

УДК 544.344:620.193:661.52

<https://doi.org/10.31073/ecobezpeka202406/1-11>

## ДОСЛІДЖЕННЯ СИНЕРГЕТИЧНОГО ЕФЕКТУ ВІДНОВЛЕНОГО ОКСИДУ ГРАФЕНУ (RGO) ТА ЕВТЕКТИЧНИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ НІТРАТУ АМОНІЮ ПРИ ТЕРМІЧНОМУ РОЗКЛАДІ

Грицуляк Г. М., Коцюбинський А. О.,  
Ляковська М. Р., Линник Д. О., Калин Т. І.,  
Медвідь М. М.

Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу

У роботі детально досліджено особливості структурної взаємодії та прояв синергетичного ефекту в системі  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ –евтектика–rGO методом ATR-FTIR спектроскопії як інформативного інструменту аналізу локального іонного середовища та міжмолекулярних взаємодій. Проведено порівняльний аналіз чотирьох зразків: чистого нітрату амонію (AN), евтектичної системи на його основі (AN–Eut), композиції з відновленим оксидом графену (AN–rGO) та трикомпонентної системи (AN–Eut–rGO). Такий підхід дозволив простежити еволюцію спектральних характеристик при послідовному ускладненні структури системи та оцінити адитивність або неадитивність внесків окремих компонентів.

Спектр чистого AN характеризується типовими смугами валентних коливань  $\nu(\text{N–H})$  амонійного катіона в області  $3000\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ , асиметричних та симетричних валентних коливань  $\nu_{as}(\text{NO}_3^-)$  та  $\nu_s(\text{NO}_3^-)$  у діапазоні  $1300\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ , а також деформаційних коливань  $\delta(\text{NO}_3^-)$  і  $\delta(\text{N–H})$  у нижчочастотній області. Положення та інтенсивність цих смуг відображають симетрію нітрат-іона,

ступінь його координації та характер водневих зв'язків у кристалічній ґратці. Введення евтектичної складової (AN–Eut) спричиняє помірні, але систематичні зсуви характеристичних смуг  $\nu(\text{N–H})$ ,  $\nu_{as}(\text{NO}_3^-)$ ,  $\nu_s(\text{NO}_3^-)$  та  $\delta(\text{NO}_3^-)$ . Це свідчить про модифікацію локального іонного оточення, зниження симетрії нітрат-іона та перебудову мережі водневих зв'язків. Ймовірно, утворення евтектики супроводжується частковим послабленням міжіонних електростатичних взаємодій та формуванням нових типів асоціатів, що проявляється у зміні ширини та асиметрії спектральних смуг. Такі зміни можуть вказувати на зростання структурної неоднорідності та підвищення динамічності іонної підсистеми.

Отримані результати підтверджують формування багаторівневої системи взаємодій у композиції AN–Eut–rGO та демонструють, що структурна модифікація має кооперативний характер. Виявлений синергетичний ефект на молекулярному рівні може бути ключовим фактором, що визначає подальші зміни фізико-хімічних та термічних характеристик матеріалу,

зокрема особливості фазових переходів, стабільність кристалічної структури та характер термічного розкладу модифікованих нітратних композицій.

*Ключові слова:* нітрат амонію, евтектична система, відновлений оксид графену, ATR-FTIR, синергетичний ефект, міжіонні взаємодії.

## STUDY OF THE SYNERGETIC EFFECT OF REDUCED GRAPHENE OXIDE (RGO) AND EUTECTIC SYSTEMS BASED ON AMMONIUM NITRATE DURING THERMAL DECOMPOSITION

Hrytsulyak G. M., Kotsyubynsky A. O.,  
Liaskovska M. R., Lynnyk D. O.,  
Kalyn T. I., Medvid M. M.,

Ivano-Frankivsk National Technical University of Oil and Gas

*In the work, the peculiarities of structural interaction and the manifestation of synergistic effect in the  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -eutectic-rGO system were investigated in detail by the method of ATR-FTIR spectroscopy as an informative tool for the analysis of the local ionic environment and intermolecular interactions. A comparative analysis of four samples was carried out: pure ammonium nitrate (AN), a eutectic system based on it (AN-Eut), a composition with reduced graphene oxide (AN-rGO), and a three-component system (AN-Eut-rGO). This approach made it possible to trace the evolution of the spectral characteristics with successive complexity of the system structure and to assess the additivity or non-additivity of the contributions of individual components.*

*The spectrum of pure AN is characterized by typical bands of valence vibrations  $\nu(\text{N-H})$  of the ammonium cation in the region  $3000\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ , asymmetric and symmetric valence vibrations  $\nu_{as}(\text{NO}_3^-)$  and  $\nu_s(\text{NO}_3^-)$  in the range  $1300\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ , as well as deformation vibrations  $\delta(\text{NO}_3^-)$  and  $\delta(\text{N-H})$  in the low-frequency range. The position and intensity of these bands reflect the symmetry of the nitrate ion, the degree of its coordination, and the nature of hydrogen bonds in the crystal lattice.*

*The introduction of the eutectic component (AN-Eut) causes moderate but systematic shifts of the characteristic bands of  $\nu(\text{N-H})$ ,  $\nu_{as}(\text{NO}_3^-)$ ,  $\nu_s(\text{NO}_3^-)$  and  $\delta(\text{NO}_3^-)$ . This indicates a modification of the*

*local ionic environment, a decrease in the symmetry of the nitrate ion, and a rearrangement of the network of hydrogen bonds. Probably, the formation of eutectics is accompanied by a partial weakening of interionic electrostatic interactions and the formation of new types of associates, which is manifested in a change in the width and asymmetry of the spectral bands. Such changes may indicate an increase in structural heterogeneity and an increase in the dynamics of the ionic subsystem.*

*The obtained results confirm the formation of a multi-level system of interactions in the AN-Eut-rGO composition and demonstrate that the structural modification has a cooperative nature. The identified synergistic effect at the molecular level can be a key factor determining further changes in the physical, chemical and thermal characteristics of the material, in particular, the features of phase transitions, the stability of the crystal structure, and the nature of the thermal decomposition of modified nitrate compositions.*

*Keywords:* ammonium nitrate, eutectic system, reduced graphene oxide, ATR-FTIR, synergistic effect, interionic interactions.

**Постановка проблеми.** Нітрат амонію ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) є однією з найбільш поширених азотвмісних сполук, що широко застосовується в агрохімії, енергетичних матеріалах та промислових процесах. Його термічна

поведінка характеризується складним багатостадійним механізмом розкладу, який суттєво залежить від кристалічної структури, фазових переходів, домішок та зовнішніх умов. Незважаючи на значний обсяг досліджень, питання контрольованої модифікації термодеструкції нітрату амонію залишається актуальним.

Сучасні підходи до регулювання термічних властивостей окиснювальних систем передбачають використання структуроутворюючих та нанорозмірних добавок. Зокрема, відновлений оксид графену (rGO) привертає увагу завдяки високій питомій поверхні, електронній структурі та здатності формувати міжфазні взаємодії. Паралельно, евтектичні системи на основі нітрату амонію можуть змінювати фазову поведінку та іонне оточення  $\text{NO}_3^-$  і  $\text{NH}_4^+$ , що впливає на кінетику та механізм розкладу.

Однак у науковій літературі недостатньо досліджено можливий синергетичний ефект одночасного введення rGO та евтектичної матриці у систему  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Залишається відкритим питання: зміни термічної поведінки адитивними; чи виникає нелінійна (синергетична) взаємодія між наноструктурованою вуглецевою фазою та іонною евтектикою; які структурні зміни в системі можна зафіксувати спектроскопічними методами (ATR-FTIR).

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** У сучасних роботах, присвячених термічному розкладу нітрату амонію ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ), показано, що механізм деструкції є багатостадійним і чутливим до фазового стану, наявності домішок, вологості, а також до фізико-хімічного оточення іонів  $\text{NH}_4^+$  та  $\text{NO}_3^-$ . Дослідники підкреслюють, що навіть незначні зміни мікроструктури або введення добавок можуть спричинити помітні зсуви температурних ефектів і зміну шляхів утворення проміжних продуктів. У цьому контексті широко

використовуються термоаналітичні методи (DSC/TGA) у поєднанні з інструментальними підходами для встановлення структурних і міжмолекулярних взаємодій, серед яких важливе місце займає FTIR-спектроскопія [1, 4].

Окремий напрям сучасних досліджень пов'язаний із модифікацією властивостей нітратних систем шляхом формування евтектичних композицій. Евтектичний підхід дає змогу змінювати фазову поведінку, температуру переходів, а також іонне середовище, що впливає на координацію  $\text{NO}_3^-$  та силу водневих зв'язків  $\text{NH}_4^+$ . У літературі описано, що зміна іонного оточення в таких системах відображається у FTIR-спектрах як зсуви та зміна інтенсивності характерних смуг  $\text{NO}_3^-$  у зоні середніх хвильових чисел, а також трансформації у fingerprint-області. Водночас більшість публікацій фокусується або на термофізичних властивостях евтектик, або на загальних закономірностях розкладу, тоді як структурні прояви взаємодій у конкретних композиціях часто розглянуті обмежено [2, 4].

Паралельно активно розвивається напрям використання нанорозмірних вуглецевих матеріалів як функціональних модифікаторів для різних іонних/окиснювальних систем. Зокрема, відновлений оксид графену (rGO) досліджують завдяки високій питомій поверхні, можливості адсорбції іонних видів, наявності залишкових кисневмісних груп і здатності формувати міжфазні контакти. У публікаціях, присвячених композитам на основі графенових матеріалів, демонструється, що rGO може змінювати спектральні характеристики (посилення/послаблення смуг  $-\text{OH}$ ,  $\text{C}=\text{C}$ ,  $\text{C}-\text{O}$ , зсуви смуг солей/іонних асоціатів) і впливати на теплову поведінку сумішей через поверхневі взаємодії, теплопровідність та структуроутворення. Однак у більшості випадків аналіз зосереджений на

умов може трансформувати локальну проблему управління відходами у джерело комплексного екологічного навантаження.

Доведено доцільність розгляду термічної деструкції виключно як завершальної стадії оброблення залишкових потоків відходів після реалізації потенціалу матеріальної та біологічної переробки. Такий підхід забезпечує узгодженість із ієрархією поводження з відходами та мінімізує ризик технологічної конкуренції з пріоритетними методами циркулярної економіки.

Практичне значення отриманих результатів полягає у можливості їх використання при формуванні державної та регіональної політики управління відходами, обґрунтуванні рішень у процедурах оцінки впливу на довкілля та розробленні програм сталого розвитку з урахуванням кліматичних цілей.

Подальші дослідження доцільно спрямувати на кількісну оцінку кліматичних та екологічних ефектів термічної деструкції з використанням повноцінного аналізу життєвого циклу для різних морфологічних складів відходів та регіональних умов, що дозволить підвищити обґрунтованість управлінських рішень у сфері поводження з відходами.

### Література

1. Закон України «Про управління відходами» від 20.06.2022 № 2320-IX // *Відомості Верховної Ради України*. – 2022.
2. Національний план управління відходами до 2030 року

: схвалено розпорядженням Кабінету Міністрів України від 20.02.2019 № 117-р // *Офіційний вісник України*. – 2019.

3. Національна економічна стратегія на період до 2030 року : затв. постановою Кабінету Міністрів України від 03.03.2021 № 179 // *Урядовий кур'єр*. – 2021.

4. Стратегія екологічної безпеки та адаптації до зміни клімату до 2030 року : затв. розпорядженням Кабінету Міністрів України від 20.10.2021 № 1363-р // *Офіційний вісник України*. – 2021.

5. Бондар О. І., Шевченко Р. І. Управління відходами в Україні в контексті переходу до циркулярної економіки // *Екологічні науки*. – 2019. – № 2. – С. 5–12.

6. Кравченко О. В., Ляшенко О. А. Екологічні аспекти термічних методів поводження з відходами // *Вісник екологічної безпеки та збалансованого природокористування*. – 2020. – № 1. – С. 41–48.

7. Мельник Л. Г., Дегтярьова І. Б. Циркулярна економіка як інструмент сталого розвитку: екологічні обмеження та перспективи // *Економіка природокористування і охорони довкілля*. – 2018. – № 4. – С. 3–11.

8. Сахно С. М., Коваленко В. О. Оцінка впливу технологій знешкодження відходів на довкілля // *Екологічні науки*. – 2021. – № 4. – С. 77–85.

9. Хвесик М. А., Бистряков І. К. Кліматична політика та екологічна трансформація економіки України // *Економіка України*. – 2020. – № 10. – С. 23–34.

10. Про затвердження Методичних рекомендацій з оцінки впливу на довкілля : наказ Міністерства захисту довкілля та природних ресурсів України від 08.09.2021 № 590. – Київ, 2021.
11. Жукова В. М., Поліщук А. О. Аналіз екологічних ризиків при застосуванні термічних технологій у сфері поводження з відходами // *Наукові праці Національного університету біоресурсів і природокористування України. Серія: Екологія.* – 2022. – № 322. – С. 112–120.
12. Директива 2008/98/ЄС про відходи (у редакції зі змінами) : переклад укр. мовою // *Офіційний сайт Європейського Союзу.* – Актуаліз. версія, 2018.
13. Kirchherr J., Reike D., Hekkert M. Conceptualizing the circular economy: An analysis of 114 definitions // *Resources, Conservation and Recycling.* – 2017. – Vol. 127. – P. 221–232.
14. Astrup T. F., Tonini D., Turconi R., Boldrin A. Life cycle assessment of thermal waste treatment technologies: A systematic review // *Waste Management.* – 2018. – Vol. 76. – P. 203–215.
15. European Commission. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for Waste Incineration. – Luxembourg : Publications Office of the European Union, 2019. Union, 2019.
- 
-