl_4^-/Au^0]$, $\varphi[Ag^+/Ag^0]$ и $\varphi[Cu^{2+}/Cu^0]$ равны 1420, 800 и 340 мВ, соответственно. При введении в систему кислорода потенциал окисленного угля независимо от степени окисленности СКН₀ практически выходит на стационарное значение $E_{ст}=(770\pm 10)$ мВ. Это накладывает термодинамический запрет только на восстановительную сорбцию меди [74]. Известно [74], что механизм сорбции электроположительных металлов АУ является электрохимическим процессом, причем восстановление катионов металлов осуществляется при переносе электронной плотности от углеродной матрицы на катион металла, то есть определяется работой выхода электрона из углеродной матрицы. При малых значениях $COE = 0,2\dots 1,0$ мг-экв/г угля СКН₀ его электронодонорная способность (ΔE_B , рис. 9) уменьшается, тогда как для углей с $COE > 1,2$ мг-экв/г остается практически постоянной. Аналогичные закономерности наблюдаются и для модельных окисленных кластеров в зависимости $E_{ВЗМО}$ от

СОЕ (рис. 9 в). Следовательно, согласно приведенной на рис. 10, в зависимости $E_{ВЗМО}$ от СОЕ, способность к восстановлению катионов металлов подгруппы меди должна уменьшаться при увеличении степени окисленности СКН_о. Однако, экспериментальные зависимости величины массы восстановленного металла (Cu, Ag, Au) от степени окисленности (СОЕ) СКН_о (рис.9, а, б) не подтверждают данный вывод.

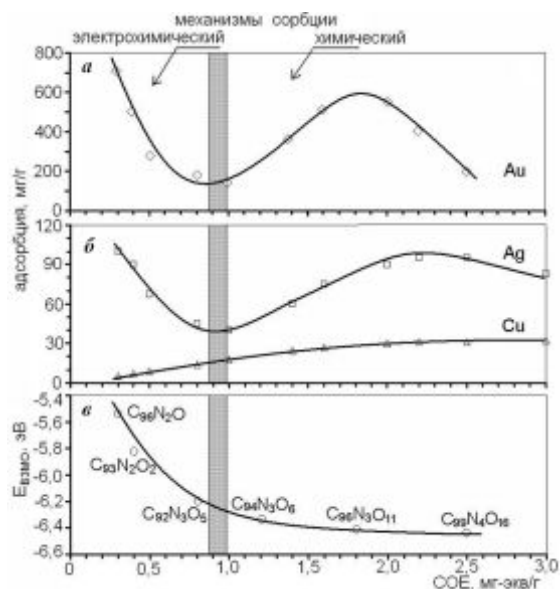


Рис. 9. Адсорбция ионов металлов подгруппы меди (Au, Ag, Cu) на N-, O-содержащем угле СКН_о (а, б) и зависимость $E_{ВЗМО}$ от СОЕ (в).

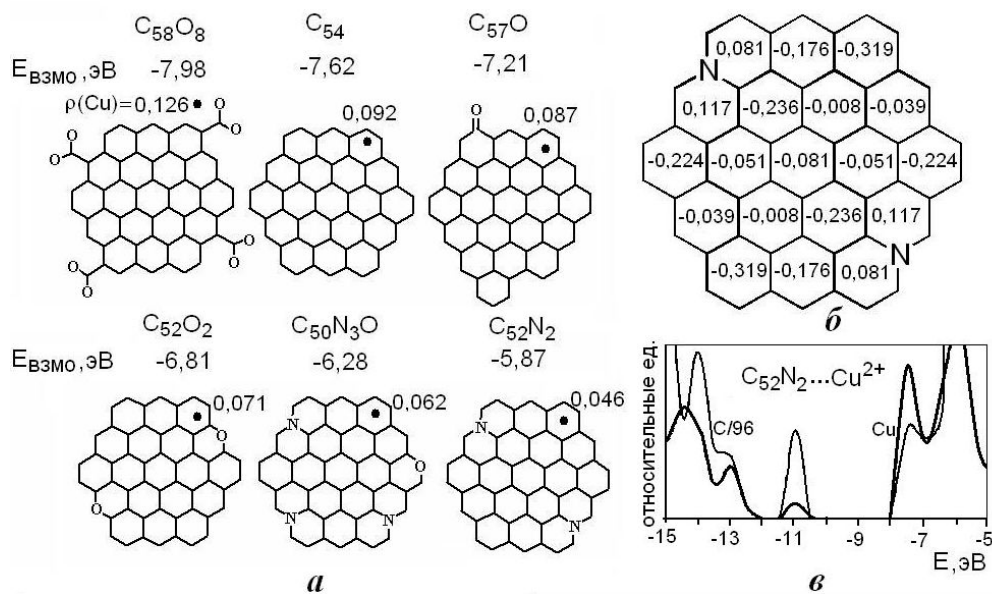


Рис. 10. Структура N-, O-содержащих кластеров, значение $E_{ВЗМО}$ и заряды $\rho(\text{Cu})$ на катионе меди (а), значение суммарных зарядов на ароматических циклах кластера C_{52}N_2 (б), локальные функции плотности состояний углеродной матрицы и Cu^{2+} в модельном π -комплексе $\text{C}_{52}\text{N}_2 \cdots \text{Cu}^{2+}$ (в).

Действительно, как видно из рис. 9, а, б с увеличением степени окисленности СКН_о для ионов золота и серебра сначала наблюдается уменьшение величины сорбции (СОЕ=0,2...1,0 мг-экв/г). При дальнейшем росте степени окисленности в области СОЕ=1,0...2,2 мг-экв/г происходит увеличение, а потом, в области СОЕ>2,2 мг-экв/г, – снова уменьшение величин сорбции. Для ионов меди с увеличением СОЕ окисленного

угля СКН₀ величина сорбции постоянно растет (рис. 9, в). Кроме того, как показали исследования [73, 74, 76], структура металлической пленки на поверхности угольной гранулы также зависит от степени окисленности угля СКН₀. Это дает основание полагать, что механизмы сорбции катионов металлов подгруппы меди (Cu, Ag, Au) для слабоокисленного и сильноокисленного угля СКН₀ будут различны.

Металлы подгруппы меди (Cu, Ag, Au) в химическом отношении достаточно инертны и имеют практически одинаковые электронные оболочки (ns^2, np^6, nd^{10} и $(n+1)s^1, n=3, 4, 5$ для Cu, Ag, Au соответственно). Поэтому для выявления молекулярной природы механизмов взаимодействия катионов металлов с углем СКН₀ разной степени окисленности и влияния на этот процесс электронодонорной способности углей, были проведены расчеты электронного строения и $E_{ВЗМО}$ модельных N-,O-содержащих кластеров (метод РМЗ), а также их взаимодействия с катионом меди Cu^{2+} (рис. 10, а).

Проведенные расчеты взаимодействия кислородсодержащих углеродных матриц с ионами Cu^{2+} свидетельствуют, что восстановление Cu^{2+} осуществляется в переходных донорно-акцепторных π -комплексах (углеродный кластер – катион металла). Было установлено [74], что катионы меди в таких комплексах координируются с графитоподобным кластером вблизи гексагонального цикла, суммарный отрицательный заряд которого максимальный (рис. 10, б). Аналогичные закономерности имеют место и при образовании π -комплексов между Cu^{2+} и другими кластерами окисленного СКН₀.

Как видно из рис. 10, а, с увеличением электронодонорных свойств кластеров (сдвиг $E_{ВЗМО}$ в сторону положительных энергий) положительный заряд на атоме меди уменьшается. Учитывая, что в исследованных кластерах энергии 13–15 высших занятых молекулярных орбиталей, находящихся вблизи потолка валентной зоны, являются $\pi(p_z)$ -орбиталями, то полученные результаты дают основание полагать, что механизм восстановления катиона меди углями СКН₀ при малых степенях окисления ($COE=0,2...1,0$ мг-экв/г) осуществляется вследствие переноса электронной плотности из конъюгированной π -системы углеродного кластера на катион металла. Полученный вывод подтверждается линейной зависимостью (10).

$$\rho(Cu) = -(0,152 \pm 0,027) - (0,033 \pm 0,005)E_{ВЗМО}; \quad r = 0,962 \pm 0,038; \quad n = 6. \quad (10)$$

В таких π -комплексах, как это видно из рис. 10, в, где в качестве примера представлены локальные плотности состояний [60, 61] атомов углерода и катиона Cu^{2+} в π -комплексе $C_{52}N_2...Cu^{2+}$, профили энергетических спектров C_{52} и Cu^{2+} совпадают, что свидетельствует об обобществлении электронных систем углеродной матрицы и Cu^{2+} . Для более детального выяснения механизма переноса электронной плотности от π -системы кластеров на катион Cu^{2+} был проведен расчет матрицы плотности для Cu^{2+} и систем, представленных на рис. 11, а. Сравнение электронной заселенности атомных орбиталей катиона $Cu^{2+}(4s, 4p_x, 4p_y, 4p_z, 3d_{z^2}, 3d_{xz}, 3d_{yz}, 3d_{x^2}, 3d_{xy})$ и его комплексов с углеродными кластерами показывает, что с конъюгированной π -системы углеродных кластеров электронная плотность переносится, в основном, на $4s, 4p_x, 4p_y, 4p_z$ и $3d_{xy}$ атомные орбитали катиона меди (табл. 2).

Таблица 2. Заселенность атомных орбиталей катиона Cu^{2+} в π -комплексах с углеродными кластерами

$Cu^{2+}_{(C54-4COOH)}$	0,331	0,364	0,130	0,147	1,995	1,971	1,986	1,974	1,977
	s	p _x	p _y	p _z	d _{z²}	d _{xz}	d _{yz}	d _{x²}	d _{xy}
Cu^{2+}	0,007	0,000	0	0	1,994	1,998	1,899	1,972	1,130
$Cu^{2+}_{(C54-2N)}$	0,287	0,317	0,326	0,160	1,994	1,977	1,975	1,956	1,963
$Cu^{2+}_{(C54-3N-O)}$	0,278	0,301	0,314	0,165	1,994	1,980	1,980	1,961	1,966
$Cu^{2+}_{(C54-2O)}$	0,278	0,296	0,305	0,166	1,994	1,982	1,981	1,960	1,969
$Cu^{2+}_{(C54-CO)}$	0,275	0,288	0,301	0,162	1,994	1,981	1,981	1,963	1,969
$Cu^{2+}_{(C54)}$	0,275	0,285	0,299	0,162	1,994	1,980	1,981	1,963	1,969

Мы полагаем, что процесс восстановления катионов металлов Ag и Au слабоокисленными углями СКН₀ осуществляется по электрохимическому механизму и согласуется с формированием на поверхности СКН металлических пленок золота или серебра. В таких системах процесс восстановления адсорбируемых ионов будет определяться электронодонорной способностью (потенциалом ионизации, положением уровня Ферми, работой выхода электрона с угольной матрицы) углеродных материалов, т. е. будет зависеть от энергий граничных молекулярных орбиталей вблизи потолка валентной зоны. Поскольку граничные молекулярные орбитали характеризуют систему “углеродный материал – Meⁿ⁺” в целом, то получены данные дают все основания считать, что процесс восстановления ионов электроположительных металлов слабоокисленным (основным) углем обусловлен образованием донорно-акцепторных π-комплексов “углеродный материал – Meⁿ⁺» (рис. 11, а) перенос электронной плотности в которых **орбитально-контролируемый** [77].

Появление максимума при СОЕ=1,8 мг-экв/г (рис. 12) можно, по-видимому, объяснить следующим. Как известно, с увеличением степени окисленности в составе угля накапливаются периферийные кислородсодержащие группы, в основном, карбоксильные, –COOH. В электролитах при малых значениях рН возможно наличие вместе с группами –COOH также и групп –COO⁻, которые могут координироваться с катионами и образовывать соединения типа –COO⁻...Meⁿ⁺...OOC⁻ (рис. 11, б). Образование таких лигандных комплексов также приводит к переносу электронной плотности от групп –COO⁻ на катион металла. Мы полагаем, что процесс восстановления ионов металла сильноокисленным углем происходит в локально образованных координационных комплексах “уголь – периферийная кислородсодержащая функциональная группа”, в которых перенос электронной плотности от поверхностной группы на катион металла **зарядово-контролируемый** [77].

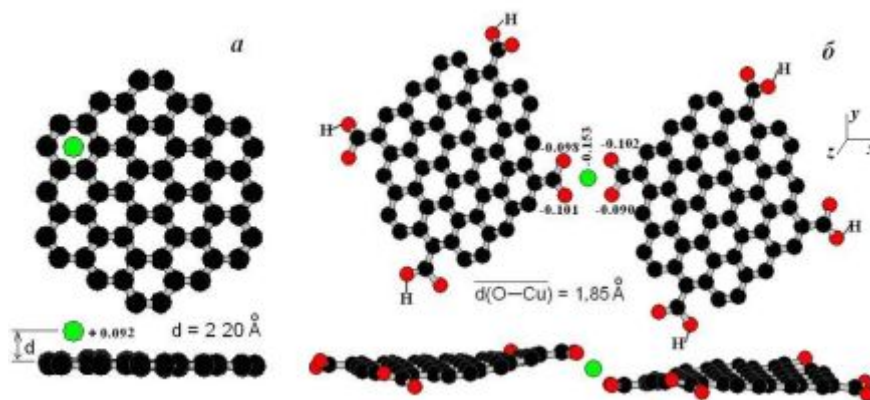


Рис. 11. Структура комплексов слабоокисленного (а) и сильноокисленного (б) СКН₀ с катионом меди.

Заключение

На основании анализа результатов исследований (методами ЯМР-, ИК- и РФЭС-спектроскопии, рентгенофазового анализа, рН-метрии, кинетической потенциометрии, масс-спектрометрии и газо-жидкостной хроматографии) свойств и физико-химических характеристик окисленных углей установлено, что в качестве модельных кластеров, адекватно отражающие их восстановительные и донорно-акцепторные свойства, при квантово-химических расчетах электронного строения можно использовать графитоподобные кластеры с sp²-гибридизованными атомами углерода, в которых гетероатомы (N, O) находятся как в угольной матрице, так и поверхностных функциональных группах.

Механизм формирования стационарного потенциала $E_{ст}$ углей СКН₀ при малых степенях окисления ($COE < 1,0$ мг-экв/г) определяется *энтальпийным фактором*, а при больших ($COE > 1,2$ мг-экв/г) – *энтропийным фактором* (изменениями структурно-геометрических свойств СКН₀ вследствие накопления на поверхности угольной матрицы кислородсодержащих групп). Восстановление катионов Me^{n+} металлов подгруппы меди окисленными углями СКН₀ осуществляется: при малых значениях COE ($< 1,0$ мг-экв/г) по электрохимическому механизму в образованных донорно-акцепторных π -комплексах «уголь – катион металла», в которых перенос электронной плотности от π -системы угольной матрицы на катион Me^{n+} *орбитально контролируемый*; при больших значениях COE ($> 1,5$ мг-экв/г) – по химическому механизму в образованных координационных лигандных комплексах «поверхностная кислородсодержащая группа – катион металлов», в которых процесс переноса электронной плотности от кислородсодержащих групп на Me^{n+} *зарядово-контролируемый*.

Авторы благодарны академику НАН Украины В.В. Стрелко, инициировавшему проведение квантовохимических расчетов гетеросодержащих графитоподобных структур.

Литература

1. Химические и физические свойства углерода / Под ред. Уокера Ф. – М.: Мир, 1969. – 366 с.
2. Шулепов С.В. Физика углеграфитовых материалов. – М.: Metallurgy, 1972. – 254 с.
3. Тарковская И.А. Окисленный уголь. – К.: Наук. думка, 1981. – 197 с.
4. Кинле Х., Бадер Э. Активные угли и их промышленное применение. – Л.: Химия, 1984. – 216 с.
5. Bansal R.C., Donnet J.B., Stoeckly F. Active carbon. – New York, Basel: Marcel Dekker, 1988. – 482 p.
6. Rodríguez-Reinoso F. The role of carbon materials in heterogeneous catalysis // Carbon. – 1998. – V. 36. – P.159 – 175.
7. Дубинин М.М. Поверхностные окислы и сорбционные свойства активных углей // Успехи химии. – 1955. – Т. 24, №5. – С. 513 – 526.
8. Scharff P. New carbon materials for research and technology // Carbon. – 1998. – V. 34. – P. 481 – 486.
9. Oberlin A. Pyrocarbons // Carbon. – 2002. – V. 40. – P. 7 – 24.
10. Николаев В.Г., Стрелко В.В. Гемосорбция на активированных углях. – Киев: Наук. думка, 1979. – 288 с.
11. Бакалинская О.Н., Картель Н.Т., Стрелко В.В. Углеродные сорбенты с биоспецифической активностью // Селективная сорбция и катализ на активных углях и неорганических ионитах. – К.: Наук. думка, 2008. – С. 65 – 87с.
12. Radovic L.R. Chemistry and Physics of Carbon. – New York: Marcel Dekker, 2001. – 387 p.
13. Kinoshita K. Carbon: Electrochemical and Physicochemical Properties. Wiley – Interscience, 1988. – 467 p.
14. Тарасевич М.Р. Электрохимия углеродных материалов. – М.: Наука, 1984. – 253 с.
15. An investigation of vapor deposited boron rich carbon – a novel graphite-like material – part I: the structure of BC_x (C_6B) thin film / C.T. Hach, L.E. Jones, C. Crossland, P.A. Throver // Carbon. – 1999. – V. 37. – P. 221 – 230.
16. Tanabe Y., Hoshi K., Ishibashi M. Effect of the size and the amount of surface functional groups of inclusions on microstructure development in furan resin-derived carbon // Carbon. – 2001. – V. 39. – P. 294 – 297.

17. Puziy A.M., Poddubnaya O.I. The properties of synthetic carbon derived from nitrogen- and phosphorus-containing polymer // *Carbon*. – 1998. – V. 36. – P. 45 – 50
18. Phosphorus-31 NMR studies of adsorption onto activated carbon / R.K. Harris T.V. Thompson, P.R. Norman, C. Pottage // *Carbon*. – 1999. – V. 37. – P. 1425 – 1430.
19. Structural and chemical characterization of N-doped nanocarbons / T. Belz, A. Bauer, J. Find, M. Günter, D. Herein, H Möckel, N. Pfänder, H. Sauer, G. Schulz, J. Schütze *et al.* // *Carbon*. – 1998. – V.36. – P. 731 – 741.
20. Submicronic powders containing carbon, boron and nitrogen: their preparation by chemical vapour deposition and their characterization / B. Maquin, A. Derré, C. Labrugère, M. Trinquecoste *et al.* // *Carbon*. – 2000. – V. 38. – P. 145 – 156.
21. Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004. – 442 с.
22. Menendez J.A., Xia B., Phillips J. On the modification and characterization of chemical surface properties of activated carbon: microcalorimetric, electrochemical, and thermal desorption probes // *Langmuir*. – 1997. – V. 13. – P. 3414 – 342.
23. Influence of progressive surface oxidation of nitrogen-containing carbon on its electrochemical behaviour in phosphate buffer solutions / M. Pakula, S. Biniak, A. Swiatkowski, S. Neffe // *Carbon*. – 2002. – V. 40. – P. 1873 – 1881.
24. Mechanism of reductive oxygen adsorption on active carbons with various surface chemistry / V.V. Strelko, N.T. Kartel, I.N. Dukhno, V.S. Kuts, R.B. Clarkson, B.M. Odintsov // *Surf. Sci.* – 2004. – V. 548, №1 – 3. – P. 281 – 290.
25. Фрумкин А.Н. / В кн.: Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции. – М.: Изд-во Московск. ун-та, 1957. – 53 с.
26. Стражеско Д.Н. Электрофизические свойства активных углей и механизм процессов, происходящих на их поверхности // *Адсорбция и адсорбенты*. – 1976. – Вып. 4. – С. 3 – 14.
27. Ставицкая С.С. Кислотно-основной катализ на окисленных углях// *Селективная сорбция и катализ на активных углях и неорганических ионитах*. – К.: Наук. думка, 2008. – С. 108 – 128.
28. Suresh Babu V., Seehra M. Modeling of disorder and X-ray diffraction in coal based graphitic carbons // *Carbon*. – 1996. – V. 34, № 10. – P. 1259 – 1265.
29. Hishiyama Y., Nakamura M. X-ray diffraction in oriented carbon films with turbostratic structure // *Carbon*. – 1995. – V. 33, № 10. – P. 1399 – 1403.
30. Hishiyama Y., Yoshida A., Inagaki M. Structure and microtexture of graphitized carbon film derived from aromatic polyamide film upilex // *Carbon*. – 1998. – V. 36, № 7 – 8. – P. 1113 – 1117.
31. Burian A., Ratuszna A., Dore J. Radial distribution function analysis of the structure of activated carbons // *Carbon*. – 1998. – V. 36. – P. 1613 – 1621.
32. Theye M.-L., Paret V. Spatial organization of the sp²-hybridized carbon atoms and electronic density of states of hydrogenated amorphous carbon films // *Carbon*. – 2002. – V. 40. – P. 1153 – 1166.
33. McCulloch D.G., McKenzie D.R., Goringe C.M. Ab initio simulations of the structure of amorphous carbon. Ab initio simulations of the structure of amorphous carbon // *Phys. Rev. B (Condensed Matter and Materials Physics)*. – 2000. – V. 61. – P. 2349 – 2355.
34. Bilek M.M.M., McKenzie D.R., McCulloch C.M. Ab initio simulation of structure in amorphous hydrogenated carbon // *Phys. Rev. B (Condensed Matter and Materials Physics)*. – 2000. – V. 62. – P. 3071 – 3077
35. Solid state ¹³C NMR and high temperature ¹H NMR determination of bulk structural properties for mesophase-containing semi-cokes prepared from coal tar pitch /

- J.M. Andréseñ, Y. Martín, S.R. Moinelo et. al. // Carbon. – 1998. – V. 36. – P. 1043 – 1050.
36. Kovtyukhova N., Buzaneva E., Senkevich A. Ultrathin supported graphite oxide and carbon films // Carbon. – 1998. – V. 36. – P. 549 – 554.
 37. Figueiredo J.L., Pereira M.F., Freitas M. Modification of the surface chemistry of activated carbons // Carbon. – 1999. – V. 37. – P. 1379 – 1389.
 38. Gardner Oxygen plasma and isobutylene plasma treatments of carbon fibers: determination of surface functionality and effects on composite properties / C.U.Jr. Pittman, W. Jiang, G.-R. He, S.D. // Carbon. – 1998. – V. 36. – P. 25 – 37.
 39. Moreno-Castilla C., López-Ramón M.V., Carrasco-Marín F. Changes in surface chemistry of activated carbons by wet oxidation // Carbon. – 2000. – V. 38. – P. 1995 – 2001.
 40. Formation of oxygen structures by air activation. A study by FT-IR spectroscopy / V. Gómez-Serrano, F. Piriz-Almeida, C.J. Durán-Valle, J. Pastor-Villegas // Carbon. – 1999. – V. 37. – P. 1517 – 1528.
 41. Lin J.-H. Identification of the surface characteristics of carbon blacks by pyrolysis GC-MASS // Carbon. – 2002. – V. 40. – P. 183 – 187.
 42. Strain-induced crystallization of natural rubber as studied by high-resolution solid-state ¹³C NMR spectroscopy / W. Lin, M. Bian, G. Yang, Q. Chen // Polymer. – 2004. – P. 4939 – 4943.
 43. Kamegawa K., Nishikubo K., Kodama M. Oxidative degradation of carbon blacks with nitric acid; II. Formation of water-soluble polynuclear aromatic compounds // Carbon. – 2002. – V. 40. – P. 1447 – 1455.
 44. Moran D., Stahl F., Bettinger H.F. Towards graphite: Magnetic properties of large polybenzenoid hydrocarbons // J. Am. Chem. Soc. – 2003. – V. 125. – P. 6746 – 6752.
 45. Koopmans T. Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen eines Atoms // Physica. – 1934. – V. 1. – P. 104 – 116.
 46. Fawcett J.K., Trotter J. The crystal and molecular structure of coronene // Proc. R. Soc. Lon. Ser. A. – 1966. – V. 289. – P. 366 – 374.
 47. Куць В.С., Клименко В.Е., Стрелко В.В. Кластерные модели активного угля // Селективная сорбция и катализ на активных углях и неорганических ионитах. – К.: Наук. думка, 2008. – С. 45 – 64.
 48. Физико-химические характеристики кислородсодержащего активного угля СКН / С.А. Копыл, В.С. Куць, Ю.А. Тарасенко, В.В. Стрелко // Коррозия: материалы, защита. – 2005. – № 6. – С.37 – 43.
 49. Стрелко В.В. Механизм влияния гетероатомов на химию активных углей // Селективная сорбция и катализ на активных углях и неорганических ионитах. – К.: Наук. думка, 2008. – С. 5 – 44.
 50. Сорбционно-восстановительное взаимодействие тетрахлоуроурат-ионов с активными углями / Ю.А. Тарасенко, В.Ф. Лапко, С.А. Копыл, В.С. Куць, И.П. Герасимюк // Журн. физ. химии. – 2003. – № 9. – С. 1644 – 1649.
 51. Strelko V.V., Kuts V.S., Thrower P.A. On the mechanism of possible influence of heteroatoms of nitrogen, boron and phosphorus in a carbon matrix on the catalytic activity of carbons in electron transfer reactions // Carbon. – 2000. – V. 38. – P. 1499 – 1503.
 52. Куць В.С., Стрелко В.В. Влияние состояния азота в углеродной матрице на донорно-акцепторную и каталитическую функции активных углей в реакциях переноса электрона // Теорет. и эксперим. химия. – 1999. – V. 35, № 6. – С. 338 – 342.
 53. Духно И.Н. Синтез и исследование каталитических и электрохимических свойств активных углей, модифицированных гетероатомами водорода и кислорода // Труды Одесского политехнич. ун-та. – 2001. – Вып. 3, № 15. – С. 281 – 284.

54. Синтез азотсодержащих активных углей на основе косточкового угля / И.Н. Духно, А.А. Лысенко, В.Е. Гоба, Ю.А. Тарасенко // Тези доп. Всеукраїн. конф. мол. вчених з актуальних питань хімії. – Київ: ІХП НАН України. – 2003. – С. 3.
55. А.С. 820160 СССЗ, МКИЗ С 01 В 31/16.Способ получения азотсодержащего углеродного адсорбента / В.В. Стрелко, В.И. Галинская, В.И. Давыдов, С.Л. Медведев, Ю.А. Тарасенко, В.И. Дорошенко, К.Е. Махорин, Ю.Ф. Коровин, А.М. Глухоманюк, В.Г. Николаев, Н.Т. Картель. – №2564395/23-26; Заявл.05.01.78; Дата регистр. 05.12.80.
56. Кузин И.А., Страшко Б.К. Получение и исследование ионообменных свойств окисленного угля// Журн. прикл. химии. – 1966. – Т. 39, № 3. – С. 603 – 608.
57. Дубинин М.М. Исследование пористой структуры активных углей комплексными методами.// Успехи химии. – 1955. – Т. 24, № 1. – С. 3 – 18.
58. Gómez-Serrano V., Piriz-Almeida F., Durán-Valle C.J., Pastor-Villegas J. Formation of oxygen structures by air activation. A study by FT-IR spectroscopy //Carbon. –1999. – V. 37. – P. 1517 – 1528.
59. Wang Q., Ma X.-L., Chen L.-Q, Cermignani W., Pantano C.G. Effect of boron on graphite oxidation – a theoretical study // Carbon. – 1997. – V. 35, № 2. – P. 307 – 313.
60. Hoffmann R. // Solids and Surfaces a Chemistry view of Bonding in Extended Structures, VCH Publisher. – 1988. – 209 p.
61. Лобанов В.В., Горлов Ю.И., Чуйко А.А. Роль электростатических взаимодействий в адсорбции на поверхности твердых оксидов. Киев ТОО «ВЕК+», 1999. – 228 с.
62. Santos M.C., Alvarez F. Nitrogen substitution of carbon in graphite: Structure evolution toward molecular forms // Phys. Rev. B. – 1998. – V. 58. – P. 13918 – 13924.
63. Фрумкин А.Н. Потенциалы нулевого заряда. – М.: Наука, 1979. – 260 с.
64. Потенциалы нулевого заряда активных углей / Л.А. Клименко, В.В. Стрелко, К.А. Каздобин, Н.Т. Картель // Укр. хим. журн. – 1989. – Т. 55, №2. – С.167– 171.
65. Kinoshita K. Carbon: Electrochemical and Physicochemical Properties. Wiley-Interscience, 1988. 467 p.
66. Тарасенко Ю.А., Марданенко В.К., Дударенко В.В. // Журн.прикл. химии. – 1989. – Т. 62. – № 2. – С. 305 – 309.
67. Электрохимические свойства углеродных гемосорбентов / В.В. Стрелко, Н.Т. Картель, Л.А. Клименко, К.А. Каздобин // Журн. прикл. химии. – 1987. – Т. 60, № 6. – С. 1257 – 1260.
68. Menendez J.A., Illan-Gomez M.J., Leon y Leon C.F. On the difference between the isoelectric point and point of zero charge of carbons // Carbon. – 1995. – V. 33, № 11. – P. 1655 – 1657.
69. Каздобин К.А., Лавриненко-Омецинская Е.Д., Клименко Л.А. Ионообменные свойства окисленных углей на основании электрохимических представлений // Укр. хим. журн. – 1994. – Т. 60, № 3– 4. – С. 42 – 45.
70. Дударенко В.В., Каздобин К.А. Электрохимические и сорбционные свойства активных углей в растворах цианидов золота и серебра // Укр. хим. журн. – 1987. – Т. 53, № 1. – С. 42 – 47.
71. Копыл С.А., Куць В.С., Тарасенко Ю.А. Кинетическая потенциометрия кислородсодержащих активных углей // Укр. хим. журн. – 2003. – Т. 69. – С. 47 – 50.
72. Эйринг Г., Лин С.Г., Лин С.М. Основы химической кинетики. – М.: Мир, 1983. – 528с.
73. Тарасенко Ю.О., Зарубицька Л.І., Копил С.А. Відновна сорбція міді на синтетичному активному вугілля // Наукові записки НаУКМА. – 2001. – Т. 19. – С. 45 – 47.

74. The Role of Ion Exchange and Sorptive-Reduction for Interaction of Active Carbons with Noble Metals / S. Kopyl, V. Lapko, A. Lysenko, Yu. Tarasenko, I. Tomizuka // J. Ion Exchange. – 2003. – V. 14. – P. 147 – 151
75. Восстановительная сорбция как метод разделенного выделения металлов из растворов / Ю.А. Тарасенко, Г.В. Резник, А.А. Багреев, А.А. Лысенко // ЖФХ. – 1993. – Т. 67, № 11. – С. 2333 – 2335.
76. Копил С. Сорбційно-електрохімічна взаємодія міді з синтетичним активним вугіллям // Вісн. Львівськ. ун-ту. – 2002. – Вип. 42. – Ч. 1. – С. 86 – 89.
77. Дьюар М. Теория молекулярных орбиталей в органической химии. М., 1972. – 590 с.

CLUSTER MODELS OXIDIZER COAL AND THEIR ELECTROCHEMICAL PROPERTIES

V.S.Kuts¹, S.A.Kopyl², Yu.A.Tarasenko¹

¹*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
General Naumov Str. 17, 03164 Kyiv; vskuts@rambler.ru*

²*Institute of Sorption and Problems of Endoecology
of National Academy of Sciences of Ukraine
General Naumov Str 13, 03680, Kiev, skopyl@rambler.ru*

The effect has been considered of oxidization of SKN_o coals on the mechanism of reaction of current free forming stationary potentials (E_{sp}) and reduction of Me^{n+} metals ions of copper (Cu, Ag, Au) sub-group. Basing on an analysis of reference and experimental data, and also on studies on electron structure of model clusters of oxidized SKN_o coals by semiempirical methods of quantum chemistry (AM1 and RM3), the processes of forming E_{sp} potential and reduction of Me^{n+} have been shown to be determined at the small oxidization degrees (for SEK of 0.2...1.0 mg-eg/g) by electron-donor (by work of electron output from coal matrix, ionization potential, Fermi level, energies values of E_{HOMO}) properties and are orbital-controlled, while those great oxidization (for SEK of 1.2...3.0 mg-eg/g) –are controlled by physical and chemical properties of functional oxygen-containing groups and are charge-controlled.