———— ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ——

УДК 541.124; 621.355

# МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ГРАФЕНА, ДОПИРОВАННОГО АТОМАМИ АЗОТА, С высокой удельной поверхностью

© 2020 г. В. В. Чесноков<sup>1</sup>, А. С. Чичкань<sup>1,\*</sup>, Д. А. Свинцицкий<sup>1</sup>, Е. Ю. Герасимов<sup>1</sup>, академик РАН В. Н. Пармон<sup>1</sup>

Поступило 24.07.2020 г. После доработки 15.09.2020 г. Принято к публикации 30.10.2020 г.

Разработан метод получения графена, допированного атомами азота (N-графен), с высокой удельной поверхностью. Метод состоит в использовании в качестве темплата оксида магния, на котором происходит отложение углеродного слоя, модифицированного атомами азота. Синтезирована серия азот—углерод-минеральных композитов N–C/MgO с содержанием углерода, модифицированного азотом, от 5 до 27 мас. %. После вытравливания оксида магния впервые был получен N-графен с удельной поверхностью 1300–1400 м<sup>2</sup> г<sup>-1</sup>. Получение N-графена подтверждено методами электронной микроскопии, рентгеновской дифракции и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

*Ключевые слова:* графен, оксид магния, аммиак, зауглероживание **DOI:** 10.31857/S2686953520060059

#### **ВВЕДЕНИЕ**

Графен представляет собой двумерный кристалл, состоящий из гексагонально-связанных атомов углерода [1]. Графен обладает уникальными как электропроводящими, так и механическими свойствами. Разработка подобных материалов и развитие методов их получения очень важны в связи с большим потенциалом их использования в электрохимических процессах и катализе [2, 3]. Потенциал применения графена может быть расширен за счет модифицирования его атомами азота. По сравнению с атомами углерода атомы азота, встроенные в углеродную сетку графена, обладают способностью образовывать более прочные связи с атомами нанесенных металлов (Pd, Pt, Ni). Эта особенность N-графена открывает возможности синтеза высокодисперсных, вплоть до атомарных, частиц металлов [4, 5].

В принципе, в качестве исходного оксида, на котором формируется N-графен, можно использовать оксиды: SiO<sub>2</sub>,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и MgO. Однако силикагель (SiO<sub>2</sub>) обладает узкими порами, и очень сложно эти поры равномерно покрыть тонким слоем модифицированного углерода. При использовании  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в качестве темплата нам удалось равномерно зауглеродить внутреннюю поверхность пор оксида тонким слоем углерода. Однако не удалось вытравить оксид алюминия из такого синтезированного углерод-минерального композита [6].

В работе [7] было показано, что использование оксида магния в качестве подложки позволяет получить равномерное распределение графеновых слоев.

Получение графена, модифицированного атомами азота, возможно двумя методами. Первый метод представляет собой прямой синтез N-графена с использованием смеси метана и аммиака [8, 9]. Синтез N-графена проводился на поликристаллической металлической (никелевой или медной) фольге методом химического газофазного осаждения (CVD).

Второй метод состоит в постсинтезной обработке образцов графена с использованием плазменной обработки [10, 11] или химических реакций [12, 13].

В работе [14] был осуществлен синтез графена, недопированного и допированного азотом, на отдельном полированном кристалле MgO с ориентацией (100). Кристалл имел размеры  $10 \times 5 \times 0.5$  мм. В качестве прекурсоров использовали бензол и пиридин. Синтезированный допированный графен имел небольшое количество монослоев (от двух до пяти) и высокое содержание азота. По-видимому, этот метод может найти применение в микроэлектронике.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Институт катализа им. Г.К. Борескова

Сибирского отделения Российской академии наук, Новосибирск, Россия

<sup>\*</sup>E-mail: AlexCsh@yandex.ru

В работе [15] предложен метод получения графена из азотсодержащего предшественника ацетонитрила на микрогранулах MgO. В статье содержание азота в синтезированном графене не указано. Синтезированный углеродный материал имеет низкую удельную поверхность — 175 м<sup>2</sup> г<sup>-1</sup>, поэтому должен быть [10—15] многослойным. Такой углеродный материал можно отнести скорее к графиту. Анализ литературных данных показывает, что имеющиеся методы [16] не позволяют получать N-графен с высокой удельной поверхностью и малым (от 2 до 5) количеством графеновых слоев.

Цель этой работы — разработка метода синтеза графена, модифицированного атомами азота, с высокой удельной поверхностью.

### МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве подложки, на которую осаждали графен, использовали оксид магния с удельной поверхностью 70 м<sup>2</sup> г<sup>-1</sup> (ч. д. а., ГОСТ 4526-75, ОАО "Вектон", Россия), а газовая смесь состава 40%  $NH_3-1\%$   $C_2H_2-C_2H_4$  была выбрана в качестве источника каталитического углерода.

Исследование структуры и микроструктуры образцов осуществляли методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения на электронном микроскопе ThemisZ (Thermo Fisher Scientific, США) с ускоряющим напряжением 200 кВ и предельным разрешением по решетке 0.07 нм. Запись изображений осуществлялась с помощью ПЗС матрицы Ceta 16 (Thermo Fisher Scientific, США).

Удельную поверхность и пористость получаемых образцов исследовали методом Баррета-Джойнера-Халенды [17, 18] с помощью анализатора удельной поверхности ASAP-2400 (Micromeritics, США).

 $dV/d(\lg D)$ , см<sup>3</sup>/г(lg(нм)) СТД 1.4 1.2 1.0 ← MgO 0.8N-C/MgO 0.6 0.4 0.2 0 -0.2-0.41000 10 100 Диаметр пор D, нм

**Рис. 1.** Распределение пор по размерам для исходного MgO и композита  $N{-}C/MgO.$ 

Таблица 1. Зависимость характеристик N-графена от времени реакции зауглероживания оксида магния при температуре 650°С

Образец	Время реакции, мин	Количество углерода, модифи- цированного азотом, мас. %	$S_{ m yd},$ м $^2$ г $^{-1}$
N-графен 650-60	60	5.0	1400
N-графен 650-90	90	6.2	1300
N-графен 650-120	120	9.6	1200

Таблица 2. Зависимость характеристик N-графена от времени реакции зауглероживания оксида магния при температуре 700°С

Образец	Время реакции, мин	Количество углерода, модифи- цированного азотом, мас. %	$S_{ m yg},$ м <sup>2</sup> г <sup>-1</sup>
N-графен 700-30	30	5.8	1300
N-графен 700-60	60	13	900
N-графен 700-90	90	20	650
N-графен 700-120	120	27	550

Методика изучения образцов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) представлена в работе [19]. Для определения качественного химического состава и наличия примесей были сняты обзорные спектры в диапазоне энергий связи 0—1200 эВ и с шагом 1 эВ. Определение количественного химического состава и состояния индивидуальных элементов проводили по основным фотоэлектронным спектрам элементов, снятым с шагом по энергии связи 0.1 эВ. Давление остаточных газов в камере во время съемки не превышало 1 × 10<sup>-7</sup> Торр. Основными



**Рис. 2.** Распределение объема пор по размерам, определенное методом Баррета-Джойнера-Халенды (адсорбционная ветвь).

ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. ХИМИЯ, НАУКИ О МАТЕРИАЛАХ том 495 2020

MgO 2.2.

80



Рис. 3. Дифрактограмма образца композита N-C/MgO. На вставке – увеличенный фрагмент дифрактограммы с максимумом, относящимся к углеродсодержащей фазе.

40

50

60

70

20, град.

фоновыми газами являлись СО, СО2, Н2. Соотношение концентраций отдельных компонентов в пробе определяли по плошали соответствующих линий спектров РФЭС элементов с помощью эмпирических факторов атомной чувствительности (ASF) после регистрации узких районов соответствующих атомных уровней [20].

Оксил магния нагревали в потоке аргона до заданной температуры 650-700°С, затем перекрывали аргон и подавали реакционную смесь. Зауглероживали оксид магния смесью, состоящей из 40 об. % аммиака, 1 об. % ацетилена и 59 об. % этилена (40% NH<sub>3</sub>-1% C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), в проточном кварцевом реакторе с весами Мак-Бена, что позволяло непосредственно в ходе опыта контролировать изменение массы образца. Дополнительно количество отложившегося углерода, модифицированного атомами азота, контролировали по его количеству, оставшемуся после травления оксида магния в растворе соляной кислоты.

Способ удаления оксида магния из композита N–C/MgO с помощью раствора соляной кислоты аналогичен ранее использованному в работе [7].

Таблица 3. Массовые концентрации элементов на поверхности образцов N-графена, полученных по данным метода РФЭС, в зависимости от времени синтеза. Температура 650°С

Образец	С, %	N, %	0,%	Cl, %
N-графен 650-60	88.2	4.1	7.0	0.70
N-графен 650-90	88.5	5.0	6.0	0.50
N-графен 650-120	89.2	3.6	6.5	0.70



Рис. 4. Дифрактограмма образца N-графена 650-90.

После травления полученный образец N-графена отфильтровывали и на фильтре промывали дистиллированной водой до нейтрального значения рН промывных вод. Синтезированный образец N-графена сушили в муфельной печи при температуре 150°С в течение часа.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве источника каталитического углерода выбран азотсодержащий прекурсор (смесь 40% NH<sub>3</sub>-1% C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>), так как компоненты этой смеси склонны к образованию углеродных отложений по консекутивному механизму [18], т.е. через реакции полимеризации и конденсации. При использовании газообразной смеси 40% NH<sub>3</sub>- $1\% C_2 H_2 - C_2 H_4$  аммиак может встраиваться в виде азотсодержащих групп в углеродные цепочки промежуточных продуктов в ходе образования углеродных отложений. Таким образом, происходит модификация формирующегося углеродного материала атомами азота.

Результаты исследования влияния времени реакции зауглероживания на количество углерода, модифицированного азотом, отлагающегося на оксиде магния, удельную площадь поверхности и общий объем пор при температуре 650°С представлены в табл. 1. Как видно из табл. 1, увеличение времени реакции зауглероживания оксида магния приводит к увеличению количества отложившегося углерода, модифицированного азотом, что в свою очередь приводит к уменьшению удельной площади поверхности образцов N-графена с 1400 до 1200 м<sup>2</sup> г<sup>-1</sup>.

Проведено исследование пористой структуры исходного MgO и композита N-C/MgO, и на рис. 1

20

30

10

представлены зависимости распределения пор по размерам.

Из рис. 1 следует, что после отложения углерода, модифицированного азотом, на оксиде магния распределение пор по размерам изменяется незначительно, лишь несколько снижается высота пика. Полученные данные свидетельствуют об отсутствии блокировки пор углеродом и его равномерном распределении по поверхности оксида магния. На рис. 2 представлено распределение пор по размерам для N-графена.

Видно, что N-графен содержит микропоры размером 2–3 нм и мезопоры размером 20–50 нм. Оценка количества микропор показала, что их вклад в удельную поверхность N-графена может достигать 25%. Так как удельная поверхность идеального монослоя атомов углерода может достигать 2675 м<sup>2</sup> г<sup>-1</sup> [21], то удельная поверхность без учета микропор составляет максимум 975 и 1050 м<sup>2</sup> г<sup>-1</sup> для образцов N-графена 650-90 и N-графена 650-60 соответственно; толщина N-графена составляет около 3 монослоев.

Повышение температуры реакции зауглероживания до 700°С приводит к увеличению скорости отложения углерода, модифицированного азотом, на оксиде магния из смеси 40%  $NH_3$ — 1%  $C_2H_2$ — $C_2H_4$ . При этой температуре была получена вторая серия N—C/MgO материалов. Варьируя время реакции от 30 до 120 мин, получили следующие образцы: N—C/MgO 700-30, N—C/MgO 700-60, N—C/MgO 700-90, N—C/MgO 700-120. После уда-

Таблица 4. Массовые концентрации элементов на поверхности образцов N-графена по данным метода РФЭС в зависимости от времени синтеза. Температура 700°С

Образец	C, %	N, %	0, %	Cl, %
N-графен 700-30	91.1	3.4	5.1	0.40
N-графен 700-60	91.0	2.9	5.8	0.30
N-графен 700-90	92.1	2.3	5.3	0.30
N-графен 700-120	92.2	1.9	5.6	0.30

Таблица 5. Доли различных форм азота на поверхности N-графена

Образец	N1, %	N2, %	N3, %	N4, %	N5, %
N-графен 650-60	24	40	25	8	3
N-графен 650-90	23	34	32	8	3
N-графен 650-120	21	33	34	9	3
N-графен 700-30	24	37	24	11	4
N-графен 700-60	25	31	33	9	2
N-графен 700-90	25	37	27	10	1
N-графен 700-120	24	30	34	8	4

ления из вышеперечисленных композиционных N-C/MgO материалов оксида магния была получена серия образцов N-графена 700.



Рис. 5. Нормированные спектральные регионы C1s (а) и N1s (б) для образцов N-графен.



Рис. 6. Разложенные на компоненты спектры N1s для всех изученных образцов N-графена.



**Рис.** 7. Электронно-микроскопический снимок N-графена 650-90. Увеличение ×44 000.

Установлено, что повышение температуры реакции приводит к уменьшению удельной поверхности N-графена (табл. 2), что, вероятно, связано с менее однородным отложением углерода, модифицированного азотом, на поверхности оксида магния.

### Фазовый состав композитов N–C/MgO и N-графена

Дифрактограмма образца композита N–C/MgO представлена на рис. 3. На дифрактограмме вид-



**Рис. 8.** Электронно-микроскопический снимок N-графена 650-90, Увеличение ×230 000.

ны пики, соответствующие оксиду магния ( $\mathbb{N}$  ICSD 26958, кубическая сингония, a = 4.22 Å). Размеры области когерентного рассеяния (OKP) оксида магния 30–50 нм в разных направлениях. При увеличении дифрактограммы (см. вставку к рис. 3) заметен широкий максимум при 2 $\theta = 25^{\circ}$ , который, скорее всего, принадлежит турбостратному углероду.

После удаления оксида магния из композита N-C/MgO оставшийся углеродный материал,

50

модифицированный азотом, был также исследован методом рентгеновской дифракции (рис. 4).

Графитоподобная фаза в травленом образце представлена широкими гало в областях  $20 \, 15^{\circ} - 30^{\circ}$  и  $40^{\circ} - 48^{\circ}$ . Степень разупорядоченности N-графена 650-90 высокая. Размеры ОКР турбостратно-го углерода в образце N-графен 650-90 – 1.4 нм (рис. 4).

#### Исследование методом РФЭС образцов N-графена

Методом РФЭС проведено исследование двух серий образцов N-графена, полученных после обработки в смеси 40%  $NH_3-1\%$   $C_2H_2-C_2H_4$  при температурах 650 и 700°С. Для всех синтезированных образцов N-графена были сняты обзорные спектры. Анализ линий на обзорных спектрах позволил установить присутствие на поверхности всех образцов таких элементов, как углерод (C1s), кислород (O1s), азот (N1s) и хлор (C12p). Присутствие хлора в составе всех образцов можно объяснить остаточными количествами после травления в растворе соляной кислоты.

Количественный анализ элементов, обнаруженных на поверхности синтезированного N-графена, представлен в табл. 3 и 4. Отметим, что концентрация азота на поверхности была выше для образцов, полученных при температуре 650°С по сравнению с температурой роста, равной 700°С. Максимальная концентрация азота была найдена на поверхности образца N-графена 650-90. Такие же зависимости наблюдались для кислорода.

Нормированные спектральные регионы C1s и N1s для изученных углеродных образцов представлены на рис. 5.

Основной C1*s*-пик для всех образцов характеризуется типичным положением для  $sp^2$ -гибридизованного углерода 284.6 эВ, что дополнительно подтверждалось характерным сателлитом в области ~291 эВ, обусловленным  $\pi \to \pi^*$  переходом. В целом формы спектральной линии N1*s* для всех образцов были подобны, что указывает на близкий набор состояний азота на их поверхности.

На рис. 6 представлены разложенные на компоненты спектры N1s для всех изученных углеродных образцов N-графена. Для разложения этих спектральных регионов использовали пять компонент с энергиями связи пика ~398.4 (N1), ~400.2 (N2), ~401.1 (N3), ~402.2–402.7 (N4) и 403.7–404.5 (N5) эB.

В соответствии с литературными данными [21, 24] компоненты N1 и N3 могут быть отнесены к пиридино- и графито-подобной азотным формам. Компоненту N2, характеризующуюся промежуточной между N1 и N3 энергией связи, относят к пиррольным или аминогруппам на поверхности углеродных материалов. Компонента N4 типично относится к слабо окисленным азотным формам в виде, например, оксида пиридина. В качестве интерпретации компоненты N5 с энергией связи >403 эВ можно рассматривать глубоко окисленные формы  $NO_x$  (например, нитриты). Количественные данные о распределении различных форм азота на поверхности всех образцов представлены в табл. 5.

Следует отметить, что основными формами азота в составе углеродных материалов N-графена являются компоненты N1–N4, в то время как компонента N5 с концентрацией не выше 4% является примесной.

#### Электронно-микроскопическое исследование N-графена

Структура синтезированных образцов N-графена изучена с помощью электронной микроскопии. На рис. 7 представлен электронно-микроскопический снимок N-графена, полученного при температуре 650°С.

Видно, что частицы N-графена 650-90 имеют сферическую форму. Размер сфер 20–100 нм соответствует размерам кристаллов оксида магния в композите N–C/MgO. Полученная структура отражает темплатный метод синтеза N-графена. На рис. 8 представлен электронно-микроскопический снимок N-графена 650-90, полученный с бо́лышим увеличением. На рис. 8 видны отдельные слои N-графена. Толщина стенок сфер N-графена составляет 2–4 монослоя, что согласуется с оценкой толщины графена, полученной на основании измерения удельной поверхности и пористости.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработан метод получения графена, модифицированного атомами азота. Метод состоит в синтезе композита N–C/MgO в результате обработки оксида магния в смеси 40% NH<sub>3</sub>–1% C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>– C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> при температурах 650 и 700°С. Количество отложившегося углерода и, соответственно, толщину N-графенового слоя возможно контролировать временем зауглероживания оксида магния. Оксид магния из композита N–C/MgO удаляли обработкой раствором соляной кислоты.

Впервые получен N-графен с удельной площадью поверхности 1400 м<sup>2</sup> г<sup>-1</sup> и толщиной 2–4 монослоя. Максимальное содержание атомарного азота в N-графене составило 5 мас. %. Повышение температуры обработки оксида магния в смеси 40% NH<sub>3</sub>–1% C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>–C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> с 650 до 700°С приводит к уменьшению как удельной поверхности N-графена, так и содержания в нем азота.

Увеличение содержания азота и высокая удельная поверхность материала N-графена позволят повысить количество металлических центров (Pt, Pd) на поверхности графена, что в свою очередь должно привести к увеличению активности катализаторов в реакциях селективного гидрирования органических соединений с тройной связью.

Таким образом, синтезированный в настоящей работе N-графен значительно превосходит по качеству имеющиеся материалы, данные о которых представлены в литературе [8–15].

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Электронно-микроскопические исследования выполнены с использованием оборудования Центра коллективного пользования "Национальный центр исследования катализаторов", Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск.

## ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 17-73-30032).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Firsov A.A. // Science. 2004. V. 306. № 5696. P. 666–669. https://doi.org/10.1126/science.1102896
- Ning G., Fan Z., Wang G., Gao J., Qian W., Wei F. // Chem. Comm. 2011. V. 47. № 21. P. 5976–5978. https://doi.org/10.1039/c1cc11159k
- Bulushev D.A., Zacharska M., Shlyakhova E.V., Chuvilin A.L., Guo Y., Beloshapkin S., Okotrub A.V., Bulusheva L.G. // ACS Catal. 2016. V. 6. № 2. P. 681–691. https://doi.org/10.1021/acscatal.5b02381
- Чесноков В.В., Кривенцов В.В., Малыхин С.Е., Чичкань А.С., Подъячева О.Ю. // Журнал структурной химии. 2018. Т. 59. № 4. С. 876–882. https://doi.org/10.26902/jsc20180412
- Chesnokov V.V., Kriventsov V.V., Malykhin S.E., Svintsitskiy D.A., Podyacheva O.Y., Lisitsyn A.S., Richards R.M. // Diamond and Related Materials. 2018. V. 89. P. 67–73. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2018.08.007
- Chesnokov V.V., Chichkan A.S., Bedilo A.F., Shuvarakova E.I. // Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2020. V. 28. № 5. P. 402–406. https://doi.org/10.1080/1536383x.2019.1695249
- Chesnokov V.V., Chichkan A.S., Bedilo A.F., Shuvarakova E.I., Parmon V.N. // Dokl. Phys. Chem. 2019. V. 488. P. 154–157. https://doi.org/10.1134/S0012501619100038
- Qu L., Liu Y., Baek J.-B., Dai L. // ACS Nano. 2010. V. 4. № 3. 1321–1326. https://doi.org/10.1021/nn901850u
- Zhao L., He R., Rim K.T., Schiros T., Kim K.S., Zhou H., Gutiérrez Ch., Chockalingam S.P., Arguello C.J., Pálová L., Nordlund D., Hybertsen M.S., Reichman D.R., Heinz T.F., Kim Ph., Pinczuk A., Flynn G.W., Pasupathy A.N. // Science. 2011. V. 333. № 6045. P. 999–1003. https://doi.org/10.1126/science.1208759

- Moon J., An J., Sim U., Cho S.-P., Kang J.H., Chung C., Seo J.-H., Lee J., Nam K.T., Hong B.H. // Adv. Mater. 2014. V. 26. P. 3501–3505. https://doi.org/10.1002/adma.201306287
- Rybin M., Pereyaslavtsev A., Vasilieva T., Myasnikov V., Sokolov I., Pavlova A., Obraztsova E., Khomich A., Ralchenko V., Obraztsova E. // Carbon. 2016. V. 96. P. 196–202. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.09.056
- Deng D., Pan X., Yu L., Cui Y., Jiang Y., Qi J., Li W.-X., Fu Q., Ma X., Xue Q., Sun G., Bao X. // Chem. Mater. 2011. V. 23. № 5. P. 1188–1193. https://doi.org/10.1021/cm102666r
- Reddy A.L.M., Srivastava A., Gowda S.R., Gullapalli H., Dubey M., Ajayan P.M. // ACS Nano. 2010. V. 4. № 11. P. 6337–6342. https://doi.org/10.1021/nn101926g
- Zhao J., Zhu G., Huang W., He Z., Feng X., Ma Y., Dong X., Fan Q., Wang L., Hu Z., Lu Y., Huang W. // J. Mater. Chem. 2012. V. 22. № 37. P. 19679–19683. https://doi.org/10.1039/c2jm33209d
- Wang H., Maiyalagan T., Wang X. // ACS Catal. 2012.
   V. 2. № 5. P. 781–794. https://doi.org/10.1021/cs200652y
- Jin Z., Yao J., Kittrell C., Tour J. M. // ACS Nano. 2011. V. 5. № 5. P. 4112–4117. https://doi.org/10.1021/nn200766e
- 17. *Pan W., He M., Zhang L., Hou Y., Chen C. //* Nanomaterials. 2019. V. 9. № 5. P. 798. https://doi.org/10.3390/nano9050798
- 18. *Буянов Р.А.* Закоксование катализаторов / М., Наука, 1983. 207 с.
- Gor G. Yu., Thommes M., Cychosz K.A., Neimark A.V. // Carbon. 2012. V. 50. P. 1583–1590. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.11.037
- Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S.W. // Pure Appl. Chem. 2015. V. 87. P. 1051–1069. https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117
- Чесноков В.В., Чичкань А.С., Паукштис Е.А., Свинцицкий Д.А., Исмагилов З.Р., Пармон В.Н. // ДАН. 2017. Т. 476. № 5. С. 535–538. https://doi.org/10.7868/S0869565217290126
- 22. Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy / Perkin-Elmer Corp, Eden Prairie, Minnesota, USA, 1992.
- Yang H., Kannappan S., Pandian A.S., Jang J-H., Lee Y.S., Lu W. // J. Power Sources. 2015. V. 284. P. 146–153. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.03.015
- 24. Arrigo R., Schuster M.E., Xie Z., Yi Y., Wowsnick G., Sun L.L., Hermann K.E., Friedrich M., Kast P., Hävecker M., Knop-Gericke A., Schlögl R. // ACS Catal. 2015. V. 5. P. 2740–2753. https://doi.org/10.1021/acscatal.5b00094

ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. ХИМИЯ, НАУКИ О МАТЕРИАЛАХ том 495 2020

# METHOD FOR SYNTHESIS OF NITROGEN-DOPED GRAPHENE WITH HIGH SURFACE AREA

## V. V. Chesnokov<sup>*a*</sup>, A. S. Chichkan<sup>*a*,#</sup>, D. A. Svintsitskii<sup>*a*</sup>, E. Yu. Gerasimov<sup>*a*</sup>, and Academician of the RAS V. N. Parmon<sup>*a*</sup>

<sup>a</sup> Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russian Federation <sup>#</sup>E-mail: AlexCsh@yandex.ru</sup>

A method for synthesis of nitrogen-doped graphene (N-graphene) with high surface area has been developed. In this method magnesium oxide was used as a template where the carbon layer modified with nitrogen atoms was deposited. A series of nitrogen-carbon-mineral composites (N–C/MgO) with the concentration of nitrogen-doped carbon varying from 5 to 27 wt. % was prepared. After dissolving magnesium oxide N-graphene with specific surface area 1300–1400 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> was synthesized for the first time. The synthesis of N-graphene was confirmed by electron microscopy, X-ray diffraction and X-ray photoelectron spectroscopy.

Keywords: graphene, magnesium oxide, ammonia, carbonization