

УДК 544.6:546.26-162:542.06

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ МНОГОСЛОЙНОГО ОКСИДА ГРАФЕНА АНОДНЫМ ОКИСЛЕНИЕМ ДИСПЕРСНОГО ГРАФИТА

© 2019 г. А. В. Яковлев<sup>а</sup>, \*, Е. В. Яковлева<sup>а</sup>, В. Н. Целуйкин<sup>а</sup>, В. В. Краснов<sup>а</sup>,  
А. С. Мостовой<sup>а</sup>, Л. А. Рахметулина<sup>а</sup>, И. Н. Фролов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А.»  
ул. Политехническая, 77, Саратов, 410054 Россия

\*e-mail: aw\_71@mail.ru

Поступила в редакцию 17.01.2019 г.

После доработки 26.02.2019 г.

Принята к публикации 10.05.2019 г.

Предложен электрохимический способ получения многослойного оксида графена анодным окислением дисперсного графита в серной кислоте. Показана возможность последовательного диспергирования графита в процессах электрохимического окисления, гидролиза и термолиза. Установлено, что полученные углеродные наноструктурированные материалы склонны к агломерации в водной дисперсии. При обработке ультразвуком размерность частиц окисленного графита заметно снижается, с образованием многослойного оксида графена. При термолизе (250°C) происходит значительное расширение частиц окисленного графита (коэффициент вспучивания  $1490 \text{ дм}^3 \text{ г}^{-1}$ ) и восстановление кислородсодержащих функциональных групп. Структура полученного материала включает полиграфеновые плоскости толщиной 0.01–0.1 мкм и содержит поры с размером 1–10 мкм.

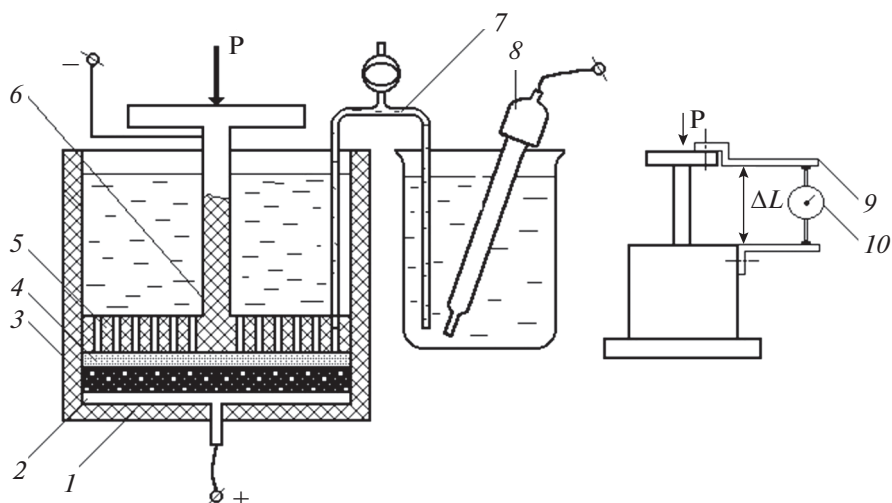
**Ключевые слова:** графит, серная кислота, электрохимический синтез, окисленный графит, многослойный оксид графена

**DOI:** 10.1134/S0424857019120193

### ВВЕДЕНИЕ

Одним из перспективных направлений в области углеродных материалов является разработка и усовершенствование методов получения и исследования графена и графеновых препаратов [1–5]. Графен обладает высокой электропроводностью, теплопроводностью и механической прочностью, что создает перспективы его использования при разработке суперконденсаторов [6], новых электронных приборов, сверхпроводников, наносенсоров [7–9], композиционных материалов и др. Основными препятствиями, сдерживающими широкое применение графеновых материалов остаются высокая стоимость производства и сложности при масштабировании [10]. Известно много подходов к синтезу графеновых препаратов: метод Новоселова [11], эпитаксиальный рост [12], химическое осаждение газообразных реагентов [13, 14], диспергирование графита ультразвуком [15]. Чаще всего графен получают через оксид графита, который в свою очередь в основном синтезируют методом Хаммерса [16–21]. Оксид графита имеет формулу  $\text{C}_8\text{O}_2(\text{OH})_2$ , причем кислород находится в карбоксильных, гидроксильных, кетонных, эпоксидных и других кислородсодержащих группах. Восстановление оксида графита

заключается в удалении кислородсодержащих групп и восстановление двойных углерод-углеродных связей под действием сильных химических восстановителей [22–25] или при термическом воздействии [26]. Получение интеркалированных соединений графита и многослойного оксида графена возможно и при электрохимическом интеркалировании графита в серной или азотной кислотах [27, 28], что обеспечивает получение более однородных по составу и структуре соединений. Согласно [10], электрохимические подходы при синтезе оксида графена предполагают использование неорганических электролитов ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Авторы [29–32] представили способ электрохимического расщепления графитовых стержней в электролите на основе  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  и др. при постоянном напряжении 10 В. Влияние образующихся в результате электрохимической обработки графита газов, например, озона, играет важную роль в расслаивании графита [33]. Плазмозлектрохимическая эксфолиация графита позволяет получать малослойные графеновые структуры [34–36] с широким распределением по латеральным размерам (100–600 нм). Электрохимические методы использовались для синтеза мало- и многослойного



**Рис. 1.** Электрохимическая ячейка с подвижным поршнем: 1 – корпус из фторопласта; 2 – платиновый токоотвод анода; 3 – суспензионный графитовый анод; 4 – диафрагма; 5 – платиновый перфорированный катод-поршень со штоком для передачи давления; 6 – шток поршня; 7 – электролитический ключ; 8 – ртутно-сульфатный электрод; 9 – кронштейны крепления микрометра; 10 – микрометр.

графена [37], функционализированного графена и его наногридов [38]. Для идентификации графена и исследования его свойств используют КР-спектроскопию, атомносиловую микроскопию, сканирующую электронную микроскопию, сканирующую туннельную микроскопию, просвечивающую электронную микроскопию, РФА и др. [39–41].

Настоящая работа посвящена исследованию условий электрохимического синтеза многослойного окисленного графена в серной кислоте, через стадию образования бисульфата графита и изучению структуры и функциональных характеристик синтезированных соединений.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовалась фракция 160–200 мкм порошка природного графита GB/T 3518-95 производства КНР. Электролитом служила 83%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  квалификации ОСЧ. Электрохимические измерения проводились с использованием потенциостата IPC Pro MF (Вольта, Россия) на дисперсных графитовых электродах в трехэлектродной ячейке (рис. 1), с минимизированным межэлектродным расстоянием, для эффективного расслаивания графитовых частиц. В качестве электрода сравнения использовался ртутносульфатный электрод (РСЭС). Полученные образцы бисульфата графита подвергали гидролизу ( $t = 15\text{--}18^\circ\text{C}$ ) в течение 15 мин. Сушка гидролизованного бисульфата графита до постоянного веса осуществлялась при температуре  $90\text{--}100^\circ\text{C}$ . Весовым методом опреде-

ляли привес образца, который затем рассчитывали по формуле:

$$\Delta m (\%) = (m_{\text{ог}} - m_{\text{гр}}) / m_{\text{гр}} \times 100,$$

где  $m_{\text{гр}}$  – масса исходного графита,  $m_{\text{ог}}$  – масса окисленного графита.

Термическое восстановление и эксфолиацию окисленного графита проводили при статических условиях в течение 5 с при температуре  $250^\circ\text{C}$  в муфельной печи СНОЛ-1,6.2,5.1/9-И4 (ООО ТерМИКС-Наука НТФ, Россия). Коэффициент вспучивания термически восстановленного оксида графита  $K_V$  ( $\text{дм}^3 \text{г}^{-1}$ ) определяли по формуле:

$$K_V = V/m,$$

где  $V$  – объем термически расширенного графита,  $\text{см}^3$ ;  $m$  – масса навески окисленного графита, г.

Исследования распределения размеров частиц окисленного графита в водных суспензиях производилось лазерным анализатором размеров частиц Analysette-22 NanoTech (Fritsch, Германия) с диапазоном измерения  $0.01\text{--}2100$  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) SARL, Швейцария). Синхронный термический анализ проводили на STA 449 F3 Jupiter (NETZSCH-Gerätebau GmbH, Германия) со скоростью нагрева  $10$  град  $\text{мин}^{-1}$ .

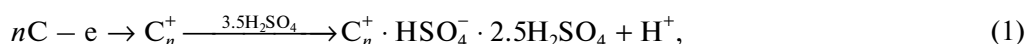
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения интеркалированного графита использовали смесь 2 г дисперсного графита и 2.6 г H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Электрохимическое окисление проводили в гальваностатическом режиме током 400 мА (200 мА г<sup>-1</sup> графита) с пропуском электрической емкости 700 мА ч г<sup>-1</sup> и контролем потенциала (рис. 2). Одновременно фиксировали изменение объема суспензионного электрода.

При анодном окислении графита в растворах H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> выделяют следующие стадии [27]:

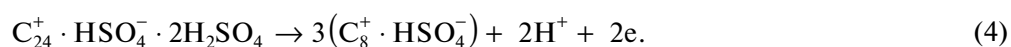
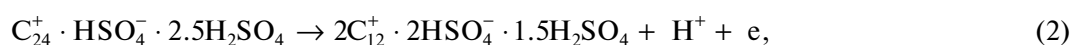
1. Индукционный период – окисление поверхностных функциональных групп, сопровождающееся возникновением напряжения в углеродных сетках и их расклиниванием с поверхности образца.

2. Внедрение интеркалата, заключающееся в электрохимическом образовании макрокатионов углерода и диффузии ионов и молекул кислоты в межслоевые пространства:



вплоть до максимального насыщения графитовой матрицы (C<sub>21</sub><sup>+</sup> · HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> · 2.5H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

3. Переокисление I степени БГ с частичной деформацией углеродных слоев по одной из реакций:



4. Окисление воды на графитовом электроде с образованием O<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>.

Как следует из рис. 1, в течение 30 мин на графитовом электроде отмечается рост потенциала от стационарного до 1.25–1.30 В, который соответствует образованию бисульфата графита (реакция (1)) и остается практически неизменным до сообщения электрической емкости 450–500 мА г<sup>-1</sup> графита. Последующий рост потенциала, очевидно, связан с образованием окисных соединений графита (реакции (2)–(4)), и сопровождается значительным (в 10 раз) увеличением сопротивления суспензионного графитового электрода. Зарегистрированное в процессе анодного окисления графита увеличение объема суспензионного графитового электрода составило 180% от первоначального. Вероятно, происходит электрохимическое расслоение графитовых частиц за счет ослабления взаимодействия между отдельными слоями и влияния генерирующихся на поверхности газов O<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, которые способствуют отделению слабосвязанных слоев графита друг от друга. Следует отметить увеличение массы окисленного графита в процессе электрохимического окисления на 48%, что обусловлено образованием интеркалированных и окисных соединений графита, которые содержат остаточные количества кислот. Для их удаления проводили гидролиз, в результате которого зафиксировано значительное расслаивание частиц окисленного графита. По-видимому, происходит интенсивное поглощение молекул воды молекулами H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в межслоевых пространствах графитовой матрицы, что приводит к ее эксфолиации, сопровождаю-

щейся отслоением отдельных кластеров меньших размеров. Объем гидролизованного и высушенного окисленного графита увеличивается, по сравнению с исходным, в 10–11 раз. После электрохимического окисления и гидролиза диапазон распределения частиц окисленного графита в водной суспензии значительно расширяется (0.2–1800 мкм, модальный размер 355.4 мкм) (рис. 3). Доля частиц с размерами меньше исходной фракции графита составила ≈10%, при этом доля частиц большего размера составила ≈85%. Частицы окисленного графита склонны к агломерации. Для их расслоения требуется механическое или ультразвуковое воздействие, после кото-

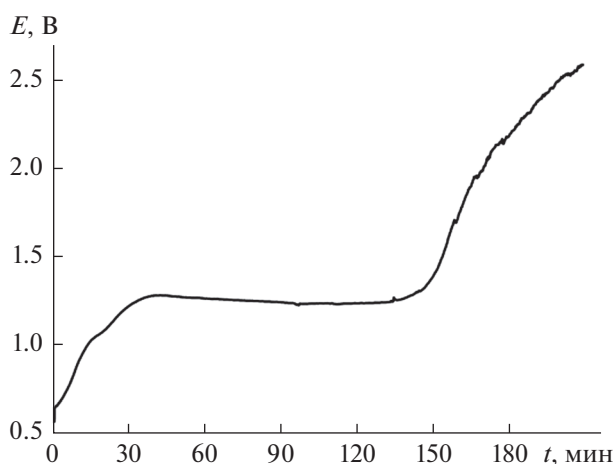


Рис. 2. Изменение потенциала дисперсного графитового электрода при анодной поляризации с плотностью тока 200 мА г<sup>-1</sup> графита.

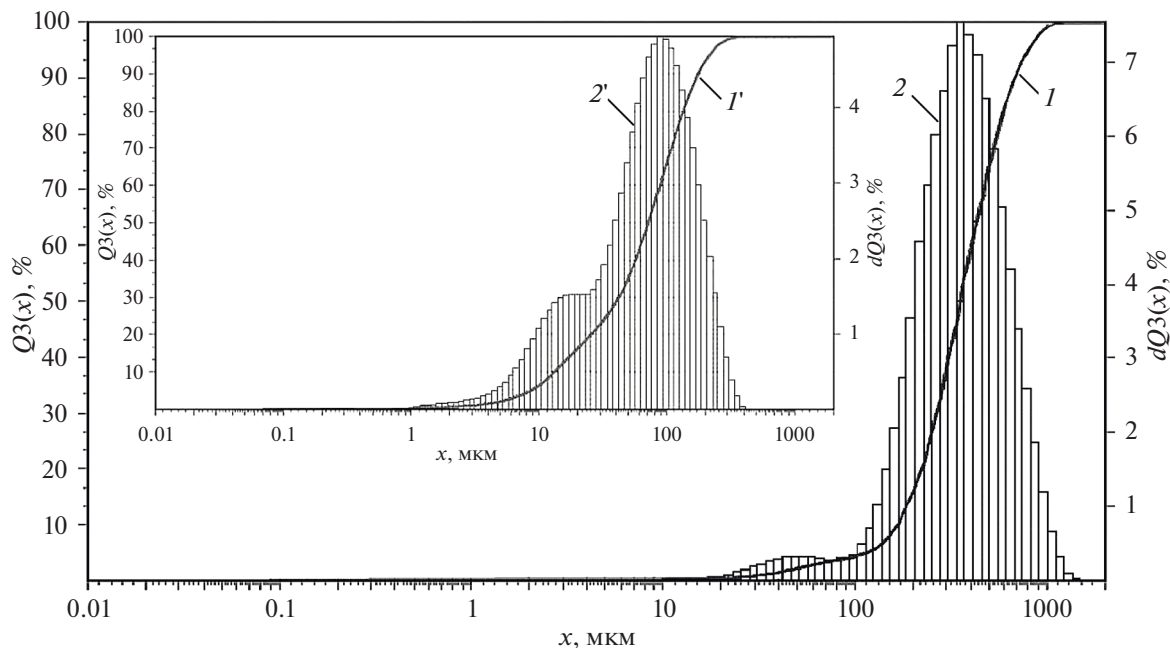


Рис. 3. Распределение частиц окисленного графита по размерам в водной суспензии:  $I$ ,  $I'$  – интегральная кривая распределения;  $2$ ,  $2'$  – дифференциальная кривая распределения;  $I'$ ,  $2'$  – при воздействии ультразвука 50 Вт.

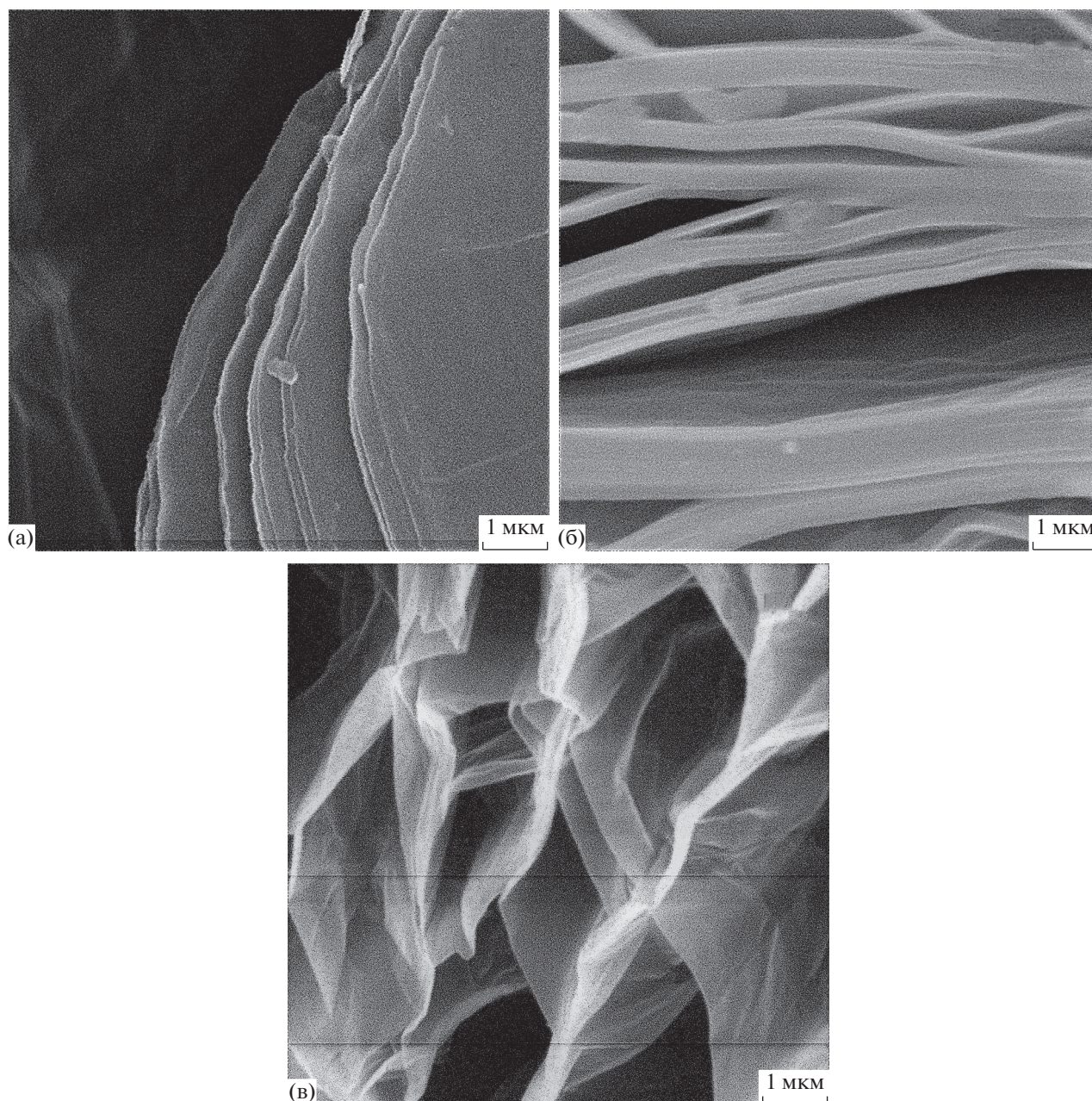
рого диапазон распределения размеров частиц составил 0.2–400 мкм с модальным размером 90.83 мкм. При этом доля частиц с размером менее 160 мкм составила  $\approx 87\%$ , а доля частиц с размером более 200 мкм – около 6%.

Структура оксида графита была описана рядом различных моделей. Наиболее распространенной является модель Лерф–Клиновски (Lerf–Klipowski) [5, 26], описывающая оксид графита как имеющий слоистую структуру с гидроксильными и эпоксидными группами на базальных плоскостях, в том числе между слоями графита, и карбоксильными и карбонильными группами на краях графитовой плоскости. Частицы окисленного графита представляет собой последовательность упорядоченных слоев, причем толщина отдельных слоев составляет менее 0.1 мкм (рис. 4а, 4б), что отмечалось также для окисленного графита полученного по методу Хаммерса [18, 19, 39]. На рентгенограмме регистрируется характерный для оксида графена пик при  $2\theta = 11.45^\circ$  (рис. 5), что соответствует межслоевому расстоянию 7.78 Å, вычисленному по уравнению Брэгга [19], и позволяет классифицировать полученное соединение как многослойный оксид графена [5, 8, 24, 25, 39]. Поверхностные функциональные группы, как и в случае синтеза окиси графита методом Хаммерса [18, 19, 25], преимущественно состоят из –ОН (гидроксилы основания и фенолы) – ярко выраженный пик при  $3417\text{ см}^{-1}$  (рис. 6) и гидроксильных групп между графеновыми слоями полоса

между  $2800$  и  $3100\text{ см}^{-1}$ . Пик при  $1627\text{ см}^{-1}$  обусловлен наличием  $sp^2$ -гибридизации  $\text{C}=\text{C}$  в структуре графена [18, 25]. Пик при  $\sim 2300\text{ см}^{-1}$  соответствует пику поглощенных молекул  $\text{CO}_2$  [19]. Полоса между  $1106$  и  $1005\text{ см}^{-1}$  соответствует  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  (эпоксигруппы) [19]. Полоса при  $1384\text{ см}^{-1}$  представляет собой деформационное колебание в –COOH-группах.

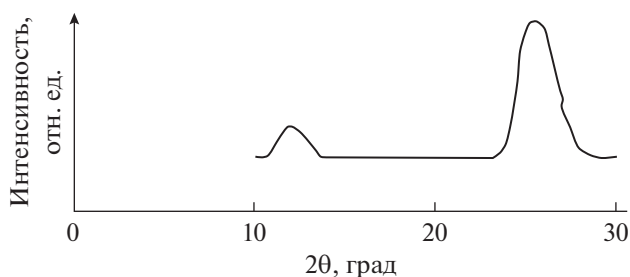
Результаты дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГ) (рис. 7), выявляют эндотермический пик в интервале сканирования до  $100^\circ\text{C}$  и потерю массы 7%, появляющиеся на кривой ТГ, предполагают десорбцию и испарение некоторого количества удерживаемой воды в образцах. Полученные результаты согласуются с данными ТГ окисленного графита полученного по методу Хаммерса [23] и отличаются на 2% по потере массы. Другой эндотермический пик появляющийся при  $252^\circ\text{C}$  на кривой ДТА и потерю массы 15%, можно объяснить разложением лабильных гидроксильных, эпоксидных и карбоксильных кислородсодержащих функциональных групп, в том числе и между слоями полиграфеновых плоскостей. Последующая потеря массы оксида графита, вероятно, обусловлена пиролизом остаточных кислородсодержащих групп и углеродных атомов полиграфеновых плоскостей. Следует отметить, что по сравнению с результатами, представленными в [23], потери массы окисленного графита в





**Рис. 4.** SEM-изображения слоистой структуры электрохимически окисленного графита (а, б), структуры термически эксфолированного при 250°C оксида графита (в).

исследуемом интервале температур меньше на 10% (200°C) и на 25% (400°C), что может указывать на меньшую концентрацию кислородсодержащих функциональных групп в электрохимически окисленном графите. Термическая эксфолиация при 250°C анодно окисленного и гидролизованного графита приводит к удалению кислородсодержащих функциональных групп [23, 26] и значительному увеличению размера частиц ( $K_V = 1490 \text{ дм}^3 \text{ г}^{-1}$ ). Червеобразные структуры терморасширенного графита обладают большим количеством V-об-



**Рис. 5.** Рентгенограмма порошка электрохимически окисленного графита.

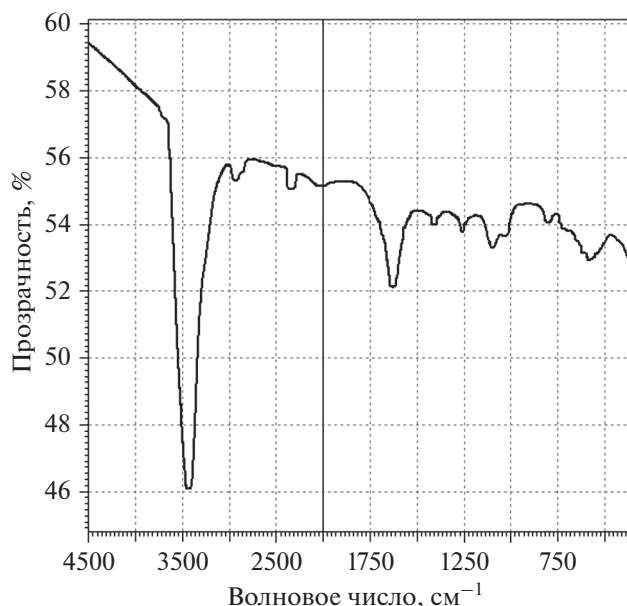


Рис. 6. ИК–Фурье-спектроскопия электрохимически окисленного графита.

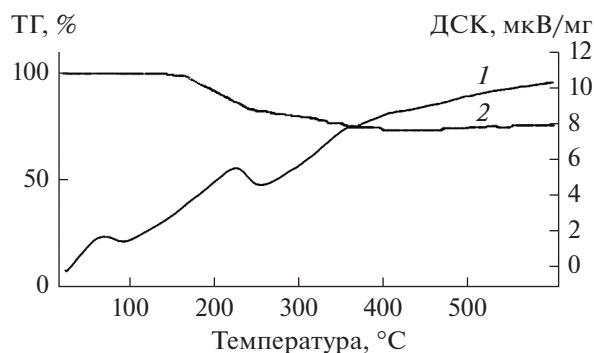


Рис. 7. ТГ–ДТА электрохимически окисленного графита.

разных пор (рис. 4в) с размером 1–10 мкм и толщиной полиграфеновых плоскостей от 0.01 мкм.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Контролируемый крупномасштабный синтез графеновых препаратов является сложной задачей. В результате проведенных исследований показана возможность получения оксида графена электрохимическим окислением дисперсных порошков природного графита в  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Предложенный метод позволяет получать полиграфеновые 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 по-

следующем гидролизе с образованием многослойного полиграфена и, при термоллизе с образованием восстановленных форм полиграфена с пористой структурой. Основным преимуществом предложенного метода, по отношению к традиционному методу Хаммерса, является отсутствие необходимости использования сильных окислителей ( $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  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 установлено меньшее содержание кислородсодержащих функциональных групп, что позволяет проводить восстановление оксида графита при температуре  $250^\circ\text{C}$ , при этом отмечается значительная эксфолиация графитовых плоскостей с коэффициентом вспучивания  $1490 \text{ дм}^3 \text{ г}^{-1}$ .

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 18-29-19048\18.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Губин, С.П., Ткачев, С.В. *Графен и родственные наноформы углерода*. М.: Книжный дом “ЛИБРОКОМ”, 2012. 104 с. [Gubin S.P. and Tkachev S.V., *Графен и родственные наноформы углерода* (in Russian), М.: Knizhnyy dom “LIBROKOM”, 2012, 104 p.]
2. Gong, J.R., *Graphene – Synthesis, Characterization, Properties and Applications*, Rijeka, Croatia: inTech-Web.org., 2011, p. 184.
3. Ткачев, С.В., Буслаева, Е.Ю., Губин, С.П. Графен – новый углеродный наноматериал, *Неорган. материалы*. 2011. Т. 47 (1). С. 5. [Tkachev, S.V., Buslaeva, E.Yu., and Gubin, S.P., Graphene: A novel carbon nanomaterial, *Inorg. Mater.*, 2011, vol. 47 (1), p. 1.]
4. Tian, L., Wang, X., Cao, L., Meziani, M.J., Kong, C.Y., Lu, F., and Sun, Y.-P., Preparation of Bulk  $^{13}\text{C}$ -Enriched Graphene Materials, *Journal of Nanomaterials. Special Issue on Graphene*, 2010, Art. ID 742167, p. 5.
5. Edwards, R.S. and Coleman, K.S., Graphene synthesis: relationship to applications, *Nanoscale*, 2013, vol. 5, p. 38.
6. Revo, S.L., Budzulyak, I.M., Rachiy, B.I., and Kuzishin, M.M., Electrode material for supercapacitors based on nanostructured carbon, *Surface Engineering and Appl. Electrochem.*, 2013, vol. 49, p. 68.
7. Kulkarni, G.S., Reddy, K., Zhong, Z., and Fan, X., Graphene nanoelectronic heterodyne sensor for rapid



- and sensitive vapour detection, *Nature Comm.*, 2014, no. 5, p. 1.
8. Avouris, P. and Dimitrakopoulos, C., Graphene: synthesis and applications, *Mater. Today*, 2012, vol. 15, p. 86.
  9. Li, F., Jiang, X., Zhao, J., and Zhang, S., Grapheneoxide: A promising nanomaterial for energy and environmental applications, *Nano Energy*, 2015, no. 16, p. 488.
  10. Yang, S., Lohe, M.R., Müllen, K., and Feng, X., New-Generation Graphene from Electrochemical Approaches: Production and Applications, *Advanced Mater.*, 2016, vol. 28, p. 6213.
  11. Novoselov, K.S. Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V., Grigorieva, I.V., and Firsov, A.A., Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, *Science*, 2004, vol. 306, no. 5696, p. 666.
  12. Yang, W., Chen, G., Shi, Z., Liu, C.-C., Zhang, L., Xie, G., Cheng, M., Wang, D., Yang, R., Shi, D., Watanabe, K., Taniguchi, T., Yao, Y., Zhang, Y., and Zhang, G., Epitaxial growth of single-domain graphene on hexagonal boron nitride, *Nature Mater.*, 2013, vol. 12, p. 792.
  13. Zhang, X., L. Wang, J. Xin, B. I. Yakobson, F., and Ding, J., Role of Hydrogen in Graphene Chemical Vapor Deposition Growth on a Copper Surface, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2014, vol. 136, p. 3040.
  14. Yan, Z., Peng, Z., and Tour, J.M., Chemical Vapor Deposition of Graphene Single Crystals, *Accounts of Chemical Research*, 2014, vol. 47 (4), p. 1327.
  15. Ионии, Ю.В., Ткачев, С.В., Булычев, Н.А., Губин, С.П. Получение ультрадисперсного нанографита. *Неорганические материалы*. 2011. Т. 47 (6). С. 671. [Ionii, Y.V., Tkachev, S.V., Buluychev, N.A., and Gubin, S.P., Preparation of finely dispersed nanographite, *Inorg. Mater.*, 2011, vol. 47 (6), p. 597.]
  16. Hammers, W.S. and Offman, R.E. Preparation of Graphitic Oxide, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1958, vol. 80 (6), p. 1339.
  17. Dreyer, D.R., Jia, H.P., and Bielawski, C.W., Graphene oxide: a convenient carbocatalyst for facilitating oxidation and hydration reactions, *Angewandte Chemie Intern. Edition Engl.*, 2010, vol. 49 (38), p. 6813.
  18. 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.
  19. Zaaba, N.I., Foo, K.L., Hashima, U., Tanb, S.J., Liu, W.-W., and Voon, C.H., Synthesis of Graphene Oxide using Modified Hummers Method: Solvent Influence, *Procedia Engineering*, 2017, vol. 184, p. 469.
  20. Алексенский, А.Е., Брунков, П.Н., Дидейкин, А.Т., Кириленко, Д.А., Кудашова, Ю.В., Саксеев, Д.А., Севрюк, В.А., Шестаков, М.С. Однослойные пленки оксида графена на поверхности кремния. *Журн. техн. физики*. 2013. Т. 83 (11). С. 67. [Aleksenskii, A.E., Brunkov, P.N., Dideikin, A.T., Kirilenko, D.A., Kudashova, Y.V., Sakseev, D.A., Sevryuk, V.A., and Shestakov, M.S., Single-layer graphene oxide films on a silicon surface, *Technical Physics, Russ. J. Appl. Phys.*, 2013, vol. 58 (11), p. 1614.]
  21. Бабаев, А.А., Зобов, М.Е., Корнилов, Д.Ю., Ткачев, С.В., Теруков, Е.И., Левицкий, В.С. Оптические и электрические свойства оксида графена. *Оптика и спектроскопия*. 2018. Т. 125 (6). С. 820. [Babaev, A.A., Zobov, M.E., Kornilov, D.Y., Tkachev, S.V., Terukov, E.I., and Levitskiy, V.S., Opticheskie i elektricheskie svoystva oksida grafena, *Optika i spektroskopiya* (in Russian), 2018, vol. 125 (6), p. 820.]
  22. Ткачев, С.В., Буслаева, Е.Ю., Наумкин, А.В., Котова, С.Л., Лауре, И.В., Губин, С.П. Графен полученный восстановлением оксида графена. *Неорганические материалы*. 2012. Т. 48(8). С. 909. [Tkachev, S.V., Buslaev, E.Y., Laure, I.V., Gubin, S.P., Naumkin, A.V., and Kotova, S.L., Reduced graphene oxide, *Inorganic Material*, 2012, vol. 48 (8), p. 796.]
  23. Hou, D., Liu, Q., Wang, X., Quan, Y., Qiao, Z., Yu, L., and Ding, S., Facile synthesis of graphene via reduction of graphene oxide by artemisinin in ethanol, *J. Mater.*, 2018, vol. 4, p. 256.
  24. Wang, J., Salihi, E.C., and Šiller, L., Green reduction of graphene oxide using alanine, *Mater. Sci. and Engineering*, 2017, vol. 72, p. 721.
  25. Ghorbani, M., Abdizadeh, H., and Golobostanfard, M.R., Reduction of Graphene Oxide via Modified Hydrothermal Method, *Procedia Mater. Sci.*, 2015, vol. 11, p. 326.
  26. Johnson, D.W., Dobson, B.P., and Coleman, K.S., A manufacturing perspective on graphene dispersions, *Curr. Opinion in Colloid and Interface Sci.*, 2015, vol. 20, p. 367.
  27. Яковлев, А.В., Финаенов, А.И., Забудьков, С.Л., Яковлева, Е.В. Терморасширенный графит: синтез, свойства и перспективы применения (Обзор). *Журн. прикл. химии*. 2006. Т. 79 (11). С. 1761. [Yakovlev, A.V., Finaenov, A.I., Zabud'kov, S.L., and Yakovleva, E.V., Thermally expanded graphite: Synthesis, properties, and prospects for use, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2006, vol. 79 (11), p. 1741.]
  28. Яковлев, А.В., Забудьков, С.Л., Яковлева, Е.В., Финаенов, А.И. Электрохимические процессы на порошковых графитовых электродах в растворах HNO<sub>3</sub>. *Журн. прикл. химии*. 2010. Т. 83 (5). С. 769. [Yakovlev, A.V., Yakovleva, E.V., Zabud'kov S.L., and Finaenov A.I., Electrochemical processes on graphite powder electrodes in HNO<sub>3</sub> solutions, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2010, vol. 83 (5), p. 820.]
  29. Wang, P., Yao, T., Sun, B., Fan, X., Dong, S., Bai Y., and Shi, Y., A cost-effective method for preparing mechanically stable anti-corrosive superhydrophobic coating based on electrochemically exfoliated graphene, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. and Engineering Aspects*, 2017, vol. 513, p. 396.
  30. Kunfeng Chen and Dongfeng Xue, Preparation of colloidal graphene in quantity by electrochemical exfoliation, *J. Colloid and Interface Sci.*, 2014, vol. 436 (15), p. 41.
  31. Parvez, K., Wu, Z.-S., Li, R., Liu, X., Graf, R., Feng, X., and Müllen, K., Exfoliation of Graphite into Graphene in Aqueous Solutions of Inorganic Salts, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2014, vol. 136 (16), p. 6083.
  32. Singh, R. and Tripathi, C.C., Synthesis of Colloidal Graphene by Electrochemical Exfoliation of Graphite

- in Lithium Sulphate, *Mater. Today: Proceedings*, 2018, vol. 5 (1), p. 973.
33. Wang, H., Wei, C., Zhu, K., Zhang, Y., Gong, C., Guo, J., Zhang, J., Yu, L., and Zhang, J., Preparation of Graphene Sheets by Electrochemical Exfoliation of Graphite in Confined Space and Their Application in Transparent Conductive Films, *ACS Appl. Mater. and Interfaces*, 2017, vol. 9, p. 34456.
34. Кривенко, А.Г., Манжос, Р.А., Коткин, А.С. Плазмоэлектрохимическое расщепление графита при импульсном воздействии. *Химия высоких энергий*. 2018. Т. 52 (3). С. 248. [Krivenko, A.G., Manzhos, R.A., and Kotkin, A.S. Plasma-Assisted Electrochemical Exfoliation of Graphite in the Pulsed Mode, *High Energy Chemistry*, 2018, vol. 52 (3), p. 272.]
35. Lee, H., Bratescu, M.A., Ueno, T., and Saito, N. Solution plasma exfoliation of graphene flakes from graphite electrodes, *RSC Adv.*, 2014, vol. 4 (93), p. 51758.
36. Thanh, D.V., Li, L.-J., Chu, C.-W., Yena, P.-J., and Wei, K.-H. Plasma-assisted electrochemical exfoliation of graphite for rapid production of graphene sheets, *RSC Adv.*, 2014, 4 (14), p. 6946.
37. Resmia, P.E., Palaniyappan, L., Ramachandran, T., and Satheesh Babu, T.G., Electrochemical synthesis of graphene and its application in electrochemical sensing of glucose, *Mater. Today: Proceedings*, 2018, vol. 5 (8), p. 16487.
38. Yu, P., Lowe, S.E., Simon, G.P., and Zhong, Y.L., Electrochemical exfoliation of graphite and production of functional grapheme, *Curr. Opinion in Colloid and Interface Sci.*, 2015, vol. 20 (5–6), p. 329.
39. Ju, H.-M., Choi, S.-H., and Huh S.H., X-ray Diffraction Patterns of Thermally-reduced Graphenes, *J. Korean Phys. Soc.*, 2010, vol. 57 (6), p. 1649.
40. Pham, T.A., Kim, J.S., Kim, J.S., and Jeong, Y.T., One-step reduction of graphene oxide with L-glutathione, *Colloids Surf. A: Physicochem Eng Asp.*, 2011, vol. 384 (1–3), p. 543.
41. Gurunathan, S., Han, J., and Kim, J.H., Humanin: A novel functional molecule for the green synthesis of grapheme, *Colloids Surf. B: Biointerfaces*, 2013, vol. 111, p. 376.