УДК 661.666.2+544.7 doi: 10.15407/hftp17.03.413

Ю.В. Гребельна [1] (https://orcid.org/0009-0001-7833-9149), **С.В. Журавський** [1] (https://orcid.org/0000-0001-7318-6617), **М.І. Терець** [1] (https://orcid.org/0000-0002-0782-0947), **О.М. Ігнатенко** [1] (https://orcid.org/0000-0001-9931-0479), **Н.В. Сігарьова** [1] (https://orcid.org/0000-0002-7196-6115), **К.О. Іваненко** [2,3] (https://orcid.org/0000-0002-5637-9633), **М.Т. Картель** [1] (https://orcid.org0000-0002-9431-5921), **Ю.І. Семенцов** [1, 2] (https://orcid.org/0000-0001-5046-811X)

ТЕРМОРОЗШИРЕНИЙ ГРАФІТ, ДОПОВАНИЙ ГЕТЕРОАТОМАМИ НІТРОГЕНУ ТА СУЛЬФУРУ

[1] Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Олега Мудрака, 17, Київ, 03164, Україна, E-mail: s_zhur@ukr.net
[2] Китайсько-український інститут промислових технологій нових матеріалів
буд. Кечуанг, 777, Жонгуан роад, Ніньбо, 315211, Китай
[3] Інститут хімії високомолекулярних сполук Національної академії наук України
Харківське шосе, 48, Київ, 02160, Україна

Наноструктуровані вуглецеві матеріали, такі як графен, окиснений графен та оксид графену, леговані гетероатомами нітрогену та сульфуру, мають специфічні фізико-хімічні властивості і можуть застосовуватися в різних галузях від електроніки до медицини. Сформовані вуглецеві наночастинки складно допувати (особливо окиснений графен або оксид графену) таким чином, щоб вони зберегли свою структуру в цілому. Тому перспективним є одержання прекурсорів цих наночастинок, які вже доповані потрібним гетероатомом. Катані або пресовані матеріали з терморозширеного графіту (ТРГ), одержані анодним розшаруванням в електролітах, здатні бути прекурсором для обертання таких нанорозмірних матеріалів. Тому розробка способів синтезу ТРГ, що містять гетероатоми нітрогену та сульфуру, є метою даної роботи.

В роботі розглянуто питання синтезу та вивчення фізико-хімічних властивостей сполук інтеркалювання графіту (СІГ), що утворюються при його взаємодії з концентрованими нітратною та сульфатною кислотами, а також їхніми сумішами в різних співвідношеннях. Для одержаних СІГ визначені основні характеристики та досліджено їхню здатність до термічного розширення. Показано, що СІГ з сульфатною кислотою мають кращу здатність до розширення та дозволяють отримати ТРГ кращої якості.

Зразки ТРГ, одержані з цих СІГ, характеризували методами рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕС) та дериватографії.

Було визначено, що під час термічного розширення коінтеркальованих сполук графіту відбувається вбудова атомів нітрогену та сульфуру в графенові площини частинок ТРГ. Показано, що таким методом можна одержувати ТРГ, допований гетероатомами сульфуру (0.2–0.5 % ат.) переважно у сульфітних та сульфатних групах та нітрогену (0.6–1.2 % ат.) переважно у пірольному та четвертинному хімічних станах, вміст яких можна регулювати, змінюючи співвідношення сульфатної та нітратної кислот в інтеркалюючих сумішах.

***Ключові слова**: графіт, сполуки інтеркалювання графіту, коінтеркаляція, терморозширений графіт, допування гетероатомами, рентгенівська фотоелектронна спектроскопія, дериватографія*

ВСТУП

Відомо, що ряд речовин (інтеркаляти), такі як лужні метали, галогеніди металів та деякі кислоти, можуть заповнювати міжшарові простори графіту (інтеркалювати), утворюючи сполуки інтеркалювання графіту (СІГ). У СІГ шари графіту та прошарки, заповнені інтеркалятом, періодично повторюються [1–6].

В основі існуючих технологій одержання СІГ з кислотами Бренстеда, що термічно розширюються (спучуються) при нагріванні, лежить така принципова схема зв'язаних реакцій окиснення та інтеркалювання:

$$C_n + HA \xrightarrow{O_x,(I)} C_n^+ A^- \cdot xHA \xrightarrow{R,(II)} ЗСІГ, \quad (1)$$

де C_n – фрагмент графенового шару матриці графіту; HA – кислота Бренстеда (наприклад: H_2SO_4, HNO_3, H_3PO_4); O_x – окиснювач

This is an open access article under the CC BY 4.0 license (https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)
© Ю.В. Гребельна, С.В. Журавський, М.І. Терець, О.М. Ігнатенко, Н.В. Сігарьова, К.О. Іваненко, М.Т. Картель, Ю.І. Семенцов, 2026

(наприклад: HNO_3, $K_2Cr_2O_7$, $KMnO_4$, $(NH_4)_2S_2O_8$, H_2O_2, O_3, CrO_3, електричний струм); *R* – хімічний реагент (наприклад: H_2O, NH_4OH тощо); *ЗСІГ* – залишкові сполуки інтеркалювання графіту [7].

Ще у 1974 році вперше було описано тип сполуки, в якій два різні інтеркаляти займають послідовно міжшарові простори графіту. Ці сполуки називаються біінтеркаляційними сполуками графіту (БІСГ). БІСГ складаються з двох різних типів інтеркальованих шарів, що чергуються в певній послідовності [8–9]. Залежно від положення інтеркалятів, розрізняють коінтеркаляційні сполуки графіту (інтеркаляти розташовані в одному міжшаровому просторі) та біінтеркаляційні сполуки (два інтеркаляти знаходяться в різних міжшарових просторах) [10–11].

Коінтеркальовані сполуки графіту синтезуються, як правило, за використання сумішей двох різних інтеркалятів у газовому або рідкому стані. Біінтеркаляційні сполуки графіту отримуються за послідовного інтеркалювання різними сполуками.

Більшість публікацій, що стосуються синтезу бінарного СІГ, присвячені електрохімічній інтеркаляції графіту сульфатною кислотою H_2SO_4 [12] та спонтанній інтеркаляції димлячої HNO_3 у графіт [14].

Кислоти діють як акцептори графіту, утворюючи СІГ акцепторного типу. В умовах інтенсивного окиснення під дією кислоти графіт перетворюється на оксид графіту, де кисень розриває π-зв'язки графіту, що призводить до утворення гофрованого шару вуглецю, з'єднаного кисневими містками. З іншого боку, умови менш інтенсивного окиснення дають кислотні СІГ [13]. Їх отримують інтеркалюванням за допомогою окиснювача або електрохімічної інтеркаляції, як зазначено в наступних реакціях відповідно:

$$nC + xHA + \left(\frac{n}{2}\right) O \rightarrow C_n^+(HA)_{(x-1)}A^- + \left(\frac{n}{2}\right) H_2O \quad (2)$$

$$nC + xHA \rightarrow C_n^+(HA)_{(x-1)}A^- + H^+ + e^-,$$

де *HA* – кислота, що вбудовується в графітові ґратки, $\left(\frac{n}{2}\right) O$ – різноманітні окиснювачі. У цих реакціях кислота *HA* вбудовується зазвичай з аніоном A^-. H_2SO_4 -СІГ – це типові кислотні СІГ, отримані як електрохімічними, так і за допомогою окиснювача реакціями інтеркаляції [13].

Серед кислотних СІГ найінтенсивніше досліджувалися СІГ HNO_3 та H_2SO_4, не лише з точки зору структури, а й електронної будови [5–6, 8, 12–14]. У СІГ H_2SO_4, в яких іони HSO_4^- та молекули H_2SO_4 співіснують зі складом H_2SO_4/HSO_4^- = 2.4–2.5, тетраедричні іони SO_4^{2-} пов'язані водневими зв'язками, утворюючи надструктуру 2×2 в інтеркаляційному шарі. Тетраедричні іони SO_4^{2-} здійснюють обертальний рух за кімнатної температури, де присутність молекул води уповільнює обертальний рух через посилення водневих зв'язків. Варто зазначити, що густина інтеркаляту, 1.94 г/см^3, більша, ніж рідкої сульфатної кислоти, 1.82 г/см^3, що свідчить про наявність значно конденсованого двовимірного шару сульфатної кислоти в графітових прошарках. На противагу цьому, молекули HNO_3, що мають трикутні пласкі іони NO_3^-, перебувають у рідкому стані в СІГ HNO_3, де площини іонів NO_3^- орієнтовані хаотично. Фазовий перехід «рідина-тверда речовина», що відбувається при температурі 23 °C, значно зменшує відстань повторення по осі c; це супроводжується впорядкуванням іонів NO_3^- у низькотемпературній фазі [13].

Процес одержання нітрату графіту при його обробці нітратною кислотою, що димить, можна представити схемою [14, 15]:

$$24nC + 5HNO_3 \rightarrow \rightarrow C_{24n}^+NO_3^- \cdot 3\,HNO_3 + NO_2 + H_2O. \quad (3)$$

Встановлена наступна анодна реакція інтеркалювання сульфатної кислоти в графіт [16, 17]:

$$nC + HSO_4^- + mH_2SO_4 \leftrightarrows C_n^+HSO_4^- \bullet mH_2SO_4 + e^- \quad (4)$$

Промисловий ТРГ, який утворюється під час термічного розширення бісульфату графіту слугує прекурсором для одержання різноманітних вуглецевих нанорозмірних матеріалів, а саме: графену, частково окисненого графену, оксиду графену [18]. Ці наночастинки можуть мати покращені фізико-хімічні властивості, якщо їхня графенова площина допована різними гетероатомами. Особливу увагу привертає нітроген, оскільки

він значно покращує каталітичні властивості таких матеріалів в реакціях окисно-відновного типу.

Якщо вуглецеві наночастинки вже сформовані складно допувати їхню графенову площину (особливо окиснений графен або оксид графену) таким чином, щоб вони зберегли свою структуру вцілому. Тому перспективним є одержання прекурсорів цих частинок, які вже доповані потрібним гетероатомом. Одним із методів одержання допованих гетероатомами прекурсорів є використання як інтеркалята сполуки, яка містить у своєму складі необхідний гетероатом.

Отже, метою цієї роботи є одержання ТРГ, що містить в своєму складі гетероатоми нітрогену та сульфуру.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ

Матеріали. Для дослідження використано флотаційно збагачений графіт 50 меш, 94 % мас. вуглецю (виробництво Xiang Yang, China), сульфатна кислота 96 % ч.д.а., нітратна кислота 98 % х.ч.

Методи одержання. Зразки одержували двома методами: анодним окисненням в концентрованих сульфатній і нітратній кислотах та хімічним окисненням в їхніх сумішах за різного співвідношення (табл. 1).

Анодне окиснення проводили у електрохімічному реакторі, представленому на рис. 1.

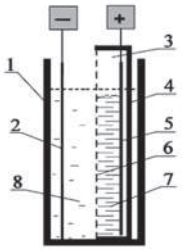


Рис. 1. Блок-схема електрохімічного реактора з вертикальним розташуванням електродів: *1* – електролітична ванна, *2* – катод, *3* – плаский знімний анодний блок, *4* – корпус плаского знімного анодного блоку, *5* – анод, *6* – мембрана з поліпропіленової тканини, *7* – природний флотаційно збагачений графіт, *8* – електроліт

Таблиця 1. Умови одержання та характеристики зразків ТРГ

№ з/п	Співвідношення HNO_3:H_2SO_4	Наважка графіту, г	Об'єм кислоти HNO_3, мл	Об'єм кислоти H_2SO_4, мл	Коефіцієнт розширення (об'ємний), дм^3/кг	Втрата маси після термоудару, %
1	1:0 е/х**	5	15	-	25	8
2	1:0 х*	5	15	-	50	7
3	1:1 х	5	7.5	7.5	100	11.5
4	2:1 х	5	10	5	90	11.5
5	1:2 х	5	5	10	70	12.5
6	0:1 е/х**	5	-	15	205	33

** е/х – електрохімічне окиснення;*х – хімічне окиснення

Для одержання зразків хімічним інтеркалюванням брали наважку графіту 5 г і додавали 15 мл кислот в різних співвідношеннях та витримували 2 год.

Одержання зразків електрохімічним інтеркалюванням проводили за схемами А та Б:

А) 25 г графіту +150 мл сульфатної кислоти, 3.5 В, струм 0.9 А, площа графіту 33 см^2, 2.5 А/год за 2 год 40 хв;

Б) 25 г графіту +150 мл 98 % нітратної кислоти, 3.5 В, струм 0.95 А, площа графіту 33 см^2, 2.5 А/год за 2 год 30 хв.

Всі зразки інтеркальованого графіту були гідролізовані водою на фільтрі та відмиті до нейтрального pH, далі висушені за температури 90 °С. Для одержання зразків ТРГ брали по 2 г інтеркалату та поміщали в

муфель, розігрітий до 900 °C на 15 с, після чого спресовували в таблетки.

Методи характеризації. Характеризацію зразків проводили на обладнанні компанії «Науковий компас» (Китай). XPS аналіз зразків ТРГ виконували на спектрометрі Thermo Scientific K-Alpha (ThermoFisher, США): енергія збудження hv = 1486.6 еВ, K_α алюмінію, пляма промінню 400 мкм, вакуум не гірше 1×10^{-7} мбар, робоча напруга 12 кВ, струм накалювання 6 мА, кут емісії електронів 60°. Енергію зв'язку вуглецю в графітоподібній ґратці приймали рівної 284.6 еВ.

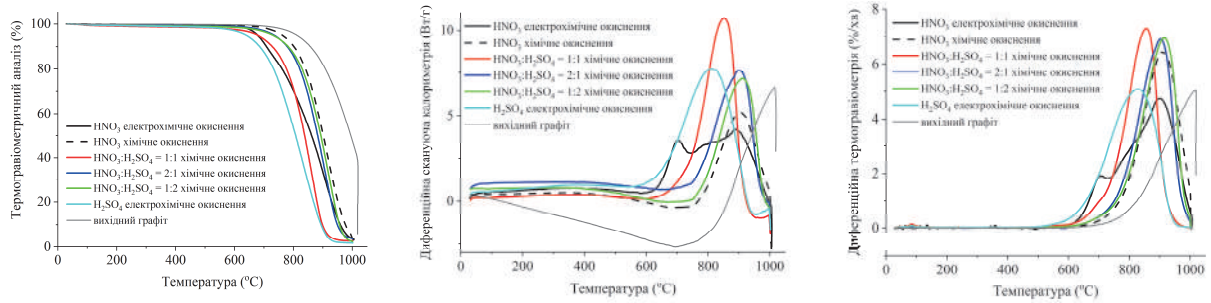
Вимірювання TG-DSC проводили на пристрої Hitachi STA200, з цифровим записом даних 20–1000 °C, зі швидкістю нагрівання 10 °C/хв і витримкою 5 хв за температури 1000 °C, винятком став зразок природного графіту витримку збільшили до 10 хв, а нагрівання до 1019 °C.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Було синтезовано 6 зразків ТРГ одержаних при взаємодії графіту з різними сумішами нітратної та сульфатної кислот. Були визначені загальні характеристики одержаних зразків (табл. 1).

З даних таблиці 1 можна зробити висновок, що зразки інтеркальованих сполук графіту (СІГ), отримані з використанням сульфатної кислоти, мають значно кращі показники теплового розширення порівняно зі зразками, отриманими з використанням лише нітратної кислоти, при цьому відбувається збільшення втрати маси.

На рис. 2 представлено результати термогравіметричного аналізу одержаних зразків ТРГ.



а *б* *в*

Рис. 2. Дериватограми синтезованих зразків ТРГ в залежності від температури: *а*) – втрати маси, *б*) потоку тепла, *в*) швидкості втрати маси

Порівняння результатів термогравіметричного аналізу шести зразків показують, що зразки 1–6 не продемонстрували значної втрати маси при температурі від кімнатної до ~700 °C, що вказує на практично повну відсутність в них адсорбованої води. Всі зразки продемонстрували інтенсивне окиснення, що починається за температур, близьких 700 °C (проте різних для різних зразків). При подальшому нагріванні до 1000 °C значення загальної втрати маси були близькими і коливалися від 96.6 до 98.6 %. Щодо швидкості втрати маси, то для всіх зразків були характерні різні максимуми температури: зразки 2, 4 і 5 продемонстрували по одному максимуму при 914, 902 та 915 °C відповідно; зразки 3 і 6 продемонстрували максимум при 856 та 829 °C. Зразок 1 демонстрував два максимуми при 707 і 901 °C. За умови синтезу цього зразка (анодне окиснення в 98 % HNO_3 протягом 2 год) одержуємо СІГ HNO_3 1 стадії. Розкладання цієї СІГ відбувається в інтервалі 30−150 °C [15]. Тому сушіння при температурі 90 °C, як однакової процедури обробки для всіх зразків, приводить до дифузійного виходу частини інтеркаланту з утворенням «двофазної» структури, що проявляється в двох піках на залежностях потоків тепла та швидкості втрати маси від температури. Зразки 2, 4 і 5 продемонстрували близькі значення теплоти, рівні 5600, 5700 і 5800 Дж/г відповідно, з інтервалами теплоти в діапазоні 790–1002 °C, 823–956 °C і діапазон 793–798 °C; теплота зразків 3 і 6 ще більше збільшилася до 8600 і 8500 Дж/г відповідно, з інтервалами теплоти 738–913 °C та 668–931 °C та піковими температурами 852 та 811 °C відповідно. Таким чином, можна констатувати, що теплові ефекти свідчать про певну структурну

відмінність синтезованих зразків ТРГ. Щодо зразку вихідного графіту, то від кімнатної температури до початку нагрівання не спостерігалося помітної втрати маси зразка, що свідчить про те, що зразок практично не містить адсорбованої вологи. Приблизно при температурі 700 °C зразок почав швидко втрачати масу аж до закінчення експерименту; загальна втрата маси зразка склала ~94 %. Протягом усього діапазону випробування у зразку не спостерігалося помітних явищ поглинання або виділення тепла.

Вміст та хімічний стан атомів карбону, оксигену, нітрогену та сульфуру визначали методом РФЕС (табл. 2).

Таблиця 2. Хімічний склад зразків ТРГ

зразок	C1s, % at.	O1s, % at.	N1s, % at.	S2p, % at.	C/O
1	92.74	6.35	0.70	0.20	C/O= 14.60
2	95.16	3.92	0.76	0.14	C/O= 24.28
3	93.57	4.75	1.20	0.47	C/O= 19.70
4	92.97	5.99	0.62	0.41	C/O= 15.52
5	93.18	5.50	0.84	0.48	C/O=16.94
6	95.30	3.8	0.58	0.31	C/O= 25.08
Вихідний графіт	95.55	3.17	0.56	0.09	C/O= 30.14

З результатів, наведених в таблиці 2 можна зробити висновок, що максимальний вміст гетероатомів нітрогену припадає на зразок ТРГ, одержаний при взаємодії графіту з сумішшю нітратної та сульфатної кислот у співвідношенні 1:1.

Слід зазначити, що зразки, одержані за участю чистих кислот, містять і Нітроген і Сульфур, що вказує на вміст цих елементів у складі вихідного флотаційно збагаченого графіту. Також, з огляду на великий вміст Оксигену в зразку, синтезованому електрохімічно за участі нітратної кислоти, та його попереднього відпалу (сушіння при 90 °C) можна казати про певне «переокиснення» графіту при такому методі синтезу.

Більш детальну інформацію про вміст і хімічний стан гетероатомів нітрогену та сульфуру в зразках ТРГ було одержано зі спектрів N1s та S2p відповідно (рис. 3, 4).

Результати розкладення спектрів атомів нітрогену, наведених на рис. 3, було зведено в таблицю 3.

Таблиця 3. Вміст атомів нітрогену певного хімічного стану в зразках ТРГ

Хімічний стан нітрогену / Зразок	Піридиновий (397.5-398.5 еВ)	Пірольний (400-401 еВ)	Четвертний (401-402 еВ)	N- Оксид (402.5-404 еВ)	NO_2 група (405-406 еВ)	-O-NO_2 (407-408 еВ)
1	-	37.2	31.5	25.5	5.7	-
2	-	39.3	20.2	8	23.8	8.5
3	4	34.2	36	6.4	10	9.2
4	9.7	26	25	14+9	7.4	8
5	4.4	56.2	18	7.9	9.4	4
6	10.4	42.3	28	19.2	-	-
Вихідний графіт	10.2	40.2	9.9	28.3(13.7+14.6)	11.2	-

З даних в таблиці 3 можна зробити висновок, що в усіх зразках більшість атомів нітрогену припадає на пірольний (400–401 eV) та четвертинний тип (401–402 eV), які відповідають за каталітичну активність реакцій окисно-відновного типу, що збільшує електроно-донорну здатність всієї вуглецевої площини. Також слід зазначити, що всі зразки, синтезовані за участю нітратної кислоти, містять досить велику кількість нітро- та нітрозо-груп, а зразок, одержаний електрохімічним методом за участю нітратної кислоти (зразок 1), містить велику кількість N-оксидів (402.5–404 eV), що вказує на «переокиснення» графіту.

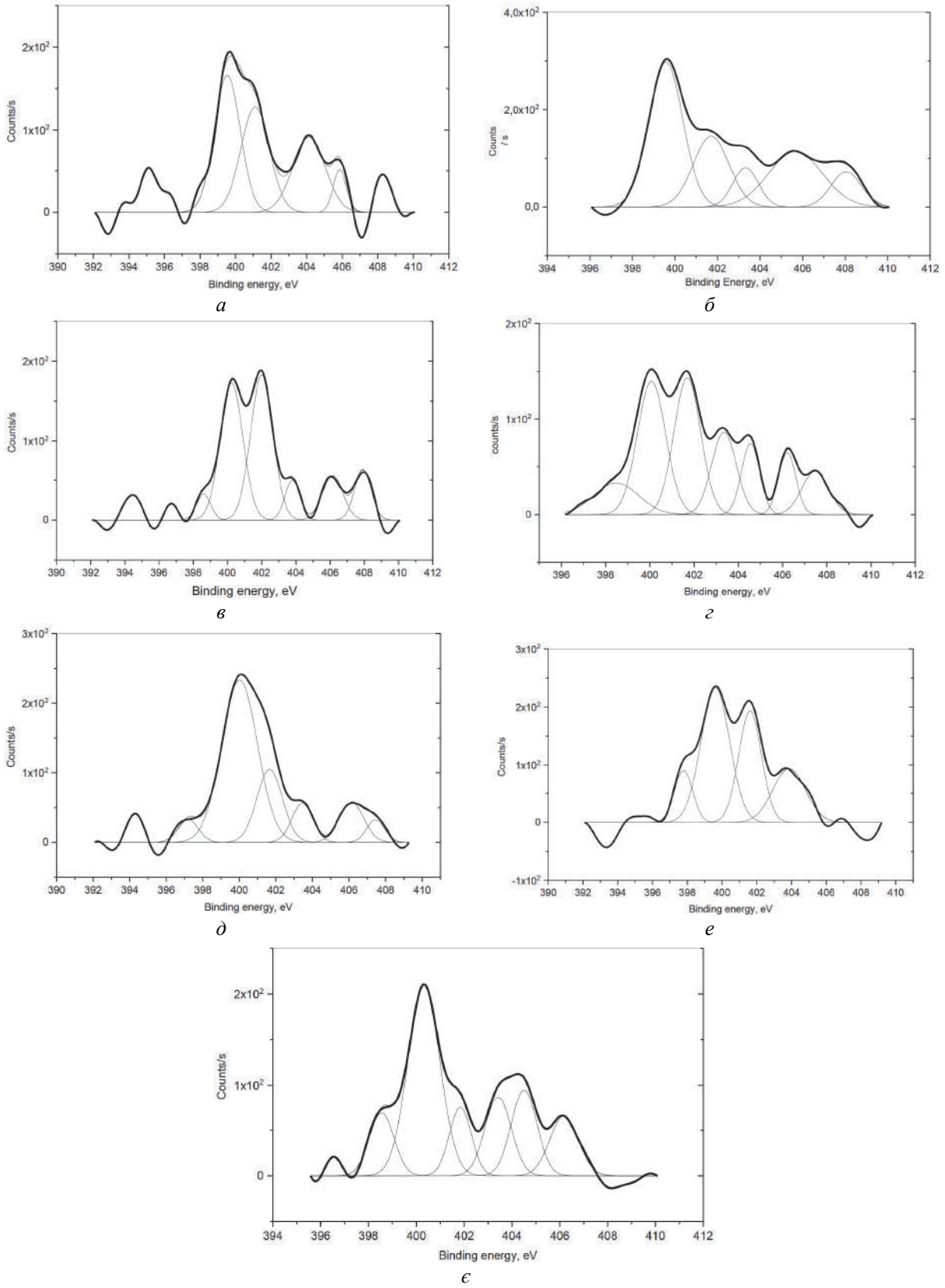


Рис. 3. Спектри N1s зразків ТРГ: *а* – зразок 1; *б* – зразок 3; *в* – зразок 5; *г* – зразок 4; *д* – зразок 6; *е* – зразок 2, *є* – зразок вихідного графіту

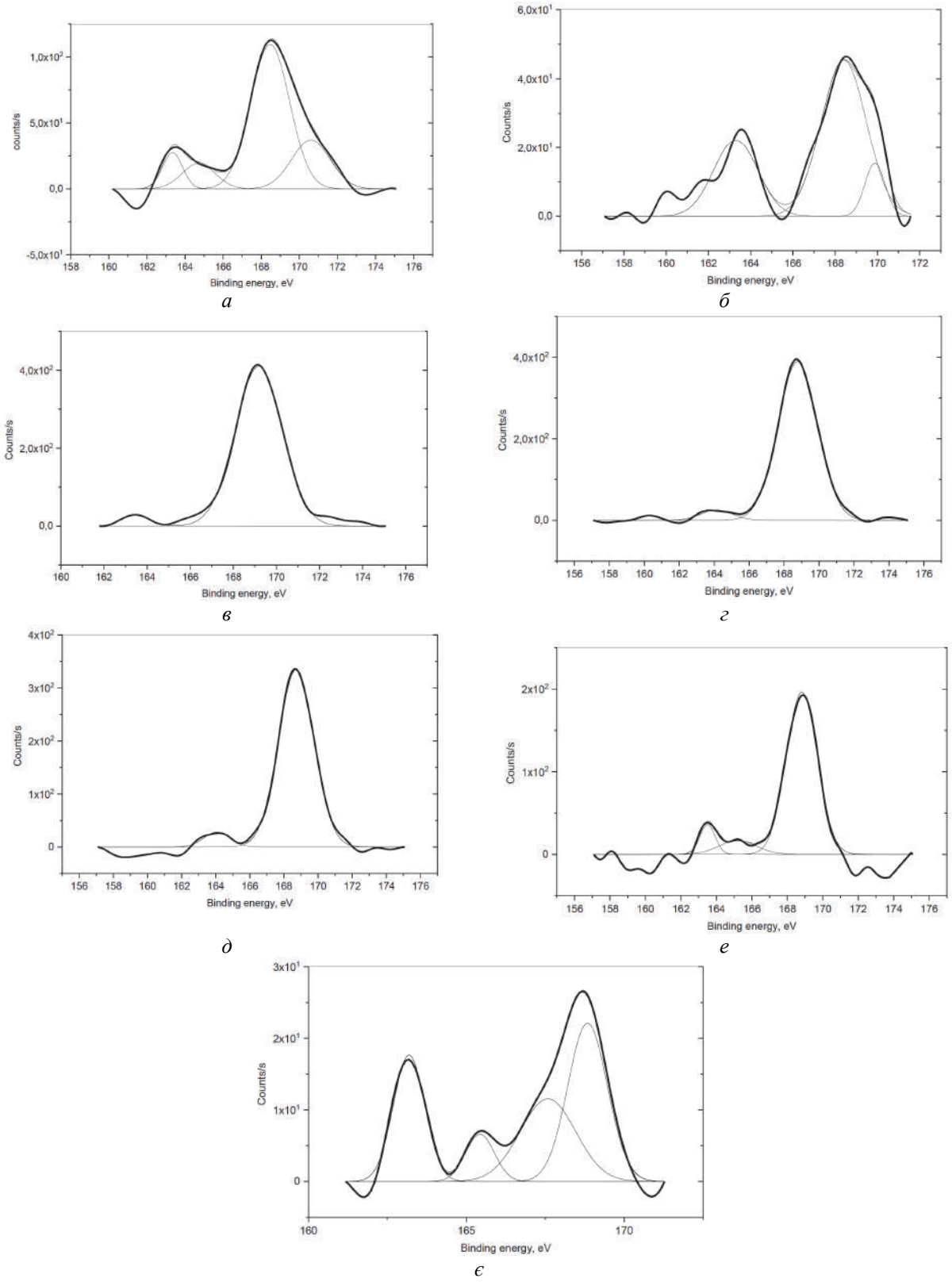


Рис. 4. Спектри S2p зразків ТРГ: *а* – зразок 1; *б* – зразок 3; *в* – зразок 5; *г* – зразок 4; *д* – зразок 6; *е* – зразок 2, *є* – зразок вихідного графіту

Результати розкладання спектрів Сульфуру наведених на рис. 4 було зведено в таблицю 4.

З даних таблиці 4 очевидно, що для всіх зразків ТРГ Сульфур переважно знаходиться в складі сульфо- та сульфатних груп (168 та 170 eV відповідно), а менша частина Сульфуру (за винятком зразку 2) перебуває в сульфідному стані. Слід зазначити, що Сульфур у вигляді сульфонілових груп (165.5 eV) присутній лише в зразках одержаних електрохімічним шляхом та вихідному графіті.

Таблиця 4. Вміст атомів сульфуру певного хімічного стану в зразках ТРГ

Хімічний стан Сульфуру / Зразок	C-S-C / C-S-H (163.7-163.8 eB)	C4S-H (тіофен) (164 eB)	C-SO-C (165.5 eB)	$=SO_3$ (168 eB)	$=SO_4$ (170 eB)	$C-SO_2-C$ (167.6 eB)
1	8		9.3	62	20.6	-
2	29		-	61.4	9.2	-
3	3.9		-	96		-
4	4.8		-	95		-
5	5.7		-	94.2		-
6	7.5		8.5	83		-
Вихідний графіт	24.5		8.4	38.7		28.3

ВИСНОВКИ

Визначено, що під час термічного розширення СІГ, інтеркальованих нітратною та сульфатною кислотами та їхніми сумішами, атоми Нітрогену та Сульфуру вбудовуються в графенові площини, з одержанням ТРГ, що містить більшу кількість Нітрогену (0.6–1.2 % ат.) та Сульфуру (0.2–0.48 % ат.). Найбільшу кількість Нітрогену (1.2 % ат.) одержали при використанні нітратної та сульфатної кислот у співвідношенні 1:1 хімічним методом. Каталітично активні пірольний та четвертинний хімічні стани Нітрогену становлять найбільшу частку від загальної кількості.

Найбільшу кількість Сульфуру одержали при використанні нітратної та сульфатної кислот у співвідношенні 1:1 та 1:2 (0.47 та 0.48 % ат. відповідно). Найбільшу частку Сульфуру становлять сульфітні та сульфатні групи – сполуки з найбільшим вмістом кисню.

Показано, що змінюючи співвідношення сульфатної та нітратної кислот в інтеркалюючій суміші, можна отримувати ТРГ, допований гетероатомами Нітрогену та Сульфуру в різних кількостях.

КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ

Автори заявляють про відсутність конфлікту інтересів.

Expanded graphite doped with nitrogen and sulfur heteroatoms

Yu.V. Hrebelna [1] (https://orcid.org/0009-0001-7833-9149), **S.V. Zhuravskyi** [1] (https://orcid.org/0000-0001-7318-6617), **M.I. Terets** [1] (https://orcid.org/0000-0002-0782-0947), **O.M. Ignatenko** [1] (https://orcid.org/0000-0001-9931-0479), **N.V. Siharova** [1] (https://orcid.org/0000-0002-7196-6115), **K.O. Ivanenko** [2, 3] (https://orcid.org/0000-0002-5637-9633), **M.T. Kartel** [1] (https://orcid.org0000-0002-9431-5921), **Yu.I. Sementsov** [1, 2] (https://orcid.org/0000-0001-5046-811X)

[1] Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, E-mail: s_zhur@ukr.net
[2] Ningbo Sino-Ukrainian New Materials Industrial Technologies Institute
Kechuang building, N777 Zhongguan road, Ningbo, 315211, P.R. China
[3] Institute of Macromolecular Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
48 Kharkiv Highway, Kyiv, 02160, Ukraine

Nanostructured carbon materials, such as graphene, oxidized graphene, and graphene oxide doped with nitrogen and sulfur heteroatoms, have specific physicochemical properties and can be used in various fields from electronics to medicine. Formed carbon nanoparticles are difficult to dope (especially oxidized graphene or graphene oxide) in such a way that they retain their structure as a whole. Therefore, it is promising to obtain precursors of these nanoparticles that are already doped with the desired heteroatom. Rolled or pressed materials from expanded graphite (EG) can be a precursor for obtaining such nanoscale materials by anodic exfoliation in electrolytes. Therefore, the development of methods for the synthesis of EG containing nitrogen and sulfur heteroatoms is the goal of this work.

The paper deals with the synthesis and study of the physicochemical properties of graphite intercalation compounds (GICs) formed by their interaction with concentrated nitric and sulfuric acids, as well as their mixtures in various ratios. The main characteristics of the resulting GICs were determined and their capability to expand thermally was examined. It was shown that GICs with sulfuric acid have a better ability to expand and allow obtaining better quality EGs.

EG samples obtained from these GICs were characterized by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and derivatography.

It was determined that during thermal expansion of co-intercalated graphite compounds, nitrogen and sulfur atoms are incorporated into the graphene planes of EG particles. It was shown that this method can be used to obtain EG doped with sulfur heteroatoms (0.2–0.5 at. %) mainly in sulfite and sulfate groups and nitrogen (0.6–1.2 at. %) mainly in the pyrrolic and quaternary chemical states, the content of which can be regulated by changing the ratio of sulfuric and nitric acids in the intercalating mixtures.

***Keywords**: graphite, graphite intercalation compounds, co-intercalation, expanded graphite, heteroatom doping, X-ray photoelectron spectroscopy, derivatography*

ЛІТЕРАТУРА

1. *Rüdorff W.* Graphite Intercalation Compounds // Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry. – 1959. – V. 1. – P. 223–266.
2. *Herold A.* Synthesis of graphite intercalation compounds // NATO ASY Ser., Ser.B. – 1987. – V. 172. – P. 3–45.
3. *Fiang J., Beck F.* Thermodynamic data for anodic solid state graphite oxidation products in 96 % sulfuric acid // Carbon. – 1992. – V. 30, N 2. – P. 223–228.
4. *Murakawi Y., Kishimoto T., Suematsu H.* Structures of high-stade donor-acceptor heterostructure graphite intercalation compounds // J. Phys. Soc. Japan. – 1990. – V. 59, N 2. – P. 571–578.
5. *Kang F., Zhang T.-Y., Leng Y.* Electrochemical behavior of graphite in electrolyte of sulfuric and acetic acid // Carbon. – 1997. – V. 35, N 8. – P. 1167–1173.
6. *Scharff P., Stumpp E., Ehrhardt C.* Electrochemical preparation and characterization of novel graphite bi-intercalation compounds // Synth. Met. – 1988. – V. 23. – P. 415–420.
7. *Sementsov Yu.I., Kartel M.T., Nedilko S.G. et al.* Carbon nanomaterials of graphite-like structure and their composites: physics, chemistry and technology. – Kyiv: Akademperiodyka, 2022. – 456 p.
8. *Shioyama H., Tatsumi K., Fujii R.* Electrochemical preparation of the graphite bi-intercalation compound with H_2S0_4 and $FeCl_3$ // Carbon. – 1990. – V. 28, N 1. – P. 119–123.
9. *Shioyama H.* The intercalations of two chemical species in the interlayer spacing of graphite // Synt. Met. – 2000. – V. 114. – P. 21–25.

10. *Solin S., Zabel H.* The physics of ternary graphite intercalation compounds // Adv. Phys. – 1988. – V. 2, N 2. – P. 87–254.
11. *Solin S.* Ternary graphite intercalation compounds // NATO ASY Ser. Ser. B. – 1986. – V. 148. – P. 291–299.
12. *Beck F., Jiang J., Krohn H.* Potential oscillations during galvanostatic overoxidation of graphite in aqueous sulphuric acids // J. Electroanal. Chem. – 1995. – V. 389, Issues 1–2. – P. 161–165.
13. *Enoki T., Endo M., Suzuki M.* Graphite Intercalation Compounds and Applications. – Published by Oxford University Press, Inc., 2003. – 440 p.
14. *Forsman N.S., Vogel F.L., Carl D.E., Hofman J.* Chemistry of graphite intercalation by nitric acid // Carbon. – 1978. – V. 16. – P. 269–271.
15. *Черныш И.Г., Карпов И.И., Приходько Г.П., Шай В.М.* Физико-химические свойства графита и его соединений. – Киев: Наукова думка, 1990. – 200 с.
16. *Pei S., Wei Q., Huang K., Cheng H.-M., Ren W.* Green synthesis of graphene oxide by seconds timescale water electrolytic oxidation // Nat. Commun. – 2018. – V. 9. – P. 1–9.
17. *Cao J., He P., Mohammed M.A. et al.* Two-step electrochemical intercalation and oxidation of graphite for the mass production of graphene oxide // J. Am. Chem. Soc. – 2017. – V. 139. – P. 17446–17456.
18. Shi Yu., Hrebelna Y., Demianenko E. et al. The Carbon Nanotubes, Graphene Nanoparticles Their Oxygen Modified Forms and Composites. V. 45. // Proceedings of the 2nd International Conference of Nanotechnology for Environmental Protection and Clean Energy Production. – Publisher: SPRINGER, 2024. – P. 29–37.

REFERENCES

1. Rüdorff W. Graphite Intercalation Compounds. *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*. 1959. 1: 223.
2. Herold A. Synthesis of graphite intercalation compounds. *NATO ASY Ser., Ser.B.* 1987. **172**: 3.
3. Fiang J., Beck F. Thermodynamic data for anodic solid state graphite oxidation products in 96 % sulfuric acid. *Carbon*. 1992. **30**(2): 223.
4. Murakawi Y., Kishimoto T., Suematsu H. Structures of high-stade donor-acceptor heterostructure graphite intercalation compounds. *J. Phys. Soc. Japan*. 1990. **59**(2): 571.
5. Kang F., Zhang T.-Y., Leng Y. Electrochemical behavior of graphite in electrolyte of sulfuric and acetic acid. *Carbon*. 1997. **35**(8): 1167.
6. Scharff P., Stumpp E., Ehrhardt C. Electrochemical preparation and characterization of novel graphite bi-intercalation compounds. *Synth. Met*. 1988. **23**: 415.
7. Sementsov Yu.I., Kartel M.T., Nedilko S.G., Khyzhnyi Yu.A., Ivanenko K.O. *Carbon nanomaterials of graphite-like structure and their composites: physics, chemistry and technology*. (Kyiv: Akademperiodyka, 2022).
8. Shioyama H., Tatsumi K., Fujii R. Electrochemical preparation of the graphite bi-intercalation compound with H_2S0_4 and $FeCl_3$. *Carbon*. 1990. **28**(1): 119.
9. Shioyama H. The intercalations of two chemical species in the interlayer spacing of graphite. *Synt. Met*. 2000. **114**: 21.
10. Solin S., Zabel H. The physics of ternary graphite intercalation compounds. *Adv. Phys*. 1988. **2**(2): 87.
11. Solin S. Ternary graphite intercalation compounds. *NATO ASY Ser. Ser. B*. 1986. **148**: 291.
12. Beck F., Jiang J., Krohn H. Potential oscillations during galvanostatic overoxidation of graphite in aqueous sulphuric acids. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1995. **389**(1–2): 161.
13. Enoki T., Endo M., Suzuki M. *Graphite Intercalation Compounds and Applications*. (Published by Oxford University Press, Inc., 2003).
14. Forsman N.S., Vogel F.L., Carl D.E., Hofman J. Chemistry of graphite intercalation by nitric acid. *Carbon*. 1978. **16**: 269.
15. Chernysh I.G., Karpov I.I., Prikhodko G.P., Shai V.M. *Physicochemical properties of graphite and its compounds*. (Kyiv, Naukova Dumka, 1990).
16. Pei S., Wei Q., Huang K., Cheng H.-M., Ren W. Green synthesis of graphene oxide by seconds timescale water electrolytic oxidation. *Nat. Commun.* 2018. **9**: 1.
17. Cao J., He P., Mohammed M.A., Zhao X., Young R.J., Derby B. Two-step electrochemical intercalation and oxidation of graphite for the mass production of graphene oxide. *J. Am. Chem. Soc*. 2017. **139**: 17446.
18. Shi Yu., Hrebelna Y., Demianenko E., Makhno S., Ivanenko K., Hamamda S., Terets M., Kartel M., Sementsov Yu. The Carbon Nanotubes, Graphene Nanoparticles Their Oxygen Modified Forms and Composites. V. 45. In: *Proceedings of the 2nd International Conference of Nanotechnology for Environmental Protection and Clean Energy Production*. (Publisher: SPRINGER, 2024). P. 29.

Надійшло 05.04.2026
Прийнято 01.08.2026
Опубліковано 25.08.2026