

УДК 544.6:546.26-162:542.06

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЕ ГРАФИТА ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ  
В ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКАХ ТОКА**

**Е. В. Яковлева<sup>1</sup>✉, А. В. Яковлев<sup>1</sup>, В. В. Краснов<sup>2</sup>, В. Н. Целуйкин<sup>2</sup>,  
А. С. Мостовой<sup>2</sup>, Н. Ю. Курамина<sup>1</sup>, С. В. Брудник<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
«Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю. А.»  
410054, Россия, Саратов, Политехническая, 77

<sup>2</sup>Энгельсский технологический институт (филиал) Федерального государственного бюджетного  
образовательного учреждения высшего образования «Саратовский государственный технический  
университет им. Гагарина Ю. А.»  
413100, Россия, Саратовская область, Энгельс, пл. Свободы, 17

✉ E-mail: elenayakovleva1977@list.ru

Поступила в редакцию: 07.02.2020 / Принята: 24.02.2019 / Опубликовано: 31.03.2020

Приводятся результаты исследования электрохимического диспергирования чешуйчатого графита в серной кислоте. Показано, что наибольшая эффективность диспергирования достигается при использовании крупных фракций графита с размером частиц свыше 200 мкм. Установлено образование при анодном окислении графита структур многослойного оксида графена (ОГ) с толщиной 0.1–1.0 мкм и латеральными размерами до 100 мкм. Идентификация графеновых структур проводилась рентгенофазовым анализом и ИК-Фурье спектроскопией. Показана возможность получения свободных от основы пленок из частиц многослойного ОГ без участия связующего с перспективой применения их для создания гибких электродов суперконденсаторов и ХИТ.

*Ключевые слова:* многослойный оксид графена, электрод, суперконденсатор.

Статья опубликована на условиях лицензии Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

**Electrochemical Nanostructuring of Graphite for Application in Chemical Current Sources**

**Elena V. Yakovleva<sup>1</sup>**, <https://orcid.org/0000-0002-8489-9804>, elenayakovleva1977@list.ru

**Andrei V. Yakovlev<sup>1</sup>**, <https://orcid.org/0000-0002-3542-1927>, aw\_71@mail.ru

**Vladimir V. Krasnov<sup>2</sup>**, <https://orcid.org/0000-0001-6302-0728>, vladimir.krasnov.1954@mail.ru

**Vitalii N. Tseluikin<sup>2</sup>**, <https://orcid.org/0000-0002-7977-5823> tseluikin@mail.ru

**Anton S. Mostovoy<sup>2</sup>**, <https://orcid.org/0000-0003-2828-9988>, mostovoy19@rambler.ru

**Nataliya Y. Kuramina<sup>1</sup>**, <https://orcid.org/0000-0002-7024-3687>, kuz.net.sovaNaTa@yandex.ru

**Sergei V. Brudnik<sup>1</sup>**, <https://orcid.org/0000-0001-7093-6494>, sergbrudnik@gmail.com

<sup>1</sup>*Yuri Gagarin Saratov State Technical University*

*77 Polytekhnicheskaya St., 410054 Saratov, Russia*

<sup>2</sup>*Engels Technological Institute (Branch), Yuri Gagarin Saratov State Technical University*

*17 Svobody Sq., 413100 Engels, Saratov oblast, Russia*

Received: 07 February 2020 / Accepted: 24 February 2019 / Published: 31 March 2020

The results of the study of electrochemical dispersion of flake graphite in sulfuric acid were presented. It was shown that the highest dispersion efficiency was achieved while using large fractions of graphite with a particle size being more than 200 microns. The formation of the multilayer graphene oxide structures with the thickness of 0.1–1.0 microns and lateral dimensions up to 100 microns during anodic oxidation of graphite was established. The graphene structures were identified by the x-ray phase analysis and IR-Fourier spectroscopy. The possibility of obtaining base-free films from multilayer graphene oxide particles without the participation of a binder was shown, with the prospect of using them to create the flexible electrodes for supercapacitors and chemical current sources.

*Keywords:* multilayer graphene oxide, electrode, supercapacitor.

This is an open access article distributed under the terms of Creative Commons Attribution License (CC-BY 4.0)

DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-1-45-54>

## ВВЕДЕНИЕ

Углеродные материалы традиционно применяются при создании электродов химических источников тока и суперконденсаторов [1]. Одним из перспективных материалов является графеновые материалы, обладающие высокой электропроводностью и механической прочностью [2–5]. Графеновые пленки на бумажной подложке обладают высокой проводимостью ( $11 \text{ Ом}\cdot\text{м}^2$ ) [3], а полупроводниковые твердотельные гибкие суперконденсаторы, изготовленные на основе таких графеновых пленок, обеспечивают высокую удельную емкость  $11.3 \text{ мФ}\cdot\text{см}^{-2}$  [3] и  $131 \text{ Ф}\cdot\text{г}^{-1}$  [4]. Использование наноструктурированного углерода  $160\text{--}200 \text{ мкм}$  в композиционных электродах суперконденсатора позволяет увеличить его удельную электрическую емкость до  $160 \text{ Ф}\cdot\text{г}^{-1}$  [6]. При этом наряду с емкостью двойного электрического слоя такие электроды обладают псевдоемкостью, обусловленной окислительно-восстановительными процессами с участием поверхностных функциональных групп [6, 7]. В исследовании [7] показана возможность применения плёнок оксида графена в качестве электродов симметричного суперконденсатора. Применение графена в качестве электродного материала суперконденсатора с гелеобразным полимерным твердым электролитом диоксида циркония стабилизированного иттрием с ёмкостью до  $20\cdot 10^3 \text{ мкФ}/\text{см}^2$  практически реализовано в патенте [8]. Перспективность применения оксида графена и его восстановленных форм в качестве электродов суперконденсатора отмечается в обзоре [9], при этом важную роль играет геометрия частиц оксида графена и их толщина.

Основными препятствиями, ограничивающими применение графеновых материалов являются высокая стоимость и сложности при масштабировании [1]. Для решения указанных проблем возможно применение электрохимического подхода при синтезе оксида графена [3,10], который позволяет получать материал в достаточных для прикладного использования количествах и более

экологически безопасен по сравнению с более изученным методом Хаммерса [11–13].

Данная работа посвящена исследованию электрохимического синтеза многослойного окисленного графена в серной кислоте, а также структурных и функциональных характеристик полученного материала, обеспечивающих возможность его использования при подготовке электродов химических источников тока и суперконденсаторов.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В исследованиях использовались дисперсные графитовые порошки китайского производства (стандарт GB/T 3518–95) с размером частиц до  $630 \text{ мкм}$ . В качестве электролита применялся  $83 \text{ мас.}\%$  раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$  квалификации ОСЧ (ГОСТ 14262-78). Электрохимические измерения проводились на потенциостате IPC Pro MF (Вольта, Россия) в трехэлектродной ячейке с использованием платиновых катода и токоотвода анода. Электродные потенциалы измерялись относительно ртутносulfатного электрода сравнения (РСЭС). Синтезированные соединения подвергали гидролизу ( $t = 15\text{--}18^\circ\text{C}$ ) в течение 15 минут при перемешивании до  $\text{pH} = 5\text{--}7$  с последующей сушкой ( $90\text{--}100^\circ\text{C}$ ). Исследования распределения размеров частиц окисленного графита в водных суспензиях производились лазерным анализатором размеров частиц Fritsch Analysette-22 NanoTech (Fritsch, Германия) с диапазоном измерения  $0.01\text{--}2100 \text{ мкм}$ . Исследование поверхности и структуры частиц наноструктурированного графита осуществляли при помощи сканирующего электронного микроскопа со встроенным энергодисперсионным анализом EXplorer (Aspex, США). ИК-Фурье спектроскопию частиц наноструктурированного графита проводили на «IRTracer-100» (Shimadzu, Япония). Рентгенофазовый анализ проводили на рентгеновском дифрактометре ARL X'TRA (Thermo Fisher Scientific (Ecublens) SARM, Швейцария).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электрохимические исследования проводились на порошках природного графита, предварительно разделенного на фракции (табл. 1). Для получения интеркалированного графита использовали дисперсию

Таблица 1 / Table 1

Фракционный состав графита  
The fractional composition of graphite

Фракции графита	1	2	3	4	5	6	7	Исходный графит
<i>d</i> , мкм	400–630	315–400	200–315	160–200	100–160	63–100	50–63	50–630
%	10.3	11.7	62.4	13.2	2.0	0.25	0.15	100

графита в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с массовым соотношением 1 : 1.3. Электрохимическое окисление проводили в гальваностатическом режиме током 0.4 А (0.2 А·г<sup>-1</sup> графита) с варьированием количества пропущенного электричества и контролем потенциала (рис. 1).

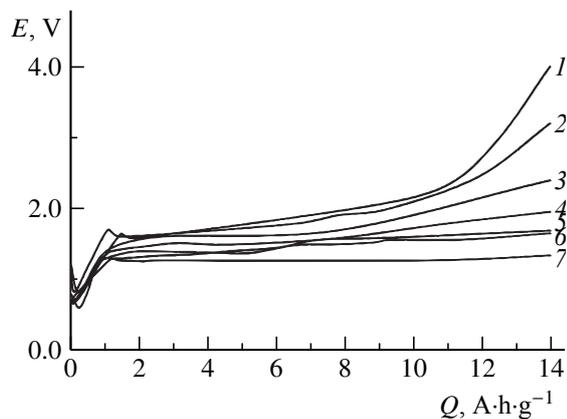
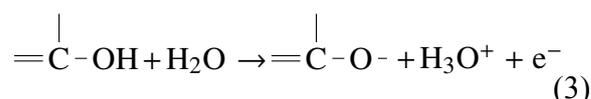
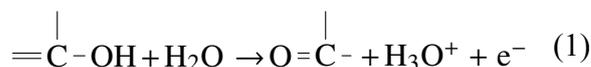


Рис. 1. Изменение потенциала графитовых электродов с различным фракционным составом (см. табл. 1) при анодной гальваностатической поляризации ( $I = 0.2 \text{ A} \cdot \text{г}^{-1}$ )

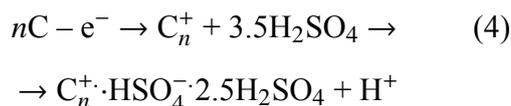
Fig. 1. The change in the potential of graphite electrodes with different fractional composition during anodic galvanostatic polarization ( $I = 0.2 \text{ A} \cdot \text{г}^{-1}$ ). The fractional composition is presented in Table 1

При анодной поляризации графитового электрода на гальваностатических кривых

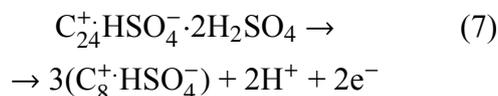
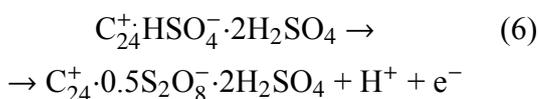
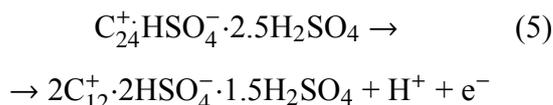
отмечается снижение потенциала на 0.3–0.4 В обусловленное окислением поверхностных функциональных групп, например по реакциям:



Эти процессы приводят к возникновению напряжения в углеродных сетках и их расклиниванию от поверхности в глубь образца. Последующий рост потенциала до 1.3–1.6 В, вероятно, связан с протеканием реакции интеркалирования графита:



Реакция (4) соответствует заключительной стадии интеркалирования и образованию бисульфата графита I степени внедрения, что подтверждается появлением характерного для данного соединения синего цвета. Данный процесс завершается при накоплении количества электричества порядка 0.5 А·ч·г<sup>-1</sup>, и сопровождается увеличением объема графитового электрода до 180% относительно исходного, что коррелирует с теоретическим увеличением межплоскостных расстояний с 3.34 Å в исходном графите до 6 Å в бисульфате графита I степени внедрения. Последующее пропускание количества электричества свыше 0.5 А·ч·г<sup>-1</sup> приводит к переокислению бисульфата графита, например по реакциям:



Кроме того, можно предположить образование в межслоевых пространствах графитовой матрицы пероксидсерной кислоты  $H_2S_2O_8$ . При сообщении количества электричества порядка 1.2 А на электродах из графита крупных фракций (см. рис. 1, кривые 1, 2) достигаются потенциалы выделения кислорода 2.1–2.2 В с возможным окислением углеродной матрицы и образованием  $CO$ ,  $CO_2$ . Образующиеся газы также приводят к дальнейшему расслоению графитовых частиц, что подтверждается результатами исследования распределения частиц

окисленного графита по размерам (табл. 2). Кроме того, при взаимодействии окисленного графита с водой эксфолиация графитовых частиц увеличивается в результате поглощения молекул воды молекулами  $H_2SO_4$  в межслоевых пространствах графитовой матрицы, что подтверждается возрастанием объема гидролизованного и высушенного окисленного графита в 10-11 раз, по сравнению с исходным графитом. Одновременно для крупных частиц исходного графита регистрируется появление частиц с модальными размерами менее 100 мкм, что говорит об

Таблица 2 / Table 2

Распределение частиц электрохимически окисленного графита по размерам в водной дисперсии  
Particle size distribution of electrochemically oxidized graphite in the aqueous dispersion

№ образца	Q, А·ч/г	d, мкм	d*, мкм	Содержание фракции, %					
				< 1 мкм	< 1 мкм*	< 10 мкм	< 10 мкм*	< 100 мкм	< 100 мкм*
1	0.5	775	30	0.5	1.0	6.0	14.5	21.5	99.0
	0.7	750	30	0.6	1.1	7.0	14.5	24.0	99.0
	1.5	750	35	0.1	1.3	0.8	7.0	5.0	99.0
2	0.5	700	35	0	0.7	0.3	12.5	3.5	93.0
	0.7	725	35	0.2	1.0	1.7	15.5	7.0	97.5
	1.5	725	35	0.1	0.5	1.0	7.5	6.0	99.0
3	0.5	680	35	0	0.5	0.1	10.0	2.0	90.0
	0.7	680	35	0	0.5	0.1	10.0	2.5	96.0
	1.5	680	35	0	0.5	0.1	10.0	2.5	97.0
4	0.5	350	77	0	0.2	0	10.0	3.0	83.0
	0.7	350	90	0	0.2	0.2	6.5	4.5	85.0
	1.5	375	80	0	0.3	0.1	13.5	4.0	88.0
5	0.5	250	65	0	0.3	0.1	13.0	8.0	90.0
	0.7	250	70	0	0.5	0.3	14.5	8.0	90.0
	1.5	250	65	0	0.5	0.5	14.5	9.0	92.0
6	0.5	210	77	0	0.2	0.4	11.0	20.5	85.0
	0.7	170	75	0	0.3	0.5	12.5	22.0	88.0
	1.5	170	82	0	0.3	0.5	10.0	23.0	90.0
7	0.5	88	67	0	0.2	0.8	8.0	66.0	90.0
	0.7	82	62	0	0.2	1.1	7.0	75.0	93.0
	1.5	94	68	0	0.2	0.8	5.0	60.0	97.0

\* – после ультразвуковой обработки.

\* – after ultrasonic treatment.

эффективности электрохимического диспергирования графита. Следует отметить склонность частиц окисленного графита к агломерации в водной дисперсии, что проявляется в увеличении средних размеров углеродных кластеров до 700 мкм для крупных исходных фракций графита (см. табл. 2). При ультразвуковом воздействии для всех образцов отмечается значительное уменьшение модальных размеров частиц, причем для образцов крупных фракций (см. табл. 2) модальный размер уменьшается в 10–20 раз по сравнению с размерами исходных частиц графита, а доля частиц с размером меньше 10 мкм достигает 15% от общего количества.

Свободная энергия любой дисперсной системы определяется как межфазной областью, так и напряженностью. Теоретическая площадь поверхности графена-монослоя составляет  $\sim 2590 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  [13], следовательно, для поддержания дисперсии требуется ввести энергетический барьер для агрегации за счет электростатического или стерического отталкивания. При достаточно высоком энергетическом барьере броуновское движе-

ние будет обеспечивать седиментационную устойчивость дисперсии. С этой целью, как правило, подбирают полярные апротонные растворители [13–15], либо проводят химическое или термическое восстановление оксида графена [13, 14, 16]. После удаления  $\text{H}_2\text{O}$  к полученному препарату добавляли 93%-ный раствор  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ . Получали спиртовую суспензию с содержанием окисленного графита порядка 6%. Агломерация частиц окисленного графита в спиртовой суспензии значительно снижается, что подтверждается увеличением доли частиц с размером  $\leq 10 \text{ мкм}$  до 43% при уменьшении модального размера частиц до 17.33 мкм (рис. 2, а). Для декантированной фракции (рис. 2, б) удается стабилизировать спиртовую суспензию окисленного графита с модальным размером 1.25 мкм и долей частиц с размером менее 10 мкм до 72%, причем доля частиц с размером до 1 мкм составляет 17%.

По результатам сканирующей электронной микроскопии можно представить структуру частиц многослойного оксида графена в виде периодически повторяющихся упорядоченных слоев с толщиной менее 0.1 мкм,

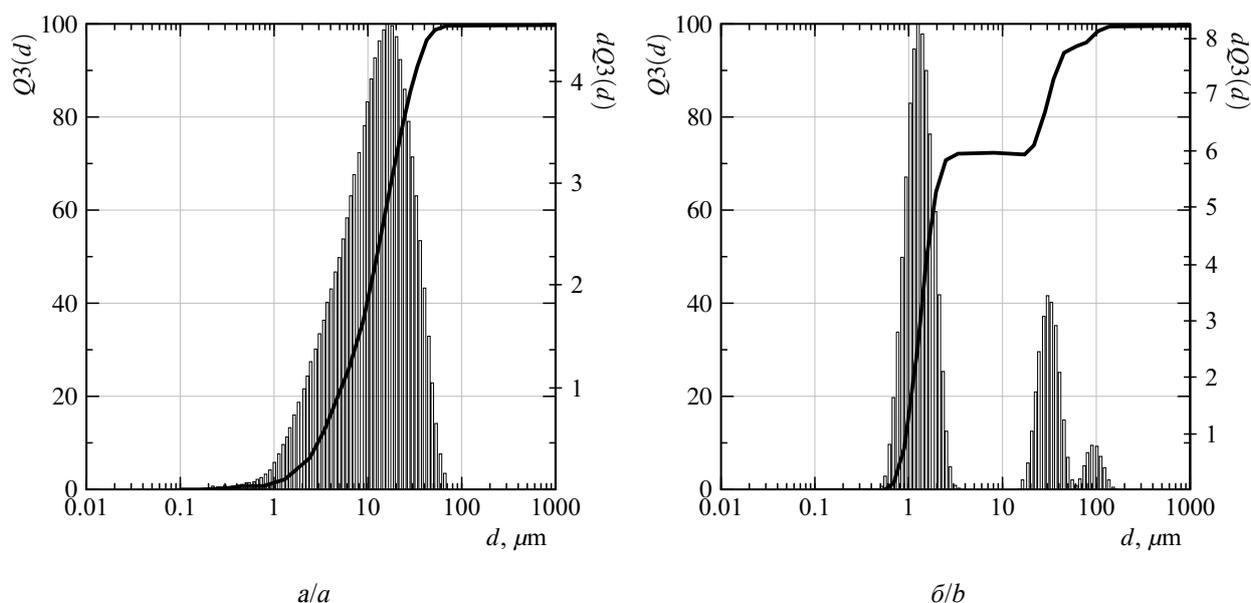


Рис. 2. Распределение частиц окисленного графита (см. табл. 2, образец 2,  $Q = 0.7 \text{ А} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ ) по размерам в спиртовой суспензии: а – общая фракция; б – декантированная фракция

Fig. 2. The distribution of oxidized graphite particles (Table 2, sample 2,  $Q = 0.7 \text{ А} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ ) by size in the alcohol suspension: а – total fraction; б – decanted fraction

(рис. 3 а, б), что согласуется с результатами работ [12, 15]. На рентгенограмме регистрируется характерный для оксида графена пик при  $2\theta = 11.45^\circ$  (рис. 4), что соответствует межслоевому расстоянию  $7.78 \text{ \AA}$ , вычисленному по уравнению Брэгга [15], и поз-

воляет классифицировать полученное соединение как многослойный оксид графена [14, 16, 17].

Для получения пленок из многослойного оксида графена суспензию капельным методом распределяли на полипропилено-

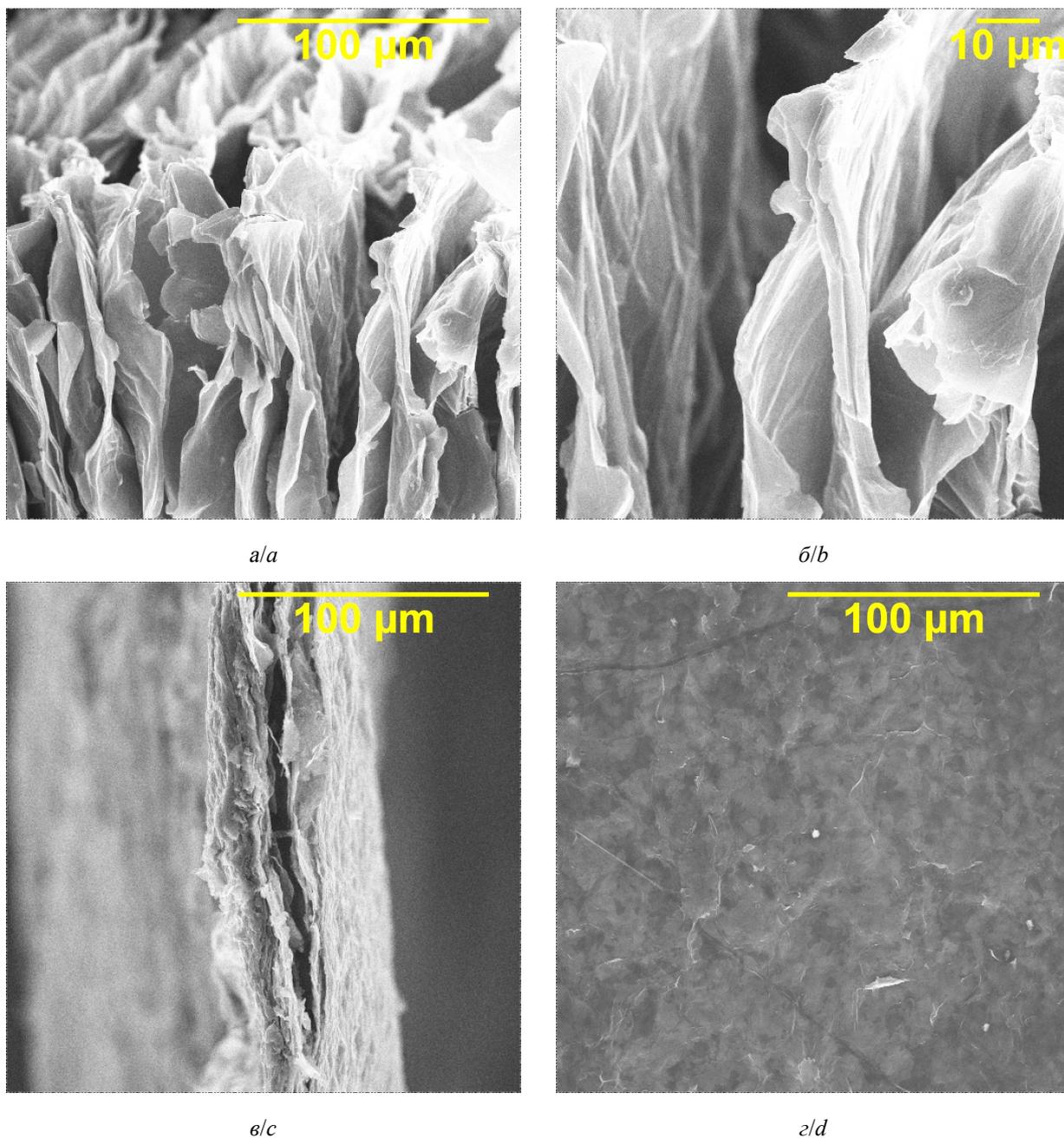


Рис. 3. Сканирующая электронная микроскопия электрохимически окисленного графита (а, б) и пленок на основе многослойного оксида графена (в, г)

Fig. 3. The SEM of electrochemically oxidized graphite (a, b) and the films based on the multilayer graphene oxide (c, d)

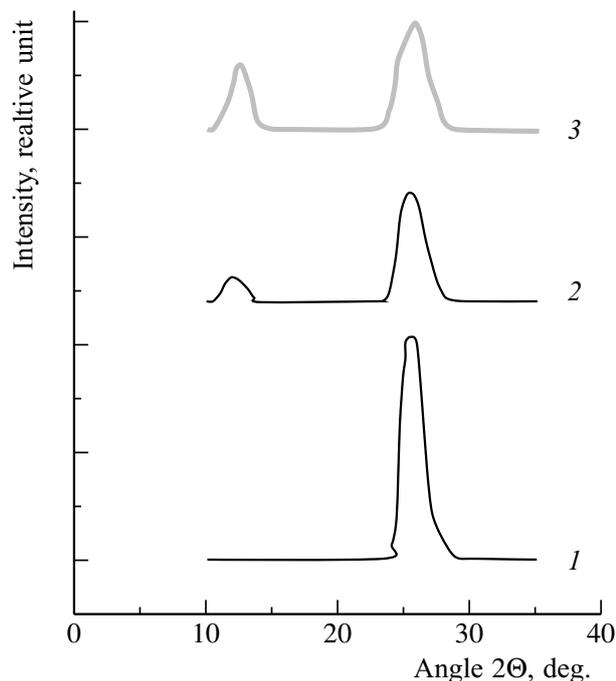


Рис. 4. Рентгенограмма электрохимически окисленного графита, А·ч·г<sup>-1</sup>: 1 – 0.5, 2 – 0.7, 3 – 1.5

Fig. 4. The X-ray diffraction pattern of electrochemically oxidized graphite, A·h·g<sup>-1</sup>: 1 – 0.5, 2 – 0.7, 3 – 1.5

вое фильтроплатно с размером ячеек менее 0.1 мкм. Сформировавшаяся на поверхности фильтра углеродная пленка высушивалась при температуре 20–25°C в течение 2 часов, после чего отделялась от фильтроплатна с фактурой графитированной бумаги (рис. 3, в, г). Толщина пленки составляла 20–40 мкм в зависимости от количества нанесенных слоев многослойного оксида графена.

Поверхностные функциональные группы состоят преимущественно из –ОН групп (основания и фенолы), чему соответствует ярко выраженный пик при 3417 см<sup>-1</sup> (рис. 5) и гидроксильных групп, находящихся между графеновыми слоями (полоса между 2800 см<sup>-1</sup> и 3100 см<sup>-1</sup>). Пик при 1627 см<sup>-1</sup> обусловлен наличием sp<sup>2</sup>-гибридизации С=C в структуре графена [12]. Пик при ~2300 см<sup>-1</sup> соответствует пику поглощенных молекул CO<sub>2</sub> [15]. Полоса между 1106 и 1005 см<sup>-1</sup> соответствует С-О-С (эпоксигруппы) [15]. Полоса при 1384 см<sup>-1</sup> представляет собой деформационное колебание

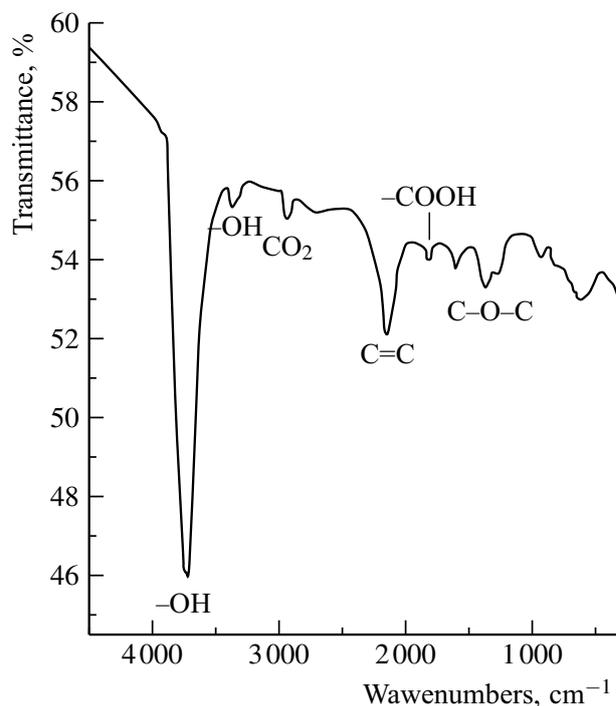


Рис. 5. ИК-Фурье спектроскопия электрохимически окисленного графита

Fig. 5. IR-Fourier spectroscopy of electrochemically oxidized graphite

в –COOH-группах. Полученные результаты также подтверждают образование многослойного оксида графена.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований показана возможность получения многослойного оксида графена электрохимическим окислением дисперсных порошков природного графита в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Предложенный метод позволяет получать графеновые материалы на основе природного графита в достаточных для прикладного использования количествах. Показано, что эксфолиация графита происходит последовательно при анодном окислении с образованием оксида графита, при последующем гидролизе с образованием многослойного оксида графена. Основным преимуществом предложенного метода по отношению к традиционному методу Хаммера является отсутствие необходимости использования сильных окисли-

телей ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  и др.), что повышает экологическую безопасность процесса и чистоту синтезируемых соединений. Кроме того, при электрохимическом окислении графита происходит более равномерное заполнение межслоевых пространств интеркалатом, а следовательно, образуются соединения с однородной структурой. Также по-

казана возможность получения свободных пленок из многослойного оксида графена. Особенности слоистой структуры и химического состава поверхности многослойного оксида графена делают этот материал перспективным для создания электродов суперконденсаторов и химических источников тока.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-29-19048)

#### ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project No. 18-29-19048).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sheng Yang, Martin R. Lohe, Klaus Müllen, Xinliang Feng. New-Generation Graphene from Electrochemical Approaches : Production and Applications // *Advanced Materials*. 2016. № 28. P. 6213–6221. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201505326>
2. Revo S. L., Budzulyak I. M., Rachiy B. I., Kuzishin M. M. Electrode material for supercapacitors based on nanostructured carbon // *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2013. Vol. 49. P. 68–72. DOI: <https://doi.org/10.3103/S1068375513010122>
3. Parvez K., Wu Z.-S., Li R., Liu X., Graf R., Feng X., Müllen K. Exfoliation of Graphite into Graphene in Aqueous Solutions of Inorganic Salts // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. Vol. 136, № 16. P. 6083–6091. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja5017156>
4. Goma A. M. Ali, Mashitah M. Yusoff, Kwok Feng Chong. Graphene : electrochemical production and its energy storage properties // *ARNP Journal of Engineering and Applied Sciences*. 2016. Vol. 11, № 16. P. 9712–9717.
5. Jianyun Cao, Pei He, Mahdi A. Mohammed, Xin Zhao, Robert J. Young, Brian Derby, Ian A. Kinloch, Robert A. W. Dryfe Two-Step Electrochemical Intercalation and Oxidation of Graphite for the Mass Production of Graphene Oxide // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. Vol. 139. P. 17446–17456. DOI: <https://doi.org/10.1021/jacs.7b08515>
6. Рачий Б. И., Будзуляк И. М., Иваненко Е. А., Рево С. Л. Композиция «нанопористый углерод – термически расширенный графит» как эффективный электродный материал для суперконденсаторов // *Электронная обработка материалов*. 2015. Т. 51, № 5. С. 90–98.
7. Губин С. П., Рычагов А. Ю., Чупров П. Н., Ткачев С. В., Корнилов Д. Ю. Суперконденсатор на основе электрохимически восстановленного оксида графена // *Электрохимическая энергетика*. 2015. Т. 15, № 2. С. 57–63.
8. Суперконденсатор : пат. 2523425С2 Российская Федерация. МПК H01G9/042, H01G 11/36, H01M 6/8 ; заявл. 12.05.12 ; опубл. 20.07.14. 6 с.
9. Рычагов А. Ю., Вольфович Ю. М., Вортынец М. А., Квачева Л. Д., Конев Д. В. Перспективные электродные материалы для суперконденсаторов // *Электрохимическая энергетика*. 2012. Т. 12, № 4. С. 167–180.
10. Singh R., Tripathi C. C. Synthesis of Colloidal Graphene by Electrochemical Exfoliation of Graphite in Lithium Sulphate // *Materials Today : Proceedings*. 2018. Vol. 5, № 1. P. 973–979. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.11.173>
11. Dreyer D. R., Jia H. P., Bielawski C. W. Graphene oxide : a convenient carbocatalyst for facilitating oxidation and hydration reactions // *Angewandte Chemie International Edition Engl.* 2010. Vol. 49, № 38. P. 6813–6816. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.201002160>.
12. Li Q., Guo X., Zhang Y., Zhang W., Ge C., Zhao L., Wang X., Zhang H., Chen J., Wang Z., Sun L. Porous graphene paper for supercapacitor applications // *Journal of Materials Science and Technology*. 2017. Vol. 33. P. 793–799. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2017.03.018>.
13. Johnson D. W., Dobson B. P., Coleman K. S. A manufacturing perspective on graphene dispersions // *Current Opinion in Colloid and Interface Science*. 2015. Vol. 20, № 5–6. P. 367–382. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2015.11.004>
14. Wang J., Salihi E. C., Šiller L. Green reduction of graphene oxide using alanine // *Materials Science and Engineering*. 2017. Vol. 72, № 3. P. 1–6. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.11.017>
15. Zaaba N. I., Foo K. L., Hashima U., Tanb S. J., Liu W.-W., Voon C. H. Synthesis of Graphene Oxide using Modified Hummers Method : Solvent Influence // *Procedia Engineering*. 2017. Vol. 184. P. 469–477. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.04.118>

16. Edwards R. S., Coleman K. S. Graphene synthesis : relationship to applications // *Nanoscale*. 2013. Vol. 5, № 1. P. 38–51. DOI: <https://doi.org/10.1039/c2nr32629a>.

17. Avouris P., Dimitrakopoulos C. Graphene : synthesis and applications // *Materials Today*. 2012. Vol. 15, № 3. P. 86–97. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(12\)70044-5](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(12)70044-5)

## REFERENCES

1. Sheng Yang, Martin R. Lohe, Klaus Müllen, Xinliang Feng. New-Generation Graphene from Electrochemical Approaches : Production and Applications. *Advanced Materials*, 2016, no. 28, pp. 6213–6221. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201505326>

2. Revo S. L., Budzulyak I. M., Rachiy B. I., Kuzishin M. M. Electrode material for supercapacitors based on nanostructured carbon. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2013, vol. 49, pp. 68–72. DOI: <https://doi.org/10.3103/S1068375513010122>

3. Parvez K., Wu Z.-S., Li R., Liu X., Graf R., Feng X., Müllen K. Exfoliation of Graphite into Graphene in Aqueous Solutions of Inorganic Salts. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, vol. 136, no.16, pp. 6083–6091. DOI: <https://doi.org/10.1021/ja5017156>

4. Gomaa A. M. Ali, Mashitah M. Yusoff, Kwok Feng Chong. Graphene : electrochemical production and its energy storage properties. *ARPJ Journal of Engineering and Applied Sciences*, 2016, vol. 11, no. 16, pp. 9712–9717.

5. Jianyun Cao, Pei He, Mahdi A. Mohammed, Xin Zhao, Robert J. Young, Brian Derby, Ian A. Kinloch, Robert A. W. Dryfe Two-Step Electrochemical Intercalation and Oxidation of Graphite for the Mass Production of Graphene Oxide. *J. Am. Chem. Soc.*, 2017, vol. 139, pp. 17446–17456. DOI: <https://doi.org/10.1021/jacs.7b08515>

6. Rachiy B. I., Budzulyak I. M., Ivanenko E. A., Revo S. L. Composition “nanoporous carbon – thermally expanded graphite” as an effective electrode material for supercapacitor. *Elektronnaya obrabotka materialov* [Electronic material processing], 2015, vol. 51, no. 5, pp. 90–98 (in Russian).

7. Gubin S. P., Rychagov A. Yu., Chuprov P. N., Tkachev S. V., Kornilov D. Yu., Almazova A. S., Krasnova E. S., Voronov V. A. Supercapacitor based on electrochemically reduced graphene oxide. *Electrochemical Energetics*, 2015, vol. 15, no. 2, pp. 57–63 (in Russian).

8. Starshikh V. V., Maksimov E. A. *Superkondensator*. Patent RF, no. 2523425C2, Int. Cl. H01G9/042, H01G 11/36, H01M 6/8.

9. Rychagov A. Yu., Volfkovich Yu. M., Vorotyntsev M. A., Kvacheva L. D., Konev D. V.,

Krestinin A. V., Kryazhev Yu. G., Kuznetsov V. L., Kukushkina Yu. A., Mukhin V. M., Sokolov V. V., Chervonobrodov S. P. Promising electrode materials for supercapacitor. *Electrochemical Energetics*, 2012, vol. 12, no. 4, pp. 167–180 (in Russian).

10. Singh R., Tripathi C. C. Synthesis of Colloidal Graphene by Electrochemical Exfoliation of Graphite in Lithium Sulphate. *Materials Today : Proceedings*, 2018, vol. 5, no. 1, pp. 973–979. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.11.173>

11. Dreyer D. R., Jia H. P., Bielawski C. W. Graphene oxide : a convenient carbocatalyst for facilitating oxidation and hydration reactions. *Angewandte Chemie International Edition Engl.*, 2010, vol. 49, no. 38, 6813–6816. DOI: <https://doi.org/10.1002/anie.201002160>

12. Li Q., Guo X., Zhang Y., Zhang W., Ge C., Zhao L., Wang X., Zhang H., Chen J., Wang Z., Sun L. Porous graphene paper for supercapacitor applications. *Journal of Materials Science and Technology*, 2017, vol. 33, pp. 793–799. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2017.03.018>

13. Johnson D. W., Dobson B. P., Coleman K. S. A manufacturing perspective on graphene dispersions. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 2015, vol. 20, no. 5–6, pp. 367–382. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2015.11.004>

14. Wang J., Salihi E. C., Šiller L. Green reduction of graphene oxide using alanine. *Materials Science and Engineering*, 2017, vol. 72, no. 3, pp. 1–6. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.11.017>

15. Zaaba N. I., Foo K. L., Hashima U., Tanb S. J., Liu W.-W., Voon C. H. Synthesis of Graphene Oxide using Modified Hummers Method : Solvent Influence. *Procedia Engineering*, 2017, vol. 184, pp. 469–477. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.04.118>

16. Edwards R. S., Coleman K. S. Graphene synthesis : relationship to applications. *Nanoscale*, 2013, vol. 5, no. 1, pp. 38–51. DOI: <https://doi.org/10.1039/c2nr32629a>

17. Avouris P., Dimitrakopoulos C. Graphene : synthesis and applications. *Materials Today*, 2012, vol. 15, no. 3, pp. 86–97. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(12\)70044-5](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(12)70044-5)

## СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

**Яковлева Елена Владимировна** – кандидат химических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю. А.». Служебный тел.: (8452) 99-85-57, e-mail: [elenayakovleva1977@list.ru](mailto:elenayakovleva1977@list.ru)

**Яковлев Андрей Васильевич** – доктор технических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю. А.». Служебный тел.: (8452) 99-86-27, e-mail: aw\_71@mail.ru

**Краснов Владимир Васильевич** – кандидат химических наук, доцент, Энгельсский технологический институт (филиал) Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю. А.». Служебный тел.: (8453) 95-35-53, e-mail: vladimir.krasnov.1954@mail.ru

**Целуйкин Виталий Николаевич** – доктор технических наук, доцент, заведующий кафедрой, Энгельсский технологический институт (филиал) Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю. А.». Служебный тел.: (8453) 95-35-53, e-mail: tseluikin@mail.ru

**Мостовой Антон Станиславович** – кандидат технических наук, доцент, заведующий лабораторией, Энгельсский технологический институт (филиал) Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю. А.». Служебный тел.: (8453) 95-35-53, e-mail: mostovoy19@rambler.ru

**Курамина Наталия Юрьевна** – аспирант, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю. А.». Служебный тел.: (8452) 99-86-27, e-mail: kuz.net.sovaNaTa@yandex.ru

**Брудник Сергей Витальевич** – магистрант, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю. А.». Служебный тел.: (8452) 99-86-27, e-mail: sergbrudnik@gmail.com

#### **Библиографическое описание статьи**

Яковлева Е. В., Яковлев А. В., Краснов В. В., Целуйкин В. Н., Мостовой А. С., Курамина Н. Ю., Брудник С. В. Электрохимическое наноструктурирование графита для применения в химических источниках тока // Электрохимическая энергетика. 2020. Т. 20, № 1. С. 45–54. DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-1-45-54>

#### **For citation**

Yakovleva E. V., Yakovlev A. V., Krasnov V. V., Tseluikin V. N., Mostovoy A. S., Kuramina N. Y., Brudnik S. V. Electrochemical Nanostructuring of Graphite for Application in Chemical Current Sources. *Electrochemical Energetics*, 2020, vol. 20, no. 1, pp. 45–54 (in Russian). DOI: <https://doi.org/10.18500/1608-4039-2020-20-1-45-54>