

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ І ТЕОРЕТИЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ОКИСНЕННЯ ПРИРОДНОГО ТА ТЕРМОРОЗШИРЕНОГО ГРАФІТУ

Д.Б. Наседкін, А.Г. Гребенюк, І.В. Бабич, Ю.В. Плюто, М.Т. Картель

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, e-mail: nasiedkindm@gmail.com*

Термогравіметричним методом вивчений процес окиснення повітрям зразків природного та терморозширеного графіту з площею питомої поверхні відповідно 1 та 32 м²/г. Підтверджено що, зростання питомої поверхні відбувається переважно за рахунок розширення природного графіту вздовж базальної площини під час терморозширення. Встановлено, що температура максимальної швидкості окиснення зразка терморозширеного графіту на 150 °С нижча ніж у випадку природного графіту, що обумовлено зростанням його дисперсності внаслідок утворення графенових наноблоків товщиною близько 30–35 нм в результаті терморозширення. З використанням квантовохімічних розрахунків кластерних моделей графіту з трьох молекул коронену C₂₄H₁₂ показано, що окиснення графіту киснем з утворенням дефектних структур і молекули CO₂ є енергетично вигідним лише шляхом видалення атома вуглецю з бічної поверхні графіту (енергетичний ефект реакції –325 кДж/моль).

Вступ

Окиснення природного і синтетичних графітів є темою багаторічних досліджень у зв'язку з постійним підвищенням вимог до безпеки в секторі атомної енергетики, де вони широко застосовуються. Кінетика процесів окиснення графіту – комплексна наукова проблема, оскільки загальна швидкість залежить від багатьох факторів, таких як температура, парціальний тиск кисню, загальний тиск у системі і швидкість потоку, уявні енергії активації поверхневих активних центрів в процесах адсорбції кисню і десорбції газоподібних продуктів CO і CO₂ [1–5]. Також потрібно брати до уваги мінливість таких характеристик синтезованих графітів, як мікроструктура і об'єм пор, площа поверхні вільних активних центрів і стабільних комплексів CO.

В роботі [1] обговорюється окиснення графіту з точки зору (і) площі поверхні активних центрів (ПАЦ), (ii) поверхневих центрів і уявних енергій активації, а також (iii) зміни ПАЦ в процесі згоряння. Інтенсивність газифікації кристалітів графіту, як правило, нижча з боку базальних площин, ніж з бокової, так званої „активної поверхні”. Загально визнано, що атоми вуглецю кристалітів графіту, розташовані по краях, а також у місцях дефектів базальних площин, характеризуються підвищеною реакційною здатністю [1].

В роботі [4] з використанням стандартного термогравіметричного методу порівняно стійкість до окиснення на повітрі трьох сортів ядерного графіту з різною структурою. Відмінності в окиснювальній поведінці були визначені з точки зору як (і) швидкості окиснення в однакових умовах з визначенням уявної енергії активації і передекспоненціального множника, так і (ii) глибини проникнення окисника і розвитку окисненого шару. Різний характер окиснення був пояснений за рахунок структурних відмінностей цих сортів графіту, зокрема розміру зерна і форми графітового наповнювача, та пов'язаних з ними текстурних властивостей, таких як загальна площа поверхні, визначена методом БЕТ, і розподіл пор за розмірами у вихідних матеріалах.

Значення ПАЦ визначали за часткою бічних атомів у загальній площі поверхні. Результати показали, що зразки з меншим розміром частинок графіту характеризуються більшою ПАЦ, що також корелює з більшою площею питомої поверхні. Ці дані підтверджують головне припущення стосовно того, що на реакційну здатність графітів до окиснення впливає відносна концентрація активних центрів, що розташовані на краях базальних площин в графіті. Наприклад, чим менше розмір зерна графіту, тим більша кількість крайових реакційних центрів.

Автори [5] спостерігали зростання швидкості окиснення досліджуваних зразків ядерного графіту, що пов'язували зі значним збільшенням пористості протягом процесу окиснення.

Дослідження Томаса [6] показали анізотропію поверхні графіту до окиснення. Виявилось, що при 800 °С швидкість окиснення поверхні графіту в напрямку, паралельному до базисної площини, в 26 разів більше, ніж в перпендикулярному. Таким чином, крайові атоми вуглецю більш реакційноздатні, ніж атоми вуглецю в базисній площині. Існують два типи крайових центрів (зигзаг і крісло) на базисній площині. Докладні оптичні дослідження окиснення кристалів графіту при 846 °С показали, що швидкість реакції на зигзагоподібних крайових центрах приблизно в 1,20 рази більша, ніж на кріслоподібних центрах [6].

Методи термічного аналізу традиційно використовуються для моделювання процесів окиснення природного графіту [7–10]. Окиснення частинок природного графіту (лускуватий графіт) з призматичною структурою (середній розмір частинок 2–40 мкм, площа питомої поверхні 2,3–12,1 м²/г) [8, 9] вивчали за допомогою методів термогравіметричного та диференціального термічного аналізу з метою встановлення залежності між відносною часткою крайових ділянок в графіті та його здатністю до окиснення [8]. Використовуючи просте геометричне моделювання і аналіз реакційних центрів на базальній і бічній поверхнях, Кіношита та ін. [8] показали, що зі зменшенням розміру частинок графіту частка крайових центрів зростає, а частка базальних зменшується. Вважається, що в діапазоні розмірів частинок від 2 до 40 мкм частка базальних ділянок переважає і складає не менше 0,94, в той час як крайові ділянки складають лише незначну частину від загальної площі. Хоча стверджувалось, що крайові реакційні центри можуть відігравати важливу роль в процесі окиснення графіту, чіткого співвідношення між термічними характеристиками і часткою крайових ділянок не спостерігається [8]. Ізотермічні кінетичні дослідження процесів окиснення природного графіту в роботі [10] показують, що швидкість реакції окиснення на повітрі зростає з підвищенням температури і зменшенням розмірів частинок графіту. Автори цієї роботи припускають, що крайові реакційні центри відіграють вирішальну роль в кінетиці окиснення.

Нещодавно Баденхорст [11, 12] запропонував використовувати результати вивчення процесу окиснення натурального графіту для оцінки його мікроструктури у зв'язку з невизначеністю значень параметрів кристалічності, одержаних методами РФА та раманівської спектроскопії. Хоча графіт і споріднені вуглецеві матеріали були об'єктами наукових досліджень понад сторіччя, мікроструктура макрокристалічного графіту достеменно незрозуміла і суперечлива [11, 12].

Метою цієї роботи є експериментальне і теоретичне дослідження окиснення природного і терморозширеного графіту.

Об'єкти та методи дослідження

Зразок ТРГ синтезували шляхом інтеркаляції природного графіту марки ГСМ-1 (графіт спеціальний малозольний Заваллівського родовища, ГОСТ 17022) з наступним термоударом сполук інтеркальованого графіту. Інтеркаляцію проводили сірчаною кислотою при кімнатній температурі протягом 1 год в присутності окисника

(персульфат амонію $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$). Масове співвідношення компонентів інтеркаляційної суміші було таке: $\text{C} : \text{H}_2\text{SO}_4 : (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 = 1 : 2,0 : 0,70$.

Після промивки дистильованою водою до нейтрального рН та висушування при кімнатній температурі до постійної маси сполуки інтеркальованого графіту піддавали термоудару у муфельній печі малими порціями при 900°C протягом 10 с. Для синтезу використовували реактиви категорії х.ч., концентрація сірчаної кислоти складала 95 % за масою.

Сорбційні характеристики зразків вивчали на приладі Micromeritics TriStar 3000. Структурні характеристики зразків визначали методом дифракції рентгенівських променів на приладі ДРОН-3М (ЛОМО, Росія). Дифрактограми реєстрували з використанням $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$) випромінювання аноду (потужність і сила струму дорівнювали 30 кВ і 20 мА відповідно), Ni фільтра у відбитому промені і геометрії зйомки за Бреггом–Брентано. Для оцінки уширення рефлексів застосовували метод вимірювання з внутрішнім стандартом (хлорид натрію) [13]. Усі зразки змішували з NaCl у співвідношенні 1:1 по масі, перетирали та закріплювали в кюветі за допомогою вазелінового масла. Густина графіту визначали експериментально за допомогою пікнометричного методу [14] із використанням етилового спирту.

Термогравіметричні дослідження проводили на приладі Mettler Toledo TGA-SDTA 851e в атмосфері синтетичного повітря (22% O_2 в N_2) за умови видалення газоподібних продуктів продувкою ($40 \text{ см}^3/\text{хв}$).

Квантовохімічні обчислення виконано на основі методу теорії функціоналу електронної густини (DFT) з використанням обмінно-кореляційного функціоналу B3LYP та мінімального (обраного для скорочення часу розрахунку) валентно-розщепленого базисного набору, доповненого поляризаційними функціями (3-21G**) за допомогою пакету програм Gamess (версія FireFly 8.1) [15]. Дисперсійна взаємодія графенових площин враховувалась за допомогою поправки DFTD [16].

Результати та обговорення

Структурні характеристики зразків графіту та ТРГ були визначені за допомогою дифрактометричного та адсорбційного методів.

На рис. 1 наведені дифрактограми зразків графіту (а) та ТРГ (б). Обидві дифрактограми характеризуються наявністю рефлексів площин (002) та (004) графіту [17, 18]. Їхня інтенсивність помітно зменшується при переході від графіту до ТРГ. Істотний зсув ліній в напрямку збільшення або зменшення кута рефлексу не спостерігається, а профіль ліній симетричний. Це свідчить про впорядкованість кристалічної структури графіту і збереження її після терморозширення.

Для оцінки товщини графенових наноблоків ТРГ за уширенням дифракційних піків були порівняні значення напівширин основних рефлексів дифрактограми ТРГ зі стандартом. Для зменшення впливу апаратного уширення обирали піки стандарту, максимально наближені до піків зразка. Так, рефлексам ТРГ (002) та (004) відповідають рефлекси NaCl (200) та (222) відповідно [19].

Середня товщина графенових наноблоків L_c зразка ТРГ була оцінена з аналізу уширення рефлексів (002) та (004) [19] за рівнянням Дебая–Шеррера $L_c = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$ [20, 21], де K – коефіцієнт форми кристаліту (0,94); λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання (0,154178 нм, джерело випромінювання – $\text{CuK}\alpha$), θ – бреггівський кут (в градусах), β – значення уширення піку (в радіанах), що визначається за рівнянням Уоррена [22] $\beta = \sqrt{B^2 - b^2}$ як відхилення значення напівширини B досліджуваного зразка від значення напівширини b стандарту.

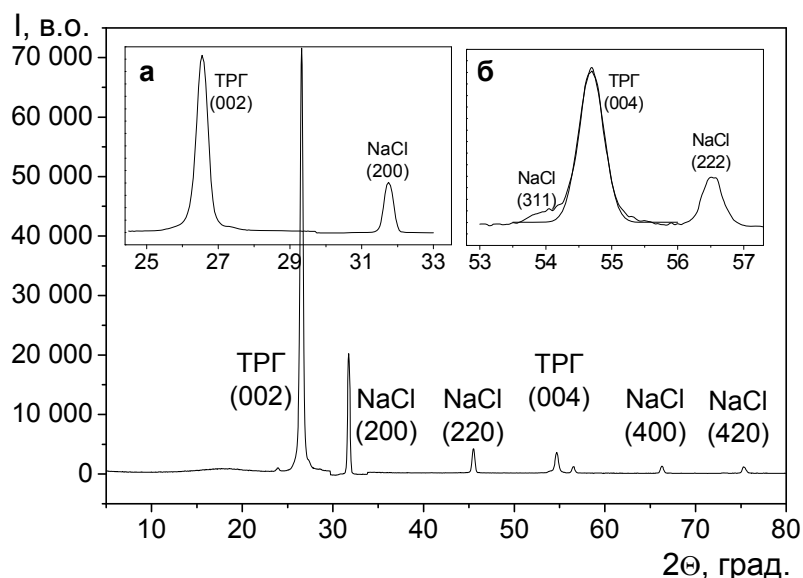


Рис. 1. Дифрактограма зразка ТРГ, а також деталізація його рефлексів (002) (а) і (004) (б) з відповідними рефlekсами стандарту.

Такі експериментальні дані дифракційних піків, як їх положення (2Θ), ширина на піввисоті (напівширина) B та індекси Міллера відповідних ліній, наведені в табл. 1.

Таблиця 1. Дифракційні дані зразка ТРГ та стандарту

Рефлекси зразку та стандарту	2Θ , град.	Напівширин a , град.	Середня товщина графенових наноблоків L_c , нм	Кількість графенових шарів у наноблоку
C (002)	26,552	0,38140	35,5	106
NaCl (200)	31,753	0,29606		
C (004)	54,690	0,45116	34,2	102
NaCl (222)	56,524	0,35925		

З урахуванням незмінного положення рефлексу площини (002), що відповідає розрахованій за рівнянням Брегга [23] $d_{nm} = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin(\Theta) \cdot 10}$ міжплощинній відстані у 0,336 нм, була визначена кількість графенових шарів у наноблоку.

Відповідно до розрахунків за рівнянням Дебая–Шеррера, товщина графенових наноблоків складає 35,5 нм у випадку використання рефлексу (002) та 34,3 нм – для рефлексу (004), що дорівнює 105 і 102 графеновим шарам у наноблоку, відповідно (табл. 1).

Для оцінки структурних характеристик зразків графіту та ТРГ за допомогою адсорбційного методу були отримані ізотерми адсорбції–десорбції азоту (рис. 2). В обох випадках ізотерми належать до III типу з початком полімолекулярної адсорбції в області високих значень відносного тиску p/p_0 , а наявність петлі гістерезису III типу з початком близько 0,45–0,50 p/p_0 свідчить про присутність щілиноподібних мезопор, утворених агрегацією пластинчатих наночастинок графіту [24]. Площа питомої поверхні графіту складає приблизно 1 м²/г, а ТРГ – 32 м²/г (об’єм мікропор – $6,538 \times 10^{-3}$ см³/г).

За адсорбційними характеристиками ТРГ були розраховані розміри наноблоків ТРГ та кількість графенових шарів з використанням формули $t = \frac{2}{\rho \cdot s}$ [25], де t –

товщина наноблоку, s – площа питомої поверхні, а ρ – густина графіту, визначена експериментально ($2,16 \text{ г/см}^3$, що не суперечить літературним даним: $1,9\text{--}2,72 \text{ г/см}^3$ та $2,2 \text{ г/см}^3$ [26]). Розрахована середня товщина наноблоків становить 29 нм , що відповідає 87 графеновим шарам в одному наноблоці.

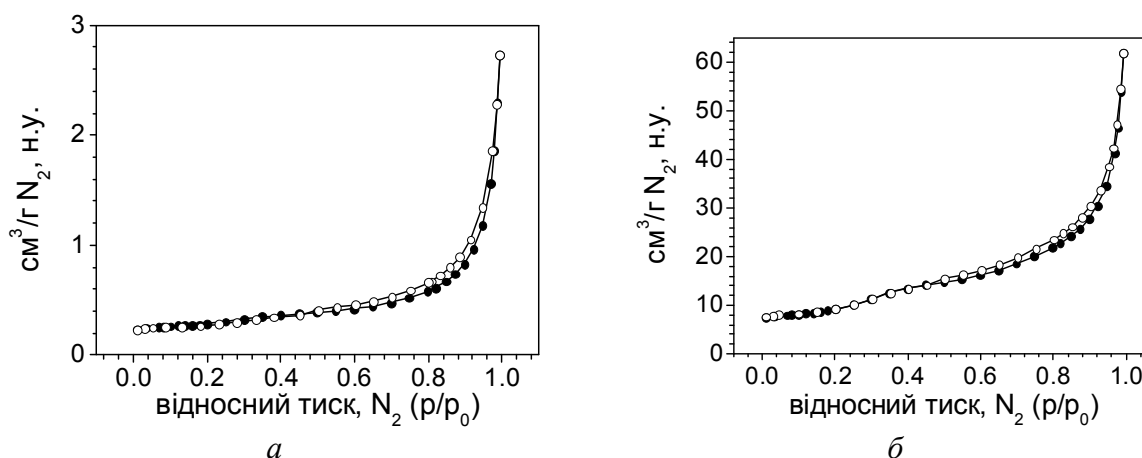


Рис. 2. Ізотерми адсорбції–десорбції азоту на зразках графіту (а) та ТРГ (б).

Таким чином, визначені за допомогою дифрактометричного та адсорбційного методів структурні характеристики зразків ТРГ, головними з яких є середня товщина наноблоків та кількість графенових шарів в одному наноблоці, є достатньо схожими.

На рис. 3 наведені термограми окиснення графіту та терморозширеного графіту. Внаслідок істотної відмінності площі питомої поверхні зразка графіту ($1 \text{ м}^2/\text{г}$) від ТРГ ($32 \text{ м}^2/\text{г}$) можна було очікувати зміну такої характеристики процесу окиснення [8], як температура його початку (T_i). Так, Кіношита та ін. [8] спостерігали зменшення T_i на $70 \text{ }^\circ\text{C}$ від 660 до $590 \text{ }^\circ\text{C}$, якщо площа питомої поверхні графіту збільшується з $2,3$ до $12,1 \text{ м}^2/\text{г}$. Автори пов'язують цей ефект із залежністю T_i від концентрації атомів вуглецю на бічних поверхнях мікрочастин графіту, оскільки його диспергування призводить до збільшення частки атомів вуглецю на бічних поверхнях в порівнянні з базальними.

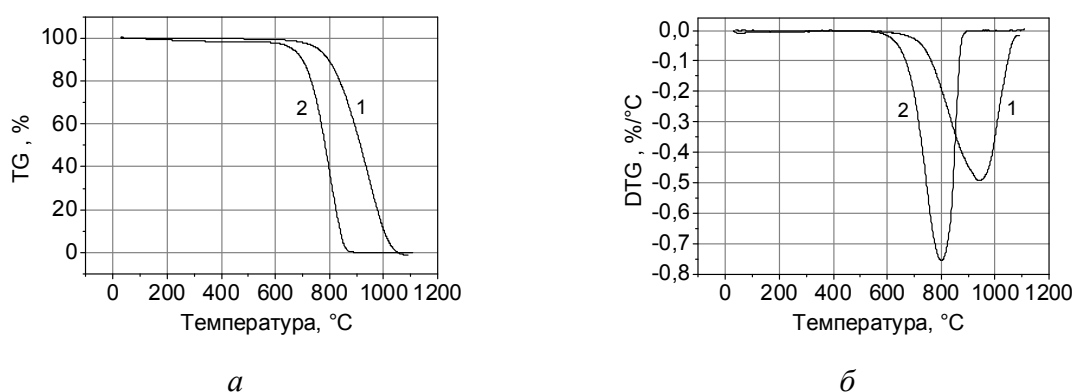


Рис. 3. Криві термогравіметричного TG (а) та диференціального термогравіметричного DTG (б) аналізу зразків: 1 – природного графіту, 2 – ТРГ.

Проте у випадку ТРГ (рис. 3) істотного зниження T_i в порівнянні з графітом не спостерігається, хоча їх площа питомої поверхні становить відповідно 32 та $1 \text{ м}^2/\text{г}$. Це можна пояснити тим, що в процесі терморозширення графіту не відбувається зростання частки атомів вуглецю на бічних поверхнях у порівнянні з базальними. Крім того,

максимум кривої диференціального термогравіметричного DTG аналізу у випадку ТРГ спостерігається при 800 °С (рис. 3 б, крива 2) на відміну від 940 °С (рис. 3 б, крива 1) для природного графіту, що може бути пояснене більшою дисперсністю ТРГ в порівнянні з природним графітом. Дійсно, температура максимальної швидкості окиснення зразка терморозширеного графіту на 140 °С нижча ніж у природного графіту, що обумовлено його більшою дисперсністю внаслідок утворення графенових наноблоків розміром близько 30–35 нм в процесі терморозширення. Подібну залежність здатності графіту до окиснення від розміру його частинок спостерігали в роботах [27, 28].

З метою оцінки здатності атомів вуглецю бічної і базальної поверхні графіту до окиснення повітрям було проведено квантовохімічне моделювання цього процесу, в основі якого лежить видалення атому вуглецю у формі CO₂ в результаті взаємодії з киснем.

За даними авторів [29, 30] молекули коронену C₂₄H₁₂ можна розглядати як мінімально прийнятні моделі графенової площини графіту. Структура графіту розглядалась як пакет із двох або трьох паралельних площин коронену, між якими є істотна стекінг-взаємодія [31, 32].

З метою моделювання міжплощинної дисперсійної взаємодії молекул коронену в кластерних моделях графіту були одержані величини повної енергії індивідуальної молекули коронену, його димера та тримера (рис. 4). Величини повної енергії E_{tot} наводили в атомних одиницях, де 1 а.о. дорівнює 2625,5 кДж/моль.

Величину енергії міжплощинної взаємодії (E_{м.в.}) за участі n молекул коронену визначали з порівняння повних енергій кластерних моделей та індивідуальної молекули коронену:

$$E_{\text{м.в.}} = [E_{\text{tot}}(\text{моделі}) - nE_{\text{tot}}(\text{коронену})]/(n - 1).$$

Розраховані значення енергії міжплощинної взаємодії складають –78,4 і –79,7 кДж/моль для моделей на рис. 4 б та рис. 4 в, відповідно, а міжплощинна відстань у обох моделях дорівнює 3,57 Å, при цьому комплекси зберігають точкову групу симетрії D_{6h}, а відстань С–С складає 1,42 Å.

Попри обмеженості використаного базисного набору, одержані величини дуже близькі до результатів роботи [29] (енергія міжплощинної взаємодії –80 кДж/моль, а міжплощинна відстань – 3,33 Å), в той час як міжплощинна відстань у графіті за дифрактометричними даними дорівнює 3,36 Å.

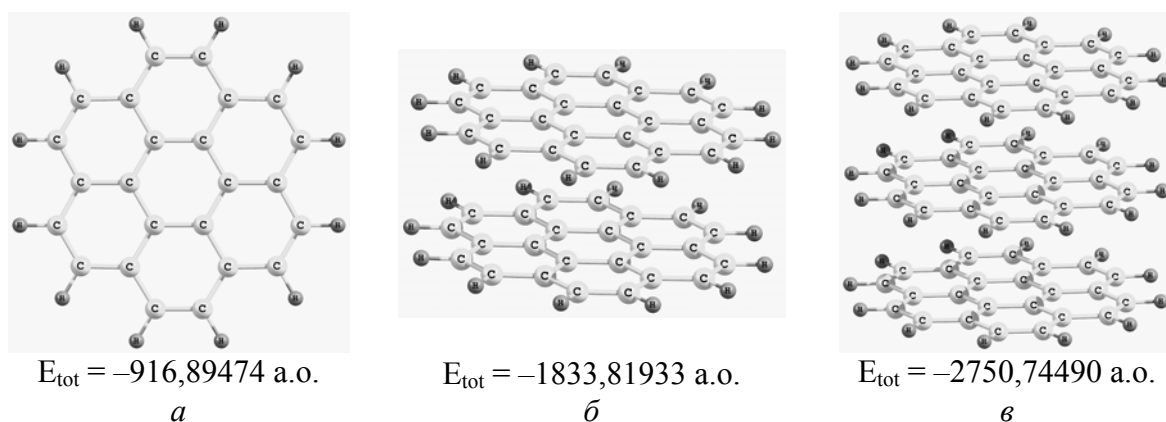


Рис. 4. Просторова будова та величина повної енергії кластерних моделей графіту на основі молекули коронену (*a*), його димера (*б*) та тримера (*в*).

Для визначення реакційної здатності поверхні графіту проведено дослідження стабільності кластерних моделей, що складаються з пакета трьох молекул коронену з різним розташуванням вуглецевих вакансій, а саме коли дефект знаходиться на зовнішній (рис. 5 *a*) та внутрішній (рис. 5 *б*) графенових площинах базальної поверхні, а також на зовнішній (рис. 6 *a*) та внутрішній (рис. 6 *б*) графенових площинах бічної поверхні.

На рис. 5 наведено дві кластерні моделі графіту, одна з яких має дефект на базальній поверхні (при цьому утворюються 9- та 5-членні цикли, які мають спільний зв'язок С-С, а основний електронний стан моделей є триплет). З результатів розрахунку випливає, що розташування дефекту в середній площині (рис. 5, *a*) є менш вигідним, ніж в зовнішній площині (рис. 5, *б*), але різниця величин їх повної енергії дуже мала (12,16 кДж/моль).

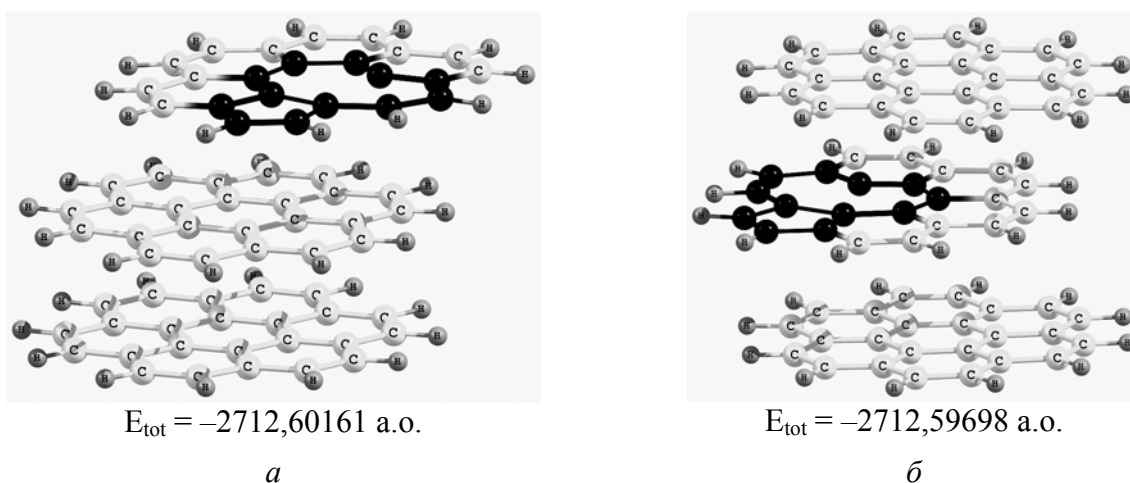


Рис. 5. Просторова будова та величини повної енергії кластерних моделей графіту, в яких вуглецевий дефект на базальній поверхні знаходиться на зовнішній (*a*) та внутрішній (*б*) графенових площинах.

На рис. 6 наведено дві кластерні моделі графіту, одна з яких має дефект на бічній поверхні (при цьому утворюється 5-членний цикл, замкнений групою CH_2 , а основний стан моделей є синглетом). Аналогічно до моделей з дефектом на базальній поверхні різниця величин повної енергії цих двох ізомерів рис. 6 *a* і *б* також незначна і складає лише 0,34 кДж/моль.

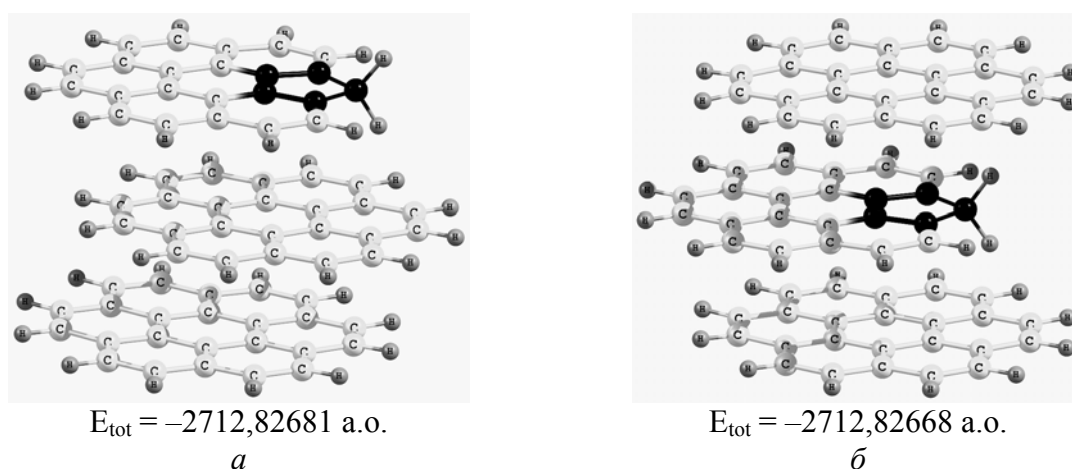


Рис. 6. Просторова будова та величини повної енергії кластерних моделей графіту, в яких вуглецевий дефект на бічній поверхні знаходиться на зовнішній (*a*) та внутрішній (*б*) графенових площинах.

Із порівняння повних енергій (див. табл. 2) наведених на рис. 5 і рис. 6 дефектних кластерних моделей графіту слідує, що наявність дефекту на бічній поверхні є енергетично більш вигідною, ніж на базальній (на 591,26 і 603,08 кДж/моль для випадку зовнішньої і внутрішньої площин, відповідно).

Вивчення особливостей процесу окиснення графіту проводили шляхом моделювання взаємодії атомів вуглецю вихідної кластерної моделі графіту (рис. 4 в) з киснем, що супроводжується видаленням атома вуглецю у вигляді молекули CO₂ та утворенням вуглецевих дефектів різної локалізації (див. кластерні моделі графіту на рис. 5 та рис. 6):



Із результатів розрахунку енергетичного ефекту реакцій (див. табл. 2) за формулою

$$\Delta E = \Delta E_{\text{tot}} (\text{продуктів реакції}) - \Delta E_{\text{tot}} (\text{вихідних реагентів})$$

впливає, що утворення дефектних структур, наведених на рис. 5, внаслідок окиснення атомів вуглецю базальної поверхні вихідної моделі є енергетично невигідним (ΔE сягає 266,33 і 278,49 кДж/моль). В той же час окиснення атомів вуглецю бічної поверхні запропонованої графітоподібної моделі з утворенням дефектних структур, зображених на рис. 6, є вигідним і відбувається з енергетичним ефектом близько -325 кДж/моль.

Таблиця 2. Енергетичні ефекти реакцій окиснення графіту киснем з утворенням дефектних структур і молекули CO₂

Повна енергія вихідного кластеру, E _{tot} , а.о.	Повна енергія дефектних структур, E _{tot} , а.о.	Енергетичний ефект реакції, ΔE		
		а.о.*	кДж/моль	
Вихідна структура (рис. 4 в)	Базальна поверхня	на зовнішній площині (рис. 5 а) -2712,60161	0,10144	266,33
		на внутрішній площині (рис. 5 б) -2712,59698	0,10607	278,49
	Бічна поверхня	на зовнішній площині (рис. 6 а) -2712,82681	-0,12376	-324,93
		на внутрішній площині (рис. 6 б) -2712,82668	-0,12363	-324,59
-2750,74490				

* Величина повної енергії E_{tot} молекули кисню O₂ в триплетному стані складає -149,48199 а.о., а для молекули CO₂ становить -187,52384 а.о.

Таким чином, результати проведеного квантовохімічного моделювання окиснення графіту з утворенням газоподібного CO₂ в результаті взаємодії з киснем підтверджують різницю в здатності атомів вуглецю бокової і базальної поверхні графіту до окиснення повітрям. Оскільки температура початку окиснення графіту може залежати від частки атомів вуглецю, розташованих на бокових поверхнях [8], але практично не змінюється після його термічного розширення, це свідчить про те, що

зростання площі питомої поверхні ТРГ відбувається переважно за рахунок розшарування вздовж базальної площини.

Висновки

Встановлено, що зразки природного та терморозширеного графіту з площею питомої поверхні відповідно 1 та 32 м²/г мають практично однакову температуру початку окиснення повітрям, підтверджуючи те, що в процесі терморозширення не відбувається значного зростання частки атомів вуглецю на бічній поверхні у порівнянні з базальною. Оскільки температура початку окиснення графіту може залежати від частки атомів вуглецю, розташованих на бічній поверхні, але після його термічного розширення практично не змінюється, це свідчить про те, що зростання питомої поверхні терморозширеного графіту відбувається переважно за рахунок розшарування вздовж базальної площини.

Встановлено, що температура максимальної швидкості окиснення зразка терморозширеного графіту на 150 °С нижча ніж у випадку природного графіту, що обумовлено зростанням його дисперсності внаслідок утворення графенових наноблоків товщиною близько 30–35 нм при терморозширенні.

Квантовохімічним розрахунком кластерних моделей графіту з трьох молекул коронену C₂₄H₁₂ підтверджено, що окиснення графіту киснем з утворенням дефектних структур і молекули CO₂ є енергетично вигідним лише шляхом видалення атома вуглецю з бічної поверхні графіту (енергетичний ефект реакції –325 кДж/моль).

Література

1. El-Genk M.S., Tournier J.-M.P. Comparison of oxidation model predictions with gasification data of IG-110, IG-430 and NBG-25 nuclear graphite // *Journal of Nuclear Materials*. – 2012. – V. 420. – P. 141–158.
2. Kane J.J., Karthik C., Ubic R., Windes W.E., Butt D.P. An oxygen transfer model for high purity graphite oxidation // *Carbon*. – 2013. – V. 59. – P. 49–64.
3. Kim E.S., No H.C. Experimental study on the oxidation of nuclear graphite and development of an oxidation model // *Journal of Nuclear Materials*. – 2006. – V. 349. – P. 182–194.
4. C.I. Contescu, T. Guldan, P. Wang, T.D. Burchell. The effect of microstructure on air oxidation resistance of nuclear graphite // *Carbon*. – 2012. – V. 50. – P. 3354–3366.
5. Chen D., Li Z., Miao W., Zhang Z. Effects of porosity and temperature on oxidation behavior in air of selected nuclear graphites // *Materials Transactions*. – 2012. – V. 53, N 6. – P. 1159–1163.
6. Thomas J. M. Microscopic studies of graphite oxidation // *Chemistry and Physics of Carbon* (Ed. P.L. Walker, Jr.). – V. 1. - Marcel Dekker, New York, 1965. – P. 122–202.
7. Badenhorst H., Rand B., Focke W.W. Modelling of natural graphite oxidation using thermal analysis techniques // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2010. – V. 99. – P. 211–228.
8. Jiang W., Nadeau G., Zaghbi K., Kinoshita K. Thermal analysis of the oxidation of natural graphite - effect of particle size // *Thermochimica Acta*. – 2000. – V. 351. – P. 85–93.
9. Zaghbi K., Nadeau G., Kinoshita K. Effect of graphite particle size on irreversible capacity loss // *J. Electrochem. Soc.* – 2000. – V. 147, N 6. – P. 2110–2115.
10. Zaghbi K., Song X., Kinoshita K. Thermal analysis of the oxidation of natural graphite: isothermal kinetic studies // *Thermochimica Acta*. – 2001. – V. 371. – P. 57–64.
11. Badenhorst H., Focke W. Comparative analysis of graphite oxidation behaviour based on microstructure // *J. Nuclear Mater.* – 2013. – V. 442. – P. 75–82.

12. Badenhorst H. Microstructure of natural graphite flakes revealed by oxidation: Limitations of XRD and Raman techniques for crystallinity estimates // *Carbon*. – 2014. – V. 66. – P. 674–690.
13. Nuclear Graphite. (Ed. by R. E. Nightingale). – Academic Press Inc., New York. – 1962. – 547 p.
14. Powder technology handbook. – 3rd ed (Eds. Masuda H., Higashitani K., Yoshida H.). – CRC Press Taylor and Francisc Group. – 2006. – 878 p.
15. Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A. et al. General atomic and molecular electronic – structure system: Review // *J. Comput. Chem.* – 1993. – V. 14. – P. 1347–1363.
16. Grimme S., Antony J., Ehrlich S., and Krieg H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu // *J. Chem. Phys.* – 2010. – V. 132, N 15. – P. 154104/1 – 154104/19.
17. Fukuda K., Kikuya K., Isono K. et al. Foliated natural graphite as the anode material for rechargeable lithium-ion cells // *J. Power Sources*. – 1997. – V. 69, N 1–2. – P. 165–168.
18. Sun G., Li X., Qu Y. et al. Preparation and characterization of graphite nanosheets from detonation technique // *Materials Letters*. – 2008. – V. 69, N 4–5. – P. 703–706.
19. Walker P.L., MacKinstry H.A., Pustinger J.V. X-Ray Diffraction studies on carbon gasification // *Industrial and engineering chemistry*. – 1954. – V. 46, N 8. – P. 47–55.
20. Patterson A.L. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination // *Physical Rev.* – 1939. – V. 56, N 10. – P. 978–982.
21. Warren B.E. X-Ray Diffraction. - New York: Dover Publications Inc., 1990. – 381 p.
22. Taylor A. On the measurement of particle size by the X-ray method // *Phil. Magazine Series 7*. – 1941. – V. 31, N 207. – P. 339 – 347.
23. Bragg W.L. The Diffraction of Short Electromagnetic Waves by a Crystal // *Proc. Cambridge Phil. Soc.* – 1913. – V. 17. – P. 43–57.
24. Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W. et al. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (recommendations) // *Pure Appl. Chem.* – 1985. – V. 57, N 4. – P. 603–619.
25. Насєдкін Д.Б., Бабич І.В., Плюто Ю.В. Вивчення графєнових наноблоків в терморозширеному графіті // *Доп. НАН України*. – 2011. – № 10. – С. 119–124.
26. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 90th ed. (Ed.-in-Chief Lide D.R.) // Taylor and Francis Group LLC. – 2010. – 2760 p.
27. Magampa P.P., Manyala N., Focke W.W. Properties of graphite composites based on natural and synthetic graphite powders and a phenolic novolac binder // *Journal of Nuclear Materials*. – 2013. V, N 1–3. – P. 76–83.
28. Honda T., Saito T., Horiguchi Y. A D. T. A. Study on the Oxidation of Carbon and Graphite // *Tanso*. – 1973. – V. 1973. – N 72. – P. 14–20.
29. Zhao Y., Truhlar D.G. A prototype for graphene material simulation: structures and interaction potentials of coronene dimers // *J. Phys. Chem. C*. – 2008. – V. 112, N 11. – P. 4061–4067.
30. Ruuska H., Pakkanen T.A. Ab Initio Study of Interlayer Interaction of Graphite: Benzene-Coronene and Coronene Dimer Two-layer Models // *J. Phys. Chem. B*. – 2001. – V. 105, N 39. – P. 9541–9547.
31. Zhikol O.A., Shishkin O.V., Lyssenko K.A., Leszczynski J. Electron density distribution in stacked benzene dimers: A new approach towardz the estimation of stacking interaction energies // *J. Chem. Phys.* – 2005. – V. 122, N 14. – P.144104/1–144104/8.
32. Tauer T.P., Sherill C.D. Beyond the benzene dimer: an investigation of the additivity of π - π interactions // *J. Phys. Chem. A*. – 2005. – V. 109, N 46. – P.10475–10478.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛЕНИЯ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА

Д.Б. Наседкин, А.Г. Гребенюк, И.В. Бабич, Ю.В. Плюто, Н.Т. Каретль

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, e-mail: nasiedkindm@gmail.com*

Термогравиметрическим методом изучен процесс окисления воздухом природного и терморасширенного графита с площадью удельной поверхности соответственно 1 и 32 м²/г. Подтверждено, что увеличение площади удельной поверхности происходит преимущественно за счёт расслоения природного графита вдоль базальной плоскости во время термического расширения. Установлено, что температура максимальной скорости окисления образца терморасширенного графита на 150 °С ниже, чем в случае природного графита, что обусловлено возрастанием его дисперсности вследствие образования графеновых наноблоков толщиной около 30–35 нм в результате терморасширения. С использованием квантовохимических расчётов кластерных моделей графита из трёх молекул коронена C₂₄H₁₂ показано, что окисление графита кислородом с образованием дефектных структур и молекулы CO₂ энергетически выгодно лишь путём удаления атома углерода с боковой поверхности графита (энергетический эффект реакции – 325 кДж/моль).

EXPERIMENTAL AND THEORETICAL STUDY OF EXPANDED GRAPHITE OXIDATION

D.B. Nasiedkin, A.G. Grebenyuk, I.V. Babich, Yu.V. Plyuto, M.T. Kartel

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, e-mail: nasiedkindm@gmail.com*

The process of air oxidation of natural and thermally expanded graphite samples with specific surface area of 1 and 32 m²/g, respectively, was investigated by thermogravimetric method. It has been proved that the increase of the surface area of expanded graphite occurs mainly due to exfoliation of natural graphite along the basal plane during thermal expansion. It has been found out that the temperature of maximum oxidation rate of the expanded graphite is 150 °C lower than that of the natural graphite due its dispersion increase because of the formation of graphene nanoblocks with thickness of about 30–35 nm as a result of thermal expansion. The quantum chemical calculations of graphite cluster models formed by three coronene C₂₄H₁₂ molecules have confirmed that air oxidation of graphite resulting in the formation of defect structures and CO₂ is energetically favorable only by removing carbon atom from the lateral surface of graphite (the reaction energy of –325 kJ/mol).