

<https://doi.org/10.30857/2786-5371.2022.5.7>

УДК 66.08:
620.3

¹ШОЛОГОН В. І., ²ВАХІТОВ Р. А., ¹ТАРАН Н. А.,
¹ВАХІТОВА Л. М., ^{1,2}БЕССАРАБОВ В. І.

¹ Інститут фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН
України, Київ, Україна

² Київський національний університет технологій та дизайну, Україна

СИНТЕЗ ТА ІДЕНТИФІКАЦІЯ ОКСИНІТРАТУ ГРАФІТУ

Мета. Дослідження закономірностей утворення оксинітрату графіту в системі графіт-азотна кислота з ідентифікацією продукту реакції при варіюванні часу синтезу та співвідношення реагентів.

Методика. Оксинітрат графіту отримували окисленням природного лускатого графіту димлячою азотною кислотою. Методом FTIR-спектроскопії та рентгенофазового аналізу визначали структуру продукту реакції.

Результати. Досліджено процеси окислення та інтеркаляції графіту в системі графіт-димляча HNO_3 з процедурою ізотермічної витримки реакційної суміші. Встановлено, що при взаємодії графіту з димлячою азотною кислотою при температурі 60–95 °С з наступною ізотермічною витримкою в температурному режимі 20–30 °С утворюється нова гібридна графітова сполука – оксинітрат графіту. Цей продукт представляє собою оксид графіту другого та третього ступенів інтеркаляції з фрагментами графенових ґраток та одностінних вуглецевих нанотрубок, інтеркальований нітрат-аніонами та сольватований азотною кислотою. Визначено оптимальні умови синтезу оксинітрату графіту: час перемішування реакційної суміші графіт-димляча азотна кислота – 10 хв; температурний режим процесу інтеркаляція-окислення – 85 °С; співвідношення HNO_3 : графіт – 0,5–1 cm^3/g ; тривалість ізотермічної витримки – 24 год. За даними ІЧ-досліджень структурні фрагменти нітрату графіту представлені внутрішньоґратковими іонними парами поліаренових катіонів (або катіон-радикалів) з інтеркальованими нітрат-аніонами та сольватолігандами. В свою чергу, інтеркальовані шарові структури графенів, функціоналізовані кисневими групами: гідроксильними, хіноїдними, простими, лактонними тощо. Отримані результати дозволяють рекомендувати оксинітрат графіту як перспективний стабільний протягом тривалого часу наноматеріал для нових ефективних технологій.

Наукова новизна. Вперше отримано нітрат оксиду графіту – гібридну графітову структуру оксиду графіту, інтеркальованого нітрат-аніонами.

Практична значимість. Визначені оптимальні умови синтезу оксинітрату графіту, що можуть бути використаними при розробці відповідних нанотехнологій.

Ключові слова: оксинітрат графіту; сполуки інтеркальованого графіту; оксид графіту; графен; оксид графену.

Вступ. Оксид графіту (OG) та його окиснена сполука – графен широко використовуються в різноманітних галузях науки та промисловості - біотехнології, медицині [1, 2], електроніці [3, 4], інженерії, полімерній хімії [5–7] тощо. Діапазон потенційних застосувань вуглецевих наноструктур (сполук інтеркальованого графіту, графену, нанотрубок) є досить об'ємним та перспективним, а інформація, наведена у відповідній літературі [1, 3], свідчить про те, що пошук ефективних методів отримання вуглецевих наноматеріалів є актуальним завданням сучасних хімічних технологій.

Найбільш поширеним підходом до промислового виробництва похідних графену є окислення графіту з процедурами відшарування-відновлення отриманого оксиду графіту [4]. Основні методи синтезу OG, що представлені в дослідженнях Staudenmaier [8], Brodie [9], Hoffmann [10], Hummers та Offemann [11, 12], Tour [13, 14], розрізняються між собою за типом окислювача та температурним режимом процесу. Утворення OG за різними методами має спільні риси: при взаємодії графіту з окислювачами (KMnO_4 , HNO_3 , KClO_3) у середовищі

сильних кислот Бренстеда утворюються оксид графіту чи сполуки інтеркальованого графіту з різними аніонами $C_n^+ \cdot A^- \cdot xHA$, де $A^- = NO_3^-, HSO_4^-$ тощо [15] за схемою:



де C_n – фрагмент поліаренового шару матриці графіту;

HA – кислота Бренстеда (наприклад, сірчана, азотна, хлорна);

A^- – аніон відповідної кислоти Бренстеда;

O_x – сильний неорганічний окислювач.

Метод Hummers, що докладно описаний у роботі [16], вважається найбільш безпечним та розповсюдженим підходом до синтезу оксиду графіту. Окислення графіту за цим методом відбувається у суміші сірчаної кислоти, нітрату натрію та перманганату калію при температурі близько 45 °C протягом 2 год. Щоб отримати більш високий ступінь окислення графіту та видалити марганець з дисперсії в отриману суспензію додають пероксид водню (рис. 1).

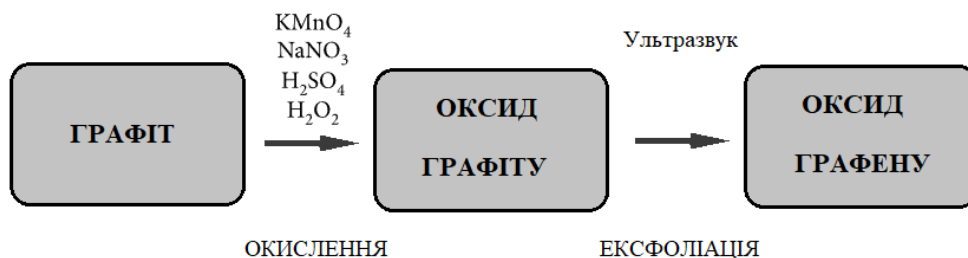


Рис. 1. Утворення оксидів графіту та графену за методом Hummers

Структура та хімічний склад ОГ залежить головним чином від типу вихідного графіту, ступеню дисперсності та його структурних параметрів, умов отримання – температурний режим, тип розчинника та окислювача, час реакції тощо [3, 17, 18]. В загальному випадку отриманий оксид графіту являє собою багат шарову структуру, що містить різні функціональні групи: гідроксили, карбоксили [19], епоксиди [20], хіноїдні структури [21]. Наявність в ОГ гідрофільних кисневих груп обумовлює нестабільність продукту, його схильність до екзотермічних реакцій диспропорціонування [22, 23], що значно знижує час зберігання, а також значно змінює фізико-хімічні властивості ОГ.

Для вирішення цієї проблеми в дослідженнях Guan [23] та Zhang [24] пропонується заміщення кисневих груп на нітрогрупу з утворенням стабільних нітрованих похідних окису графіту. Однак в роботах [23, 24] авторами не розглядається вірогідна присутність в системах оксид графіту/сірчана кислота/азотна кислота сполук інтеркальованого графіту. Тим часом відомо, що результатом обробки графіту азотною кислотою є утворення в реакційному середовищі нітрату графіту (NG) другої стадії. [25, 26], який відноситься до сполук інтеркальованого графіту (CIG) та може застосовуватися у різних промислових галузях як попередник сполук графену, каталізатор, компонент інтумесцентних композицій [27, 28].

Відомо також, що при використанні як кислоти Бренстеда димлячої азотної кислоти технологія отримання сполук інтеркальованого графіту ($C_n^+NO_3^- \cdot xHNO_3$) значно спрощується, бо димляча азотна кислота виконує мінімум три функції: вона є окислювачем вуглецю графіту, постачальником нітратних аніонів й молекул азотної кислоти, що сольватують нітратні аніони [29, 30].

Постановка завдання. Аналіз літературних даних щодо методів синтезу та ідентифікації оксиду та сполук інтеркальованого графіту дозволяє зробити припущення, в

системі графіт-азотна кислота при підвищених температурах ($\geq 60^{\circ}\text{C}$) є вірогідним здійснення двох незалежних процесів:

- інтеркаляція графіту з утворенням NG;
- окислення вуглецю графенових фрагментів з утворенням кисневих функціональних груп, характерних для ОГ.

Таким чином утворюється гібридний графітовий продукт (рис. 2), який поєднує властивості NG та ОГ та у цьому дослідженні має назву оксинітрат графіту (ONG).

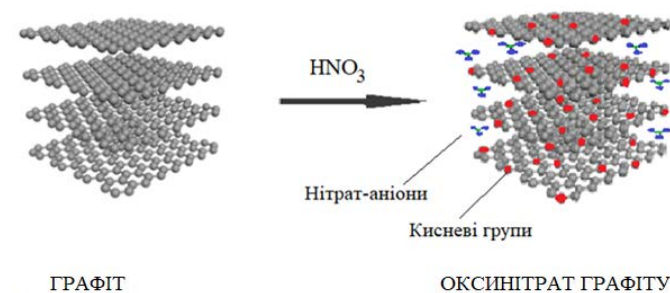


Рис. 2. Структура оксинітрату графіту

Апріорі можна припустити, що структура ONG є рішенням проблеми розшарування графіту на графенові моношари за рахунок послаблення взаємодій в міжшаровому просторі нітрату графіту. Слід відмітити, що інформація про подібні гібридні графітові структури в літературі відсутня, а технологічність синтезу та хімічна стійкість ONG протягом тривалого часу робить їх перспективним вихідним матеріалом для отримання графенів та інших вуглецевих наноматеріалів.

Мета роботи – дослідження закономірностей утворення оксинітрату графіту в системі графіт-азотна кислота з ідентифікацією продукту реакції при варіюванні температури, часу синтезу та співвідношення реагентів.

Результати дослідження. В дослідженні використовували димлячу азотну кислоту ($\rho = 1,50 \text{ г/см}^3$) та кристалічний малозольний графіт Заваллівського родовища (Україна) марки ГСМ-1 з фракціонованим лінійним розміром частинок $0,200\text{--}0,315 \text{ мкм}$.

FTIR-спектри отримані для порошкоподібних сумішей графітових зразків (5%) та KBr (95%) за допомогою приладу Perkin-Elmer Spectrum RXI FT-IR System. Зміни просторової структури графітового каркасу оцінювали методом рентгенофазового аналізу (РФА) на приладі ДРОН-3М з джерелом випромінювання $\text{CuK}\alpha$ ($0,154181 \text{ нм}$, 30 кВ , 20 мА). Дифрактограми реєстрували в діапазоні кутів 2θ $5\text{--}100$ град зі швидкістю розгортки 1 град/хв . Кутове становище рефлексів визначали з точністю $\pm 0,02$ град.

Синтез оксинітрату графіту. Нітрат оксиду графіту (№ 1–11) отримували у дві стадії: обробка графіту димлячою азотною кислотою та ізотермічна витримка отриманого оксинітрату графіту.

В реактор місткістю 40 см^3 , обладнаний сорочкою та вертикальною мішалкою, що обертається зі швидкістю $(400 \pm 10) \text{ об/хв}$, поміщали 10 г графіту. Для нагрівання реактору в його сорочку за допомогою циркуляційного термостату марки U-3 безперервно подавали воду, температуру якої контролювали з точністю $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$. При температурі 85°C графіт перемішували протягом 10 хв . Додавали азотну кислоту в кількості від $0,5$ до 10 см^3 , що забезпечує співвідношення HNO_3 : графіт в діапазоні $0,05\text{--}1,0 \text{ см}^3/\text{г}$. Реакційну суміш перемішували протягом заданого часу, переносили в чашку Петрі, розподіляли рівномірним шаром та визначали масу реакційної суміші (m_1) протягом часу ізотермічної витримки. Суміш витримували в контакт з атмосферою протягом 24 діб при температурі $25\text{--}30^{\circ}\text{C}$ до досягнення постійної ваги твердого продукту – оксинітрату графіту (m_{ONG}). Отриманий

продукт є сухим лускатим порошком з металевим блиском, який візуально не відрізняється від вихідного графіту.

В табл. 1 представлені умови синтезу і вміст інтеркаланту (азотної кислоти) в оксинітраті графіту при варіюванні співвідношення HNO_3 : графіт. В умовах синтезу оксинітрату графіту, які описані вище, процес окислювальної інтеркаляції графіту димлячою азотною кислотою здійснюється за схемою [29]: за рахунок рівноваги



в кислоті утворюється катіон нітронію NO_2^+ ; катіон нітронію окислює вуглець графітової ґратки з виділенням діоксиду азоту та утворенням поліаренових катіонів C_n^+ :



нітрат-аніон інтеркалюється в графітову матрицю для компенсації позитивного заряду вуглецю з утворенням внутрішньограткових іонних пар $\text{C}_n^+ \text{NO}_3^-$ згідно з рівнянням (1). В свою чергу азотна кислота сольватує утворені структури ONG.

Після закінчення синтезу виділення NO_2 не спостерігається, а кінцевий продукт є сумішшю ONG, HNO_3 , що не задіяна в хімічних перетвореннях (2), (3), та води. При цьому вага реакційної суміші після закінчення синтезу (m_1) завжди менше початкової маси стартової суміші графіту і HNO_3 (m_0), як показано на рис. 3 для системи HNO_3 : графіт (№ 11, табл. 1). Протягом ізотермічної витримки спостерігається монотонне зниження маси реакційної суміші до постійного значення, яке є масою цільового продукту ONG (m_{ONG}). Ця маса не змінюється тривалий час (на протязі 12 місяців), що свідчить про стабільність ONG, отриманого в запропонованих умовах. Для кількісної оцінки ступеню перетворення вихідного графіту у ONG використовували значення приросту маси Δm_{ONG} (%) по відношенню до маси графіту (10 г для зразків 1–11, табл. 1).

Таблиця 1

Вміст інтеркаланту в ONG

Зразок	Витрати азотної кислоти, $\text{cm}^3/10 \text{ г графіту}$	Вміст інтеркаланту m_i , % мас.	
		свіжоприготовлений продукт (m_1)	кінцевий продукт (m_2)
1	0,5	2,3	2,3
2	1	5,5	5,2
3	2	12,5	11,9
4	3	21,1	17,4
5	4	25,7	20,2
6	5	36,8	23,4
7	6	35,6	21,5
8	7	45,5	23,2
9	8	50,0	25,0
10	9	67,7	29,6
11	10	70,6	29,5

На рис. 4 продемонстровано вплив часу синтезу ONG в системі HNO_3 : графіт (№ 11, табл. 1) на приріст маси продукту (Δm_{ONG}) після ізотермічної витримки протягом 1 доби. Залежність має екстремальний характер з максимальними значеннями приросту маси ONG в інтервалі часу синтезу 10–30 хв.

Вид кривої (рис. 4) є типовим при здійсненні у системі HNO_3 : графіт двох конкурентних процесів: утворення інтеркальованого продукту за рівняннями (1) та (3) та його руйнування за

рахунок вивільнення інтеркаланту з міжшарових просторів графіту. При цьому швидкість лімітуючою стадією є друга стадія, яка характеризується втратою маси продукту.

Процес функціоналізації та інтеркаляції поліаренових (графенових) шарів супроводжуються приростом маси графіту та в умовах експерименту, як свідчать дані рис. 4, повністю закінчується за 10 хв. Зменшення маси продукту на східній гілці кривої (рис. 4) свідчить про активну деінтеркаляцію ONG, яка прискорюється температурою синтезу 85 °С. При цьому термодеструкція кисневих функціональних груп графітової ґратки уявляється маловірогідною, оскільки гіпотетичні гідрокси-, карбоксил-, епоксидні групи є стабільними в температурних умовах експерименту.

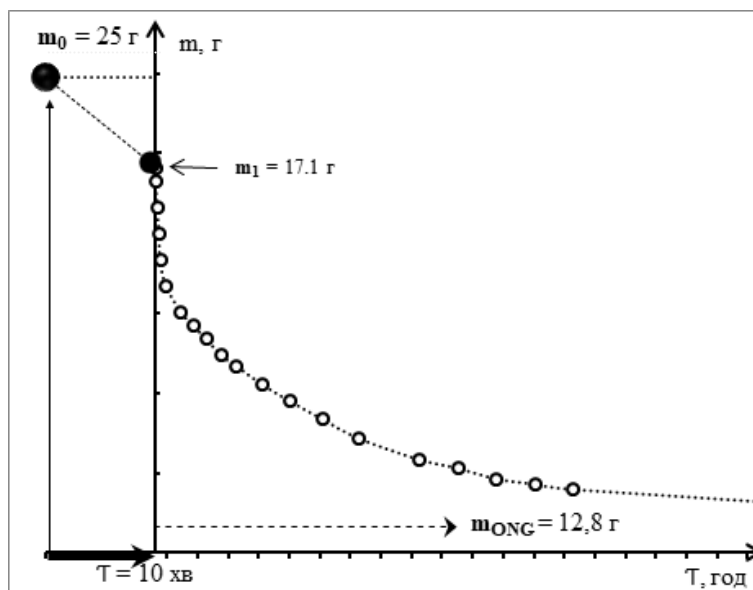


Рис. 3. Зміна маси продукту в процесі синтезу та ізометричної витримки в системі HNO_3 : графіт ($10 \text{ см}^3:10\text{г}$) при температурі 85 °С

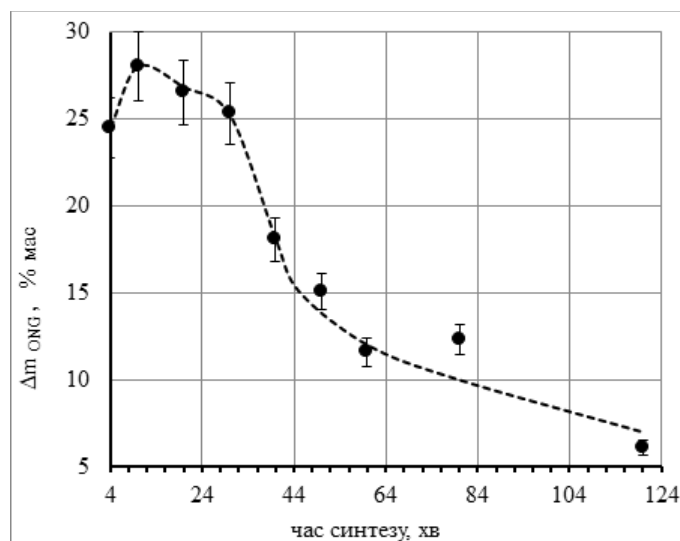


Рис. 4. Залежність величини приросту маси продукту Δm_{ONG} від часу синтезу в системі HNO_3 : графіт ($10 \text{ см}^3:10\text{г}$) при температурі 85 °С

Вплив співвідношення HNO_3 : графіт (α , $\text{см}^3/\text{г}$) на значення приросту маси Δm_1 (1) та Δm_{ONG} (2) відображено на рис. 5.

Значення приросту маси реакційної суміші після закінчення синтезу Δm_1 (1, рис. 5) очікувано лінійно зростає зі зростанням співвідношення α . В свою чергу, значення приросту маси ONG – Δm_{ONG} (2, рис. 5) досягає постійної величини (28–29%) при співвідношенні $\alpha = 1$.

Отримані результати дозволяють визначити оптимальні умови синтезу оксинітрату графіту: час перемішування реакційної суміші графіт-димляча азотна кислота – 10 хв; температурний режим процесу інтеркаляція-окислення – 85 °C; співвідношення HNO_3 : графіт – 0,5–1,0 $\text{cm}^3/\text{г}$; тривалість ізотермічної витримки – 24 год.

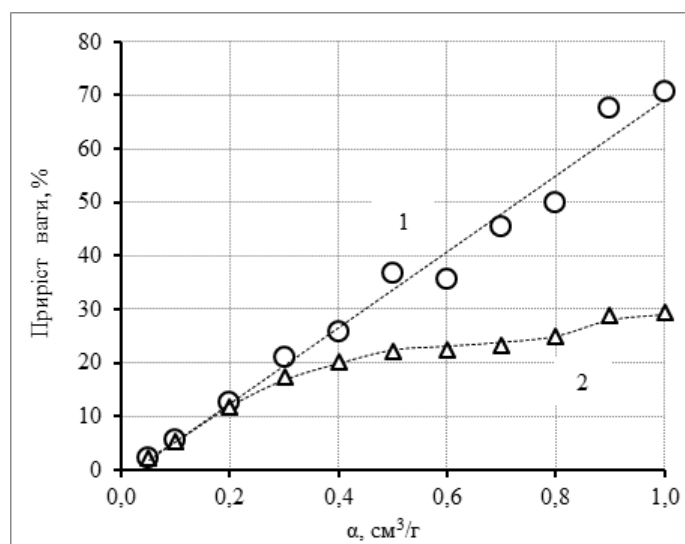


Рис. 5. Залежність величини приросту маси Δm_1 (1) та Δm_{ONG} (2) від співвідношення HNO_3 : графіт (α , $\text{cm}^3/\text{г}$): час синтезу 10 хв при температурі 85 °C

Для ідентифікації отриманого продукту було використано методи ІЧ- та РФА-аналізу. Слід наголосити, що ці методи є найбільш поширеними для вивчення структури графіту та його оксиду, а також сполук інтеркальованого графіту й за останні роки в науковій літературі накопичено чималий матеріал з цього питання [3, 4, 19, 31, 32]. Проте структура графітових та графенових сполук залишається дещо невизначеною, бо властивості кінцевих продуктів значно залежать від способу отримання, температури термічного відшарування, від типу графітового попередника, умов та ефектів старіння при зберіганні на повітрі. Тому зрозуміло, що як для оксидів графіту, так і для інтеркальованих сполук не можливо запропонувати єдину «справжню» молекулярну структуру, а в ідентифікації графітових продуктів існує велика ймовірність припущень, розбіжностей та аналогій.

FTIR-дослідження структури ONG. ІЧ-спектр оксинітрату графіту (зразок № 5, табл. 1) представлено на рис. 6.

Ідентифікацію оксинітрату графіту проводили із залученням літературних даних з вивчення структури оксиду графіту [31] та інтеркальованого нітрату графіту [32], що наведені у табл. 2. Результати, отримані за допомогою FTIR-спектроскопії, підтверджують існування кисневмісних груп в отриманому нітраті оксиду графіту: смуга поглинання при 3422 cm^{-1} відповідає валентними коливаннями групи -ОН; пік поглинання при 1775 cm^{-1} відноситься до карбонілу $\text{C}=\text{O}$ складноєфірних та лактонних груп; смуга 1625 cm^{-1} описує скелетні вібрації зв'язку $-\text{C}=\text{C}-$ неокисленого графіту; піки поглинання 1222 cm^{-1} та 1044 cm^{-1} пов'язані з валентними коливаннями групи $\text{C}=\text{O}$; коливання епоксидних груп спостерігається при 1041 та 979 cm^{-1} . В свою чергу дані ІЧ-спектра свідчать про наявність в ONG азотної кислоти, як у вигляді інтеркальованого аніону NO_3^- (смуги поглинання 1676, 1413, 1307, 844 cm^{-1}), так і у формі сольватної кислоти HNO_3 (1413, 1393 cm^{-1}).

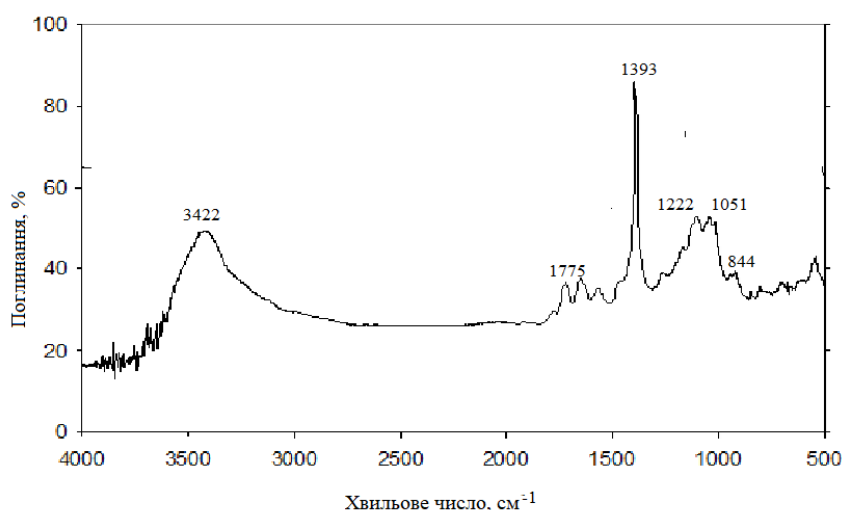


Рис. 6. ІЧ-спектр оксинітрату графіту

Таблиця 2

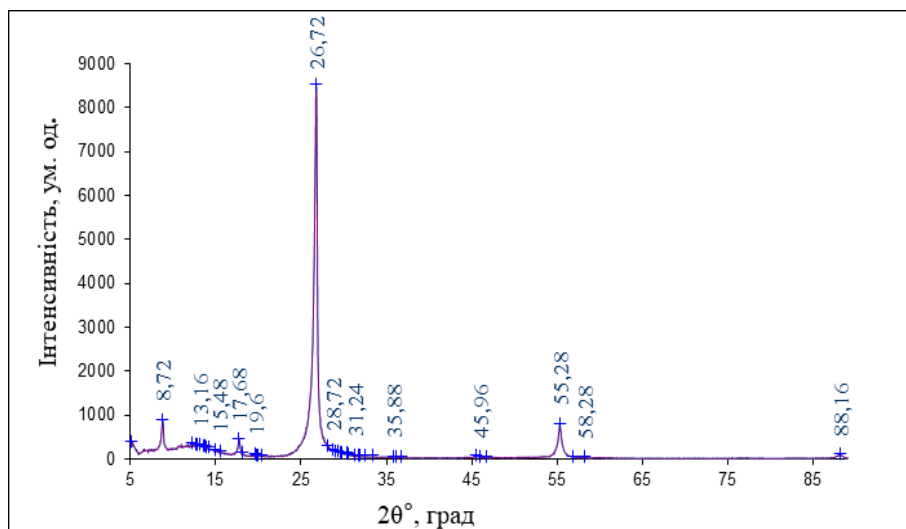
Дані FTIR-спектроскопії (хвильове число, cm^{-1}) оксиду графіту, нітрату графіту та оксинітрату графіту

Оксид графіту [31]	Нітрат графіту [32]		Оксинітрат графіту
	HNO_3	NO_3^-	
3422 (-OH)			3422
1720 (C=O)			1775
		1680	1676
1625 (-C=C-)	1410	1410	1413
	1395		1393
		1311	1307
1226 (-C-O-)			1222
1041, 979 (-C-O- епоксид)			1051, 982
		838	844

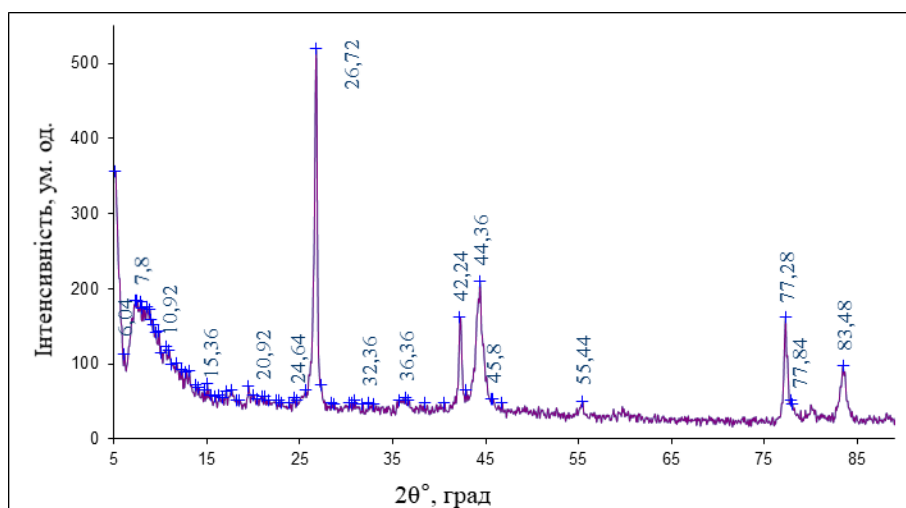
Більш детальний аналіз даних рис. 6 дозволяє констатувати відсутність вірогідної реакції нітрування графіту. В спектрі не виявлені ароматичні нітрогрупи - відповідні смуги поглинання в областях хвильових чисел $1560\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ та $1360\text{--}1340\text{ cm}^{-1}$ є відсутніми. Не ідентифіковані також і фенольні групи в інтервалі 1200 cm^{-1} (деформаційні O-H) та $1410\text{--}1310\text{ cm}^{-1}$ (валентні C-O). Хіноїдні групи проявляються смугою поглинання при 1650 cm^{-1} , а поглинання при 1710 cm^{-1} можна віднести до C=O-груп, поява яких можлива при окисленні периферійних ароматичних кілець графенів. В ІЧ-спектрі ідентифікуються майже всі функціональні групи, утворення яких можна припускати, виходячи із загальних знань про продукти окислення поліароматичних сполук азотною кислотою.

Таким чином, за даними FTIR-спектроскопії структура отриманого в цьому дослідженні оксинітрату графіту не суперечить гіпотезі, що даний продукт є гібридною сполукою між оксидом та нітратом графіту.

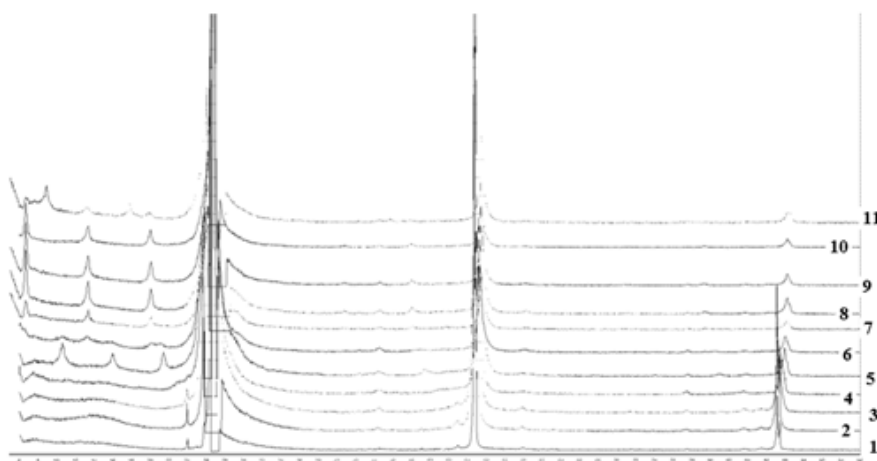
Рентгено-фазовий аналіз продукту. Методом РФА-аналізу підтверджена наявність фази оксиду графіту в ONG після процедури ізотермічної витримки. На рис. 7 представлені оглядові дифрактограми продукту окислення графіту димлячою азотною кислотою при співвідношенні HNO_3 : графіт $1\text{ cm}^3/\text{г}$.



(a)



(b)



(c)

Рис. 7. Оглядова дифрактограма продукту окислення графіту димлячою азотною кислотою: співвідношення HNO_3 : графіт $1 \text{ cm}^3/\text{г}$ – метод зйомки: паралельно до кристалографічної осі L_c (a), перпендикулярно до кристалографічної осі L_c (b); зразки № 1–11, табл. 1 (c)

На дифрактограмі визначено наступні рефлекси відображення від площин (00l) при значеннях 2θ : $8,72^\circ$ ($d = 10,140 \text{ \AA}$); $12,28^\circ$ ($d = 7,208 \text{ \AA}$); $17,68^\circ$ ($d = 5,016 \text{ \AA}$); $19,6^\circ$ ($d = 4,529 \text{ \AA}$); $26,72^\circ$ ($d = 3,336 \text{ \AA}$); $55,28^\circ$ ($d = 1,662 \text{ \AA}$); $88,16^\circ$ ($d = 1,109 \text{ \AA}$). Ці дані свідчать про утворення фазового складу графіту при його інтеркаляції-окисленні димлячою азотною кислотою. Графітна фаза присутня на усіх дифрактограмах зразків № 1–11 (табл. 1), що представлені на рис. 7, с, а її кількість зменшується із збільшенням азотної кислоти до співвідношення $\alpha=1$. Піки з кутом дифракції 2θ менш $26,72^\circ$ відносяться до утвореної в процесі окислення графіту фази оксиду графіту (рефлекси при 2θ : $6,72^\circ$, $8,92^\circ$ і $13,16^\circ$). За положенням рефлексу (100) (при $2\theta=42,24^\circ$; $d_{(100)}=2,139 \text{ \AA}$) розрахована постійна елементарної клітини $a = 2,431 \text{ \AA}$, яка на $0,03 \text{ \AA}$ менша за аналогічну величину у графіті. Цей факт говорить про те, що в ONG вуглеці в графенових площинах мають sp^2 -гібридизацію і тому кисневі групи можуть розташовуватись лише на периферії поліаренових ґраток.

Отримані результати з фазового складу продукту дозволяють ідентифікувати його як сполуку інтеркаляції графіту другого та третього ступенів інтеркаляції (при $\alpha \geq 0.7$), графенові ґратки якої по периферії функціоналізовані кисневовмісними групами. При цьому перехід структур ONG від вищого до нижчого ступеню інтеркаляції зростає зі збільшенням вагового співвідношення HNO_3 : графіт.

Висновки. Встановлено, що в результаті взаємодії графіту з димлячою азотною кислотою при температурі 85°C з наступною ізотермічною витримкою в температурному режимі $25\text{--}30^\circ\text{C}$ утворюється нова графітова сполука – оксинітрат графіту. Цей стабільний продукт має гібридну графітову структуру, яка уявляє собою периферійно окиснені графенові шари, міжплощинний простір яких заповнено нітрат-аніонами з сольватованими молекулами азотної кислоти.

За даними ІЧ-досліджень структурні фрагменти нітрату графіту представлені внутрішньоґратковими іонними парами поліаренових катіонів (або катіон-радикалів) з інтеркальованими нітрат-аніонами. В свою чергу, структури, подібні до оксиду графіту, представлені шарами поліаренів (графенів), що функціоналізовані кисневими групами: гідроксильними, хіноїдними, простими, лактонними тощо.

Отримані результати дозволяють рекомендувати оксинітрат графіту як перспективний стабільний протягом тривалого часу наноматеріал для нових ефективних технологій отримання оксиду графену. Подальші дослідження, пов'язані з оксинітратом графіту, будуть спрямовані на пошук практичних застосувань отриманого продукту.

References

Література

1. Vidya, H., Kumara, S. B. E., Sharma, S. C., Jayaprakash, G. K., Hariprasad, S. A. (2021). Effect of graphite oxide and exfoliated graphite oxide as a modifier for the voltametric determination of dopamine in presence of uric acid and folic acid. *Sci. Rep.*, 11, 24040.
2. Kaloudis, N., Zygouri, P., Chalmpes, N., Spyrou, K., Gournis, D., Pavlidis, I. V. (2022). Effect of Graphite Oxide on the Catalytic Behavior of (S)-Selective Amine Transaminases. *Front. Catal.*, 1: 803850.
3. Muzyka, R., Drewniak, S., Pustelny, T., Sajdak, M., Drewniak, Ł. (2021). Characterization of Graphite Oxide and Reduced Graphene Oxide Obtained from Different Graphite Precursors and Oxidized by Different Methods Using Raman Spectroscopy Statistical Analysis. *Materials*, 14(4), 769.

1. Vidya H., Kumara S. B. E., Sharma S. C., Jayaprakash G. K., Hariprasad S. A. Effect of graphite oxide and exfoliated graphite oxide as a modifier for the voltametric determination of dopamine in presence of uric acid and folic acid. *Sci. Rep.* 2021. Vol. 11. 24040.
2. Kaloudis N., Zygouri P., Chalmpes N., Spyrou K., Gournis D., Pavlidis I. V. Effect of Graphite Oxide on the Catalytic Behavior of (S)-Selective Amine Transaminases. *Front. Catal.* 2022. Vol. 1. 803850.
3. Muzyka R., Drewniak S., Pustelny T., Sajdak M., Drewniak Ł. Characterization of Graphite Oxide and Reduced Graphene Oxide Obtained from Different Graphite Precursors and Oxidized by Different Methods Using Raman

4. Drewniak, S., Muzyka, R., Stolarczyk, A., Pustelny, T., Kotyczka-Morańska, M., Setkiewicz, M. (2016). Studies of Reduced Graphene Oxide and Graphite Oxide in the Aspect of Their Possible Application in Gas Sensors. *Sensors*, 16(1), 103.
5. Thangamuthu, M., Hsieh, K. Y., Kumar, P. V., Chen, G.-Y. (2019). Graphene- and Graphene Oxide-Based Nanocomposite Platforms for Electrochemical Biosensing Application. *International Journal of Molecular Sciences*, 20(12), 2975.
6. Zeighampour, F., Khoddami, A., Hadadzadeh, H., Ghane, M. (2022). Thermal conductivity enhancement of shape-stabilized phase change nanocomposites via synergistic effects of electrospun carbon nanofiber and reduced graphite oxide nanoparticles. *Journal of Energy Storage*, 51, 104521.
7. Shahriari, S., Sastry, M., Panjkar, S., Raman, R. K. S. (2021). Graphene and Graphene Oxide as a Support for Biomolecules in the Development of Biosensors. *Nanotechnol. Sci. Appl.*, 14: 197–220.
8. Brodie, B. C. (1960). Sur le poids atomique du graphite (On the atomic weight of graphite). *Ann. Chim. Phys.*, 59: 466–472.
9. Staudenmaier, L. (1898). Verfahren zur darstellung der graphitsäure. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 31: 1481–1487.
10. Hofmann, U., Holst, R. (1939). Über die Säurenatur und die Methylierung von Graphitoxyd. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 72: 754–771.
11. Pat. 2798878 US, MPK S01V 31/00. Preparation of graphitic acid. Hummers W. S. (US), patentovlasnyk National Lead Company. (US). № US444400; zaiavl. 19.07.1954; opubl. 09.07.1957. URL: www.uspto.gov.
12. Dimiev, A.M., Eigler, S. (2016). Graphene Oxide: Fundamentals and Applications, 1st ed.; John Wiley & Sons: Chichester, West Sussex, UK, 439 p.
13. Chua, C.K.; Pumera, M. (2014). Chemical reduction of graphene oxide: A synthetic chemistry viewpoint. *Chem. Soc. Rev.*, 43: 291–312.
14. Marcano, D. C., Kosynkin, D. V., Berlin, J. M., Sinitskii, A., Sun, Z., Slesarev, A., Alemany, L. B., Lu, W., Tour, J. M. (2010). Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano*, 4: 4806–4814.
4. Drewniak S., Muzyka R., Stolarczyk A., Pustelny T., Kotyczka-Morańska M., Setkiewicz M. Studies of Reduced Graphene Oxide and Graphite Oxide in the Aspect of Their Possible Application in Gas Sensors. *Sensors*. 2016. Vol. 16(1). 103.
5. Thangamuthu M., Hsieh K. Y., Kumar P. V., Chen G.-Y. Graphene- and Graphene Oxide-Based Nanocomposite Platforms for Electrochemical Biosensing Application. *International Journal of Molecular Sciences*. 2019. Vol. 20(12). 2975.
6. Zeighampour F., Khoddami A., Hadadzadeh H., Ghane M. Thermal conductivity enhancement of shape-stabilized phase change nanocomposites via synergistic effects of electrospun carbon nanofiber and reduced graphite oxide nanoparticles. *Journal of Energy Storage*. 2022. Vol. 51. 104521.
7. Shahriari S., Sastry M., Panjkar S., Raman R. K. S. Graphene and Graphene Oxide as a Support for Biomolecules in the Development of Biosensors. *Nanotechnol. Sci. Appl.* 2021. Vol. 14. P. 197–220.
8. Brodie B.C. Sur le poids atomique du graphite (On the atomic weight of graphite). *Ann. Chim. Phys.* 1960. 59. P. 466–472.
9. Staudenmaier L. Verfahren zur darstellung der graphitsäure. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1898. Vol. 31. P. 1481–1487.
10. Hofmann U., Holst R. Über die Säurenatur und die Methylierung von Graphitoxyd. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 1939. Vol. 72. P. 754–771.
11. Pat. 2798878 US, МПК C01B 31/00. Preparation of graphitic acid. Hummers W. S. (US), патентовласник National Lead Company. (US). № US444400; заявл. 19.07.1954; опубл. 09.07.1957. URL: www.uspto.gov.
12. Dimiev A. M., Eigler S. Graphene Oxide: Fundamentals and Applications, 1st ed.; John Wiley & Sons: Chichester, West Sussex, UK, 2016. 439 p.
13. Chua C.K., Pumera M. Chemical reduction of graphene oxide: A synthetic chemistry viewpoint. *Chem. Soc. Rev.* 2014. Vol. 43. P. 291–312.
14. Marcano D. C., Kosynkin D. V., Berlin J. M., Sinitskii A., Sun Z., Slesarev A., Aleman L. B., Lu W., Tour J. M. Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano*. 2010. Vol. 4. P. 4806–4814.

15. Dreyer, D. R., Park, S., Bielawski, C. W., Ruoff, R. S. (2010). The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.*, 39: 228–240.
16. Sun, L., Fugetsu, B. (2013). Mass production of graphene oxide from expanded graphite. *Mater. Lett.*, 109: 207–210.
17. Botas, C., Alvarez, P., Blanco, C., Santamaria, R., Granda, M., Ares, P., Rodriguez-Reinoso, F., Menendez, R. (2012). The effect of the parent graphite on the structure of graphene oxide. *Carbon*, 50: 275–282.
18. Chen, H., Yang, Y., Boyle, D. T., Jeong, Y. K., Xu, R., de Vasconcelos, L. S., ... Cui, Y. (2021). Free-standing ultrathin lithium metal-graphene oxide host foils with controllable thickness for lithium batteries. *Nature Energy*, 6(8): 790–798.
19. Muzyka, R., Drewniak, S., Pustelny, T., Chrubasik, M., Gryglewicz, G. (2018). Characterization of graphite oxide and reduced graphene oxide obtained from different graphite precursors and oxidised by different methods using Raman spectroscopy. *Materials*, 7, 1050.
20. McAllister, M. J., Li, J. L., Adamson, D. H., Schniepp, H. C., Abdala, A. A., Liu, J., Herrera-Alonso, M., Milius, D. L., Car, R., Prud'homme, R. K., Aksay, A. I. (2007). Single sheet functionalised graphene by oxidation and thermal expansion of graphite. *Chem. Mater.*, 19: 4396–4404.
21. Aliyev, E., Filiz, V., Khan, M. M., Lee, Y. J., Abetz, C., Abetz, V. (2019). Structural Characterization of Graphene Oxide: Surface Functional Groups and Fractionated Oxidative Debris. *Nanomaterials*, 9(8), 1180.
22. Krishnan, D., Kim, F., Luo, J., Cruz-Silva, R., Cote, L. J., Jang, H. D., Huang, J. (2012). Energetic graphene oxide: Challenges and opportunities. *Nano Today*, 7: 137–152.
23. Guan, F., Ren, H., Yu, L., Cui, Q., Zhao, W., Liu, J. (2021). Nitrated Graphene Oxide Derived from Graphite Oxide: A Promising Energetic Two-Dimensional Material. *Nanomaterials*, 11, 58.
24. Zhang, W., Luo, Q., Duan, X., Zhou, Y., Pei, C. (2014). Nitrated graphene oxide and its catalytic activity in thermal decomposition of ammonium perchlorate. *Materials Research Bulletin*, 50: 73–78.
25. Chen, D., Feng, H., Li, J. (2012). Graphene Oxide: Preparation, Functionalization, and Electrochemical Applications. *Chemical Reviews*, 112(11): 6027–6053.
26. Saidaminov, M. I., Maksimova, N. V., Zatonskih, P. V., Komarov, A. D., Lutfullin, M. A., Sorokina, N. E., Avdeev, 15. Dreyer D. R., Park S., Bielawski C. W., Ruoff R. S. The chemistry of graphene oxide. *Chem. Soc. Rev.* 2010. Vol. 39. P. 228–240.
16. Sun L., Fugetsu, B. Mass production of graphene oxide from expanded graphite. *Mater. Lett.* 2013. Vol. 109. P. 207–210.
17. Botas C., Alvarez P., Blanco C., Santamaria R., Granda M., Ares P., Rodriguez-Reinoso F., Menendez R. The effect of the parent graphite on the structure of graphene oxide. *Carbon*. 2012. Vol. 50. P. 275–282.
18. Chen H., Yang Y., Boyle D. T. et al. Free-standing ultrathin lithium metal-graphene oxide host foils with controllable thickness for lithium batteries. *Nat. Energy*. 2021. Vol. 6. P. 790–798.
19. Muzyka R., Drewniak S., Pustelny T., Chrubasik M., Gryglewicz G. Characterization of graphite oxide and reduced graphene oxide obtained from different graphite precursors and oxidised by different methods using Raman spectroscopy. *Materials*. 2018. Vol. 7. 1050.
20. McAllister M. J., Li J. L., Adamson D. H., Schniepp H. C., Abdala A. A., Liu J., Herrera-Alonso M., Milius D. L., Car R., Prud'homme R. K., Aksay A. I. Single sheet functionalised graphene by oxidation and thermal expansion of graphite. *Chem. Mater.* 2007. Vol. 19. P. 4396–4404.
21. Aliyev E., Filiz V., Khan M. M., Lee Y. J., Abetz C., Abetz V. Structural Characterization of Graphene Oxide: Surface Functional Groups and Fractionated Oxidative Debris. *Nanomaterials*. 2019. Vol. 9(8). 1180.
22. Krishnan D., Kim F., Luo J., Cruz-Silva R., Cote L. J., Jang H. D., Huang J. Energetic graphene oxide: Challenges and opportunities. *Nano Today*. 2012. Vol. 7. P. 137–152.
23. Guan F., Ren H., Yu L., Cui Q., Zhao W., Liu J. Nitrated Graphene Oxide Derived from Graphite Oxide: A Promising Energetic Two-Dimensional Material. *Nanomaterials*. 2021. Vol. 11. 58.
24. Zhang W., Luo Q., Duan X., Zhou Y., Pei C. Nitrated graphene oxide and its catalytic activity in thermal decomposition of ammonium perchlorate. *Materials Research Bulletin*. 2014. V. 50. P. 73–78.
25. Chen D., Feng H., Li J. Graphene Oxide: Preparation, Functionalization, and Electrochemical Applications. *Chemical Reviews*. 2012. Vol. 112(11). P. 6027–6053.
26. Saidaminov M. I., Maksimova N. V., Zatonskih P. V., Komarov A. D., Lutfullin M.

- V. V. (2013). Thermal decomposition of graphite nitrate. *Carbon*, 59: 337–343.
27. Salvatore, M., Carotenuto, G., De Nicola, S., Camerlingo, C., Ambrogio, V., Carfagna, C. (2017). Synthesis and Characterization of Highly Intercalated Graphite Bisulfate. *Nanoscale Research Letters*, 12(1), 167.
28. Vakhitova, L. M., Plavan, V. P., Shologon, V. I., Kalafat, K. V., Taran, N. A., Bessarabov, V. I. (2020). Pidvyshchennia vohnezakhysnoi efektyvnosti intumescentsnykh epoksydnykh pokryttiv spolukamy interkalovanoho hrafitu [Increase of the fire retardant efficiency of intumescent epoxy coatings by intercalated graphite compounds]. *Visnyk Kyivskoho natsionalnoho universytetu tekhnolohii ta dyzainu. Seriya Tekhnichni nauky*, 6 (152): 55–65 [in Ukrainian].
29. Yaroshenko, A. P., Popov, A. F., Shapranov, V. V. (1994). Tekhnologicheskiye aspekty sinteza soley grafita. [Technological aspects of the synthesis of graphite salts]. *Zhurn. prikl. khimii*, 67(2): 204–211 [in Russian].
30. A.s. 1657474 SSSR. MKI5 S 01 V 31/04. Spособ polucheniya termicheski rasshirennogo grafita [Method for obtaining thermally expanded graphite]. G. I. Titelman. D. M. Bochkis. E. V. Gorozhankin et al.; IHEOS im. A. H. Hesmeyanova AN SSSR; Novomoskovskiy filial gos. in-ta azotnoy prom-sti i prod. organ. sinteza; № 4458644/26; zayavl. 11.07.1988; opubl. 23.06.1991; Byul. № 23. [in Russian].
31. Kartick, B., Srivastava, S. K., Srivastava, I. (2013). Green Synthesis of Graphene. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 13(6): P. 4320–4324.
32. Conrad, M. P., Strauss, H. L. (1985). Infrared transmission spectrum of nitrate-intercalated graphite. *Physical Review B*, 31(10): 6669–6675.
- A., Sorokina N. E., Avdeev V. V. Thermal decomposition of graphite nitrate. *Carbon*. 2013. Vol. 59. P. 337–343.
27. Salvatore M., Carotenuto G., De Nicola S., Camerlingo C., Ambrogio, V., Carfagna C. Synthesis and Characterization of Highly Intercalated Graphite Bisulfate. *Nanoscale Research Letters*. 2017. Vol. 12(1). 167.
28. Вахітова Л. М., Плаван В. П., Шологон В. І., Калафат К. В., Таран Н. А., Бессарабов В. І Підвищення вогнезахисної ефективності інтумесцентних епоксидних покриттів сполуками інтеркальованого графіту. *Вісник Київського національного університету технологій та дизайну. Серія Технічні науки*. 2020. № 6 (152). С. 55–65.
29. Ярошенко А. П., Попов А. Ф., Шапранов В. В. Технологические аспекты синтеза солей графита. *Журн. прикл. химии*. 1994. Т. 67, № 2. С. 204–211.
30. А.с. 1657474 СССР. МКИ5 С 01 В 31/04. Способ получения термически расширенного графита. Г. И. Тительман, Д. М. Бочкис, Э. В. Горожанкин и др.; ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова АН СССР; Новомосковский филиал гос. ин-та азотной пром-сти и прод. орган. синтеза; № 4458644/26; заявл. 11.07.1988; опубл. 23.06.1991. Бюл. № 23.
31. Kartick B., Srivastava S. K., Srivastava I. Green Synthesis of Graphene. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2013. Vol. 13(6). P. 4320–4324.
32. Conrad M. P., Strauss H. L. Infrared transmission spectrum of nitrate-intercalated graphite. *Physical Review B*. 1985. Vol. 31(10). P. 6669–6675.

SHOLOGON VIKTOR

Candidate of Chemical Sciences, Department of
Nucleophilic Reactions Research, L. M. Litvinenko
Institute of Physical-Organic and Coal Chemistry of the
National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine
Scopus Author ID: 6507045182
<http://orcid.org/0000-0002-6249-5390>
E-mail: Shologon@nas.gov.ua

VAKHITOV RAMIL

Postgraduate, Department of Applied Ecology,
Technology of Polymers and Chemical Fibers,
Kyiv National University of Technologies
and Design, Ukraine
Researcher ID: rid30607
<http://orcid.org/0000-0002-9657-5743>
E-mail: vahitov89@gmail.com

TARAN NADIYA

Candidate of Chemical Sciences, Department of
Nucleophilic Reactions Research, L. M. Litvinenko
Institute of Physical-Organic and Coal Chemistry of the
National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine
Scopus Author ID: 15119449100
<http://orcid.org/0000-0003-1043-5596>
E-mail: N.A.Taran@nas.gov.ua

VAKHITOVA LIUBOV

Candidate of Chemical Sciences, Department of
Nucleophilic Reactions Research, L. M. Litvinenko
Institute of Physical-Organic and Coal Chemistry of the
National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine
Scopus Author ID: 8443383300
Researcher ID: J-9402-2016
<http://orcid.org/0000-0003-1923-7895>
E-mail: L.M.Vakhitova@nas.gov.ua

BESSARABOV VOLODIMIR

Doctor of Technical Sciences, Associate Professor, Department of Nucleophilic
Reactions Research, L. M. Litvinenko Institute of Physical-Organic and Coal
Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine;
Department of Industrial Pharmacy, Kyiv National University
of Technologies and Design, Ukraine
Scopus Author ID: 36917184700
Researcher ID: D-3425-2017
<http://orcid.org/0000-0003-0637-1729>
E-mail: v.bessarabov@kyivpharma.eu

¹SHOLOGON V. I., ²VAKHITOV R. A., ¹TARAN N. A.,
¹VAKHITOVA L. M., ^{1,2}BESSARABOV V. I.

¹L. M. Litvinenko Institute of Physical-Organic and Coal Chemistry of the National Academy
of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

²Kyiv National University of Technologies and Design, Ukraine

SYNTHESIS AND IDENTIFICATION OF GRAPHITE OXYNITRATE

Purpose. Investigation of the patterns of formation of graphite oxynitrate in the graphite-nitric acid system with the identification of the reaction product by varying the synthesis time and the ratio of reagents.

Methodology. Graphite oxynitrate was obtained by oxidation of natural flake graphite with fuming nitric acid. The structure of the reaction product was determined by FTIR spectroscopy and X-ray phase analysis.

Findings. The processes of graphite oxidation and intercalation in the graphite-fuming HNO₃ system with the procedure of isothermal exposure of the reaction mixture were studied. It has been established that when graphite interacts with fuming nitric acid at a temperature of 60–95°C, followed by isothermal holding in a temperature regime of 20–30°C, a new hybrid graphite compound is formed – graphite oxide nitrate. This product is a graphite oxide of the second and third degrees of intercalation with fragments of graphene lattices and single-walled carbon nanotubes, intercalated with nitrate anions and solvated with nitric acid. The optimal conditions for the synthesis of graphite oxynitrate are determined: the time of stirring the reaction mixture of graphite-fuming nitric acid is 10 min; temperature regime of the oxidation process – intercalation is 85 °C; HNO₃: graphite ratio is 0.4–0.5 cm³/g; duration of isothermal exposure – 24 hours. According to IR-data, structural fragments of graphite nitrate are represented by intralattice ion pairs of polyarene cations (or radical cations) with intercalated nitrate anions. In turn, graphite oxide structures are represented by layers of polyarenes (graphenes) functionalized with oxygen groups: hydroxyl, epoxy, quinoid, simple, lactone, etc.

The results obtained make it possible to recommend graphite oxynitrate as a promising, long-term stable nanomaterial for new efficient technologies of graphene oxide.

Originality. Graphite oxynitrate, a hybrid graphite structure of graphite oxide intercalated with nitrate anions, was obtained for the first time.

Practical value. The optimal conditions for the synthesis of graphite oxynitrate are determined, which can be used in the development of appropriate nanotechnologies.

Keywords: graphite oxynitrate; intercalated graphite compounds; graphite oxide; graphene; graphene oxide.