

УДК 544.6.018.2+544.634-039.7+544.032.4

## СРАВНЕНИЕ ЭЛЕКТРОДНЫХ СВОЙСТВ ОКСИДОВ ГРАФЕНА, ВОССТАНОВЛЕННЫХ ХИМИЧЕСКИ, ТЕРМИЧЕСКИ ИЛИ МИКРОВОЛНОВЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

© 2021 г. С. А. Баскаков<sup>1,2,\*</sup>, Ю. В. Баскакова<sup>1,2</sup>, Д. С. Калмыкова<sup>3</sup>,  
Б. А. Комаров<sup>1</sup>, С. С. Красникова<sup>1</sup>, Ю. М. Шульга<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем химической физики Российской академии наук,  
пр. Академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

<sup>2</sup>ООО «ГРАФЕНОКС», пр. Академика Семенова, 1, корп. 1/6, ком. 6, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

<sup>3</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук,  
Ленинский пр., 29, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: sabaskakov@gmail.com

Поступила в редакцию 29.08.2020 г.

После доработки 03.11.2020 г.

Принята к публикации 05.11.2020 г.

Образцы, полученные путем восстановления оксида графена химическим, термическим методами или микроволновым излучением, аттестованы методами элементного анализа, БЭТ, сканирующей электронной микроскопии и ИК-спектроскопии и испытаны в качестве электродного материала в суперконденсаторах (СК). Установлено, что СК с электродами из химически восстановленного оксида графена обладает наиболее высокой удельной емкостью и устойчивостью к длительному циклированию.

**Ключевые слова:** оксид графена, восстановленный оксид графена, методы восстановления, электроды суперконденсатора

**DOI:** 10.31857/S0002337X21030027

### ВВЕДЕНИЕ

Для получения проводящего материала с большой удельной поверхностью оксид графена (ОГ) обычно подвергают восстановлению, т.е. удалению кислородсодержащих групп, что приводит к частичному воссозданию системы  $\pi$ -связей, разрушенной окислением. Полученный в итоге материал – восстановленный оксид графена (ВОГ) – может применяться в качестве электродного материала в химических источниках тока [1, 2], как носитель катализаторов [3, 4], модифицирующая добавка в полимерные материалы [5, 6] и в других приложениях. В настоящее время известны методы получения ВОГ из оксида графена: химическое восстановление, микроволновая эксфолиация, термический нагрев, фотовосстановление и др.

Эксфолиация ОГ при термоударе происходит в силу резкого выделения угарного (СО) и/или углекислого (СО<sub>2</sub>) газов и воды в межслоевое пространство [7], что создает огромное давление между уложенными углеродными слоями (от 40 МПа при 300°C до 130 МПа при 1000°C) [8]. Термообработка при повышенной температуре не только способствует эксфолиации, но и многократно снижает содержание функциональных групп в мате-

риале. Результатом выброса СО и СО<sub>2</sub> являются, с одной стороны, структурные дефекты и увеличение пористости материала и, с другой стороны, увеличение электропроводности [9–12]. Авторами [12] изучена электропроводность тонких пленок ОГ в зависимости от температуры отжига. Для оксида графена, отожженного при 550, 700, 900 и 1100°C, электропроводность составила 49, 93, 383 и 550 См/см соответственно.

Микроволновый нагрев также широко используется для эксфолиации и восстановления как ОГ, так окисленных графитовых материалов. С помощью микроволновой обработки получение ВОГ может быть осуществлено путем восстановления сухого оксида графита как в виде порошка, так и в виде пленок. Иногда к такому способу прибегают при получении пенографита (терморасширенного графита) из соединений внедрения графита. Восстановление ОГ с использованием микроволнового облучения является быстрым и энергоэффективным способом [13, 14]. Микроволновое облучение способно обеспечить закачку в ОГ энергии с огромной скоростью, что вызывает немедленное повышение температуры и тем самым скачкообразное изме-

нение свойств ОГ. Этот способ может сократить время реакции и повысить ее эффективность.

Синтез ВОГ химическими методами является наиболее перспективным подходом к крупномасштабному производству. Чаще всего в качестве восстановителя используют растворы гидразина (гидрат гидразина (ГГ)), иногда применяют более безопасные восстановители: боргидрид натрия, аскорбиновую кислоту и др. Использование ГГ для восстановления ОГ позволяет существенно снизить температуру процесса восстановления. Так, 1%-ный раствор гидразина в диметилформамиде позволяет перевести диэлектрическую пленку, состоящую из нанолистов ОГ, в проводящую за 24 ч при 80°C [15]. Глубокое химическое восстановление суспензий ОГ приводит к снижению содержания кислорода в ОГ и выпадению ВОГ в осадок. С помощью центрифугирования или метода декантации осадок отделяют от раствора, затем еще сырой осадок замораживают и лиофильно высушивают. После высушивания получают черный порошок с низкой насыпной плотностью.

В данной работе исследованы образцы ВОГ, полученные химическим, термическим методами или микроволновым излучением, для использования в качестве электродного материала суперконденсаторов (СК). Выбор этих способов восстановления обусловлен тем, что они являются наиболее перспективными в плане масштабируемости. В работе приводятся также сведения об условиях синтеза сравниваемых образцов, их элементном составе, морфологии, проводимости, удельной поверхности, удельном объеме пор и ИК-спектрах.

Перспективы возможного применения ВОГ не ограничиваются только электродным материалом для СК. Согласно данным [16–19], этот материал в чистом виде или в виде одного из компонентов композита можно использовать также в качестве электрохимических сенсоров; покрытий, повышающих биосовместимость биомедицинских сплавов; катализаторов при очистке сточных вод, образующихся при крашении текстильных изделий. О других перспективных применениях ВОГ можно прочитать в обзоре [20].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Синтез ОГ.** Оксид графита синтезировали модифицированным методом Хаммерса (Hummers) по методике, описанной в работе [21]. Суспензию ОГ получали микромеханической эксфолиацией оксида графита в ультразвуковом поле. Полученную суспензию с концентрацией 25–30 мг/мл выдерживали в сушильном шкафу при температуре не выше 60°C. Полученные пленки измельчали и размалывали до мелкодисперсного порошка с помощью шаровой мельницы Retsch PM100.

## Методы восстановления ОГ

*Термический нагрев в вакууме и на воздухе.* Навеску порошка ОГ помещали в круглодонную колбу из термостойкого стекла и накрывали хлопчатобумажной тканью для улавливания продуктов восстановления. С помощью фена колбу нагревали до окончания образования черного порошка ВОГ. Для проведения реакции в условиях вакуума колбу предварительно откачивали с помощью форвакуумного насоса до давления 0,1 кПа. Образцы, обозначенные как TRGO-1 и TRGO-2, были получены на воздухе и при откачке соответственно.

*Микроволновая эксфолиация ОГ в вакууме и на воздухе.* Порошок ОГ помещали в круглодонную колбу, на открытую часть которой устанавливали фильтр из хлопчатобумажной ткани, предназначенный для улавливания продуктов восстановления. Затем колбу помещали в СВЧ-печь (2450 МГц, 900 Вт) и проводили облучение до момента взрыва порошка, после чего нагрев прекращали. Аналогичным методом проводили восстановление при предварительном вакуумировании сосуда. В результате были получены образцы, обозначенные как MEGO-1 (воздух) и MEGO-2 (вакуум).

*Химическое восстановление водным раствором гидразина.* Для проведения химического восстановления использовали пасту ОГ с концентрацией 50 мг ОГ на 1 г пасты. Для приготовления 300 мл суспензии с концентрацией ОГ 5 мг/мл взвешивали необходимое количество пасты. Добавляли дистиллированную воду до необходимого объема и заливали в двугорлую колбу. Колбу помещали на магнитную мешалку с подогревом и добавляли 2 мл ГГ, снабжали обратным холодильником и доводили смесь до кипения. Кипячение продолжали в течение 2 ч. После охлаждения смеси до комнатной температуры центрифугировали полученную суспензию ВОГ. Осадок замораживали и высушивали лиофильно. В результате получали черный порошок ВОГ (ChemRGO).

**Методы анализа образцов.** Элементный анализ образцов на содержание С, Н, N и О был выполнен на CHNS/O-элементном анализаторе Vario-Microcube Elementar GmbH (Германия).

ИК-спектры в диапазоне 4000–670 см<sup>-1</sup> измеряли с помощью инфракрасного фурье-спектрометра Perkin Elmer Spectrum 100, оснащенного приставкой НПВО с германиевой призмой.

Для морфологического анализа образцов использовали сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) Zeiss Leo Supra 25. Образцы наносились на клейкую проводящую ленту без предварительных манипуляций и механического воздействия.

Величину удельной поверхности измеряли методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции молекулярного азота (прибор Quadrosorb SI, США). Перед исследованием образцы были дегазированы в вакууме при 300°C в течение 2 ч.

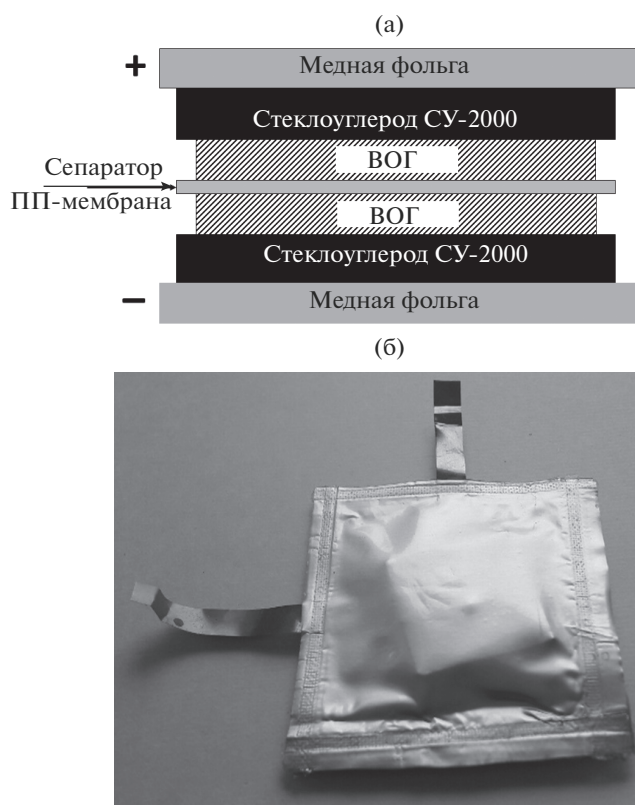


Рис. 1. Схема ячейки СК (а) и фотография образца СК, готового к тестированию (б) (ПП – полипропилен).

Электрохимические испытания выполнены с помощью потенциостата/гальваностата Р-8S (ООО “Элинс”, Россия). Циклические вольтамперные (ЦВА) кривые были получены при разных скоростях развертки потенциала (20, 50, 100 мВ/с), заряд-разрядные кривые – при различной плотности тока (0.25–1.0 А/г). Расчет удельной емкости ( $C_{sp}$ ) образцов производили по формуле

$$C_{sp} = \frac{I \tau}{m \Delta V},$$

где  $I$  – постоянный ток (А),  $\tau$  – время разряда (с),  $m$  – масса электродного материала на обоих электродах (г),  $\Delta V$  – окно потенциалов (В).

Таблица 1. Результаты элементного анализа (мас. %) образцов ВОГ

Образец	С	О	Н	Н	S
MEGO-1	87.55	10.84	1.15	0.08	0.38
MEGO-2	81.93	16.17	1.12	0.08	0.70
TRGO-1	80.09	18.41	1.02	0.07	0.41
TRGO-2	79.71	18.83	0.95	0.05	0.46
ChemRGO	88.28	7.83	0.72	2.97	0.11

Электропроводность образцов измеряли четырехзондовым методом на постоянном токе при комнатной температуре (25°C) на воздухе. Измерения осуществляли с помощью потенциостата/гальваностата Р-30S (ООО “Элинс”, Россия).

**Приготовление электродов и сборка ячеек.** Смесь ВОГ с этанолом (3–5 мг/мл) обрабатывали в ультразвуковой ванне в течение 1 ч. Полученную суспензию наносили с помощью аэрографа на две стеклоглеродные пластины (СУ-2000) размером 2 × 2 см из расчета 2–3 мг/см<sup>2</sup>. Полученные таким образом электроды выдерживали на воздухе в сушильном шкафу при 60°C в течение 24 ч.

Сборку опытных ячеек СК, в которых в качестве электролита использовали 1 М водный раствор H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, проводили в мягком корпусе типа “пакет”. Это необходимо для исключения коррозионных процессов, которые могут иметь место при сборке в металлических корпусах. Такой СК представляет собой квадратный пакет из фольгированной пленки, внутрь которого помещаются 2 электрода, разделенные сепаратором (нетканый полипропилен толщиной 100 мкм), и выведены 2 контакта из медной фольги. Схема ячейки и образец СК приведены на рис. 1.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Элементный анализ показал, что наиболее высокое содержание углерода в образце ChemRGO (табл. 1). Образец MEGO-1 содержит углерода на 0.7% меньше. Содержание углерода в остальных образцах значительно ниже (на 7–9%). Обращает на себя внимание наличие в образцах азота. Более высокое содержание азота в образце ChemRGO по сравнению с таковым в других образцах связано, по всей видимости, с наличием трудноудаляемых продуктов реакции гидразина с ОГ [22]. Отметим также, что для сравниваемых образцов содержание кислорода в образце ChemRGO является минимальным.

Наиболее электропроводным оказался материал, восстановленный химическим методом, а наименее электропроводными оказались образцы, восстановленные термическим методом (табл. 2). Интересно, что материалы, полученные в вакууме, имели меньшее значение  $\sigma$  по сравнению с таковыми, полученными на воздухе. Мы полагаем, что вакуумирование образцов ОГ приводит к частичному удалению молекул воды, находящихся между окисленными графеновыми слоями. Эта вода играет важную роль в процессе восстановления и эксфолиации ОГ. Превращение ОГ в ВОГ сопровождается образованием угарного и углекислого газов. Расщепление ОГ и/или ВОГ на отдельные листы происходит в силу резкого выделения СО, СО<sub>2</sub> и воды в газовую фазу. Частичное удаление воды влияет как на величину давления выделяющихся газов, так и на глубину восстановления (обратные реакции окисления более эффективны

**Таблица 2.** Значения удельной электропроводности ( $\sigma$ ) и удельной поверхности ( $S$ ) для образцов ВОГ

Образец	$\sigma$ , См/см	$S$ , м <sup>2</sup> /г
ChemRGO	0.77	469
MEGO-1	0.48	703
MEGO-2	0.35	525
TRGO-1	0.19	569
TRGO-2	0.34	557

там, где межслоевое расстояние меньше), что в итоге сказывается на электропроводности таких образцов.

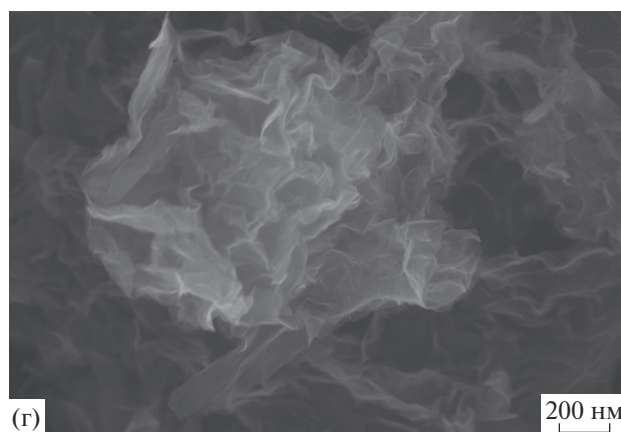
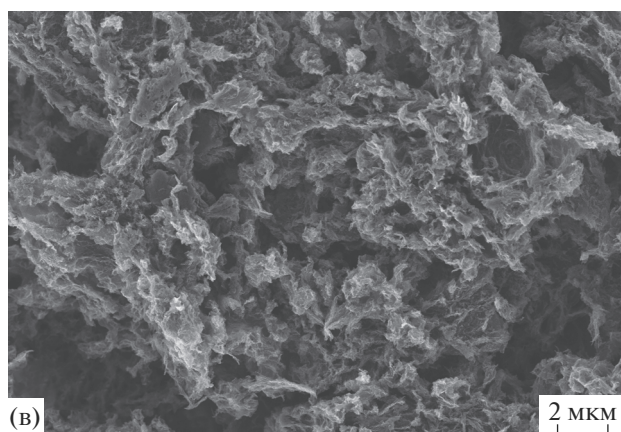
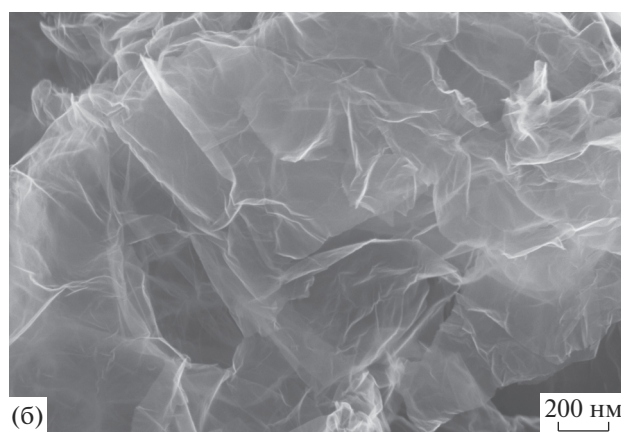
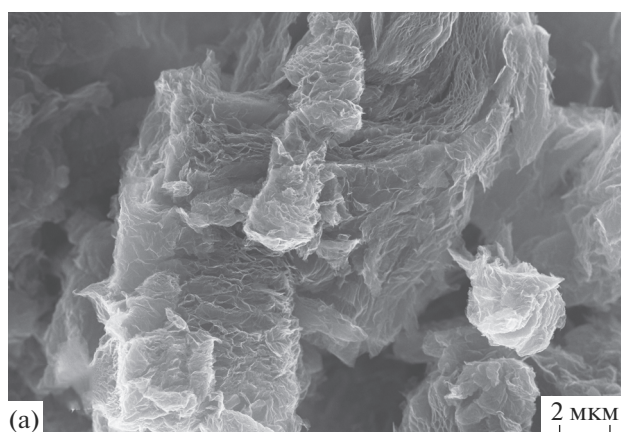
Из табл. 2 также видно, что наиболее высокой удельной поверхностью обладает образец MEGO-1 (более 700 м<sup>2</sup>/г), а наименьшей – образец, полученный химическим восстановлением.

На рис. 2 можно видеть СЭМ-изображения образцов MEGO-1 и ChemRGO при разном увеличении. Микрофотографии образцов MEGO-2, TRGO-1, TRGO-2 не представлены, т. к. они имеют аналогичную морфологию с образцом MEGO-1. Из рис. 2 видно, что сравниваемые об-

разцы состоят из частиц разной формы, MEGO-1 имеет структуру слоеного теста. СЭМ-изображение с большим увеличением (рис. 2б) показывает мятые и изогнутые листы MEGO, прозрачные для электронного пучка. В образце ChemRGO также присутствуют прозрачные смятые листы (рис. 2г), но эти листы имеют меньшие размеры и кажутся еще более смятыми. Естественно, что в агрегатах, которые складываются из этих листов, трудно увидеть слоистую структуру (рис. 2в).

В ИК-спектре ОГ (рис. 3) в диапазоне 3700–3000 см<sup>-1</sup> присутствует ряд перекрывающихся полос поглощения (ПП), которые, в соответствии с данными [22–24], можно приписать валентным колебаниям связей О–Н функциональных групп и молекул воды. ПП при 1730 см<sup>-1</sup> обусловлена колебаниями связей С=О в карбонильных группах и/или кетонах. ПП при 1617 см<sup>-1</sup> соответствует как колебаниям двойных связей С=C [25], так и деформационным колебаниям молекул воды. ПП при 1049 см<sup>-1</sup> обусловлена колебаниями связей С–О эпоксидных групп [26].

Восстановление любым из использованных способов приводит к уменьшению интенсивно-

**Рис. 2.** СЭМ-изображения образцов MEGO-1 (а, б) и ChemRGO (в, г).

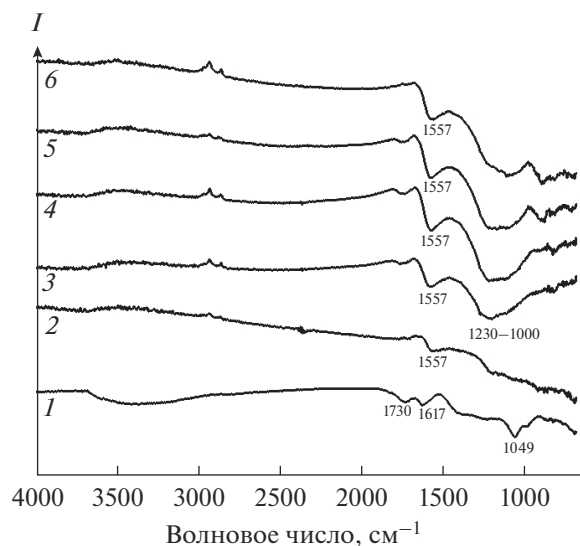


Рис. 3. ИК-спектры ОГ (1), ChemRGO (2), TRGO-2 (3), TRGO-1 (4), MEGO-2 (5) и MEGO-1 (6).

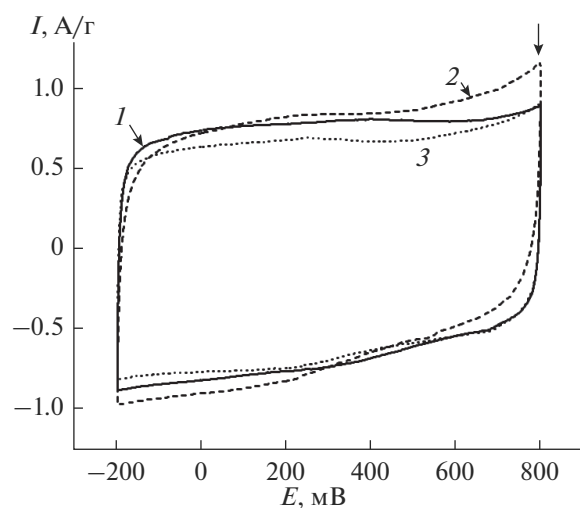


Рис. 4. ЦВА-кривые для СК на основе ChemRGO (1), TRGO-1 (2) и MEGO-1 (3) при скорости развертки потенциала 20 мВ/с.

сти ПП, обусловленных кислородсодержащими группами. В ИК-спектрах восстановленных образцов фактически присутствуют только две ПП: при  $1557\text{ см}^{-1}$  и в диапазоне  $1230\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ . Наименьшая интенсивность этих ПП наблюдается у образца ChemRGO.

Для электрохимических испытаний были выбраны 3 образца: ChemRGO, MEGO-1 и TRGO-1. Все ЦВА-кривые для СК с электродами на основе этих образцов имеют форму, близкую к прямоугольной (рис. 4). Данная форма кривых типична для СК с электродами на основе углеродных материалов [27].

На рис. 5 представлены заряд-разрядные кривые, полученные в гальваностатическом режиме. Видно, что наиболее близкую к равнобедренному

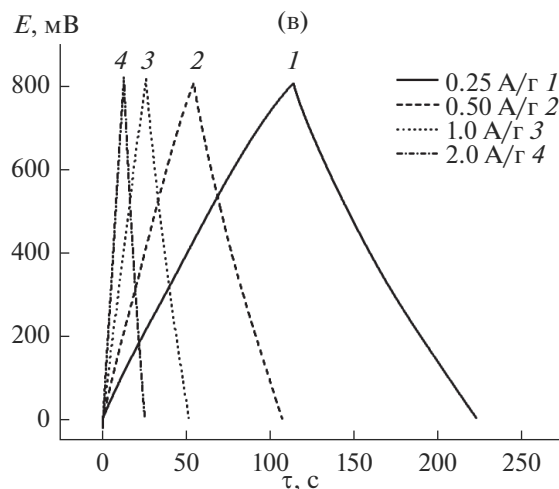
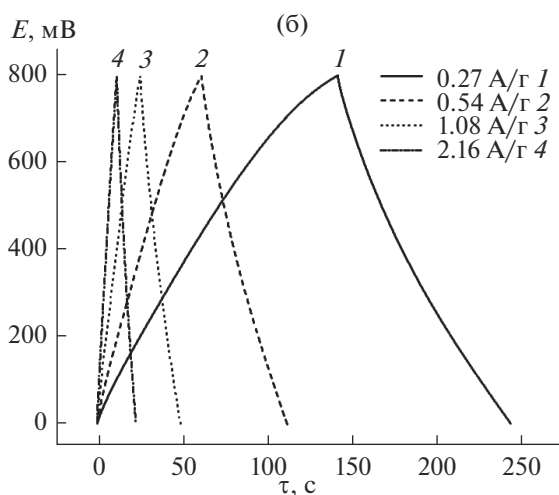
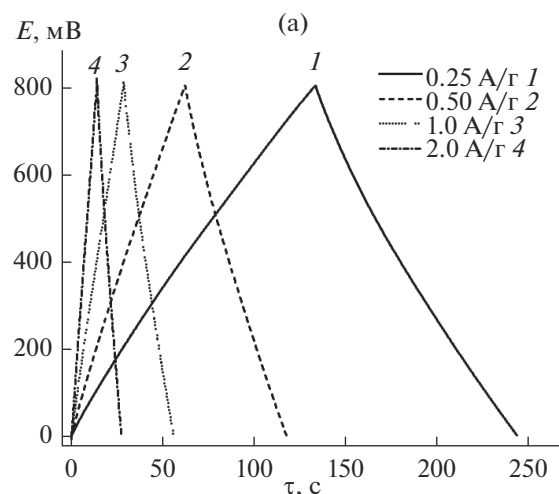


Рис. 5. Заряд-разрядные кривые для образцов ChemRGO (а), TRGO-1 (б) и MEGO-1 (в) при разной плотности тока.

треугольнику форму имеют заряд-разрядные кривые ChemRGO. На основании данных, полученных при заряд-разрядном циклировании, были рассчитаны удельные емкости материалов при различ-

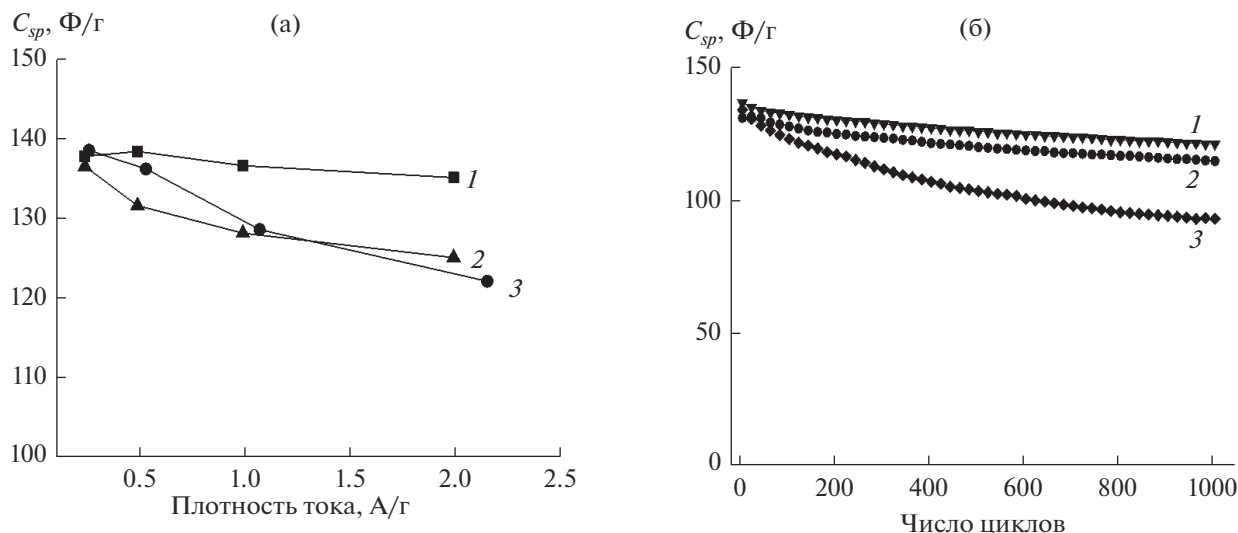


Рис. 6. Зависимости удельной емкости СК на основе ChemRGO (1), MEGO-1 (2) и TRGO-1 (3) от плотности тока (а) и от количества циклов заряда-разряда при плотности тока 0.5 А/г (б).

ных плотностях тока (рис. 6а). Видно, что наиболее высокой емкостью обладает образец, полученный химическим восстановлением.

На первый взгляд это кажется странным, поскольку обычно главным фактором, определяющим удельную емкость СК с электродами на основе углеродных материалов, считают удельную поверхность материала электрода. В нашем случае удельная поверхность образца ChemRGO является минимальной для сравниваемых материалов (табл. 2). Полученные нами данные совпадают с результатами работ [28, 29], которые показали, что линейная зависимость удельной емкости СК от удельной поверхности материала электродов не всегда выполняется. В настоящее время полагают, что одной из причин отклонения от линейной зависимости является присутствие пор в материале электрода [30]. Даже поры с размером менее размера сольватированного иона электролита могут принимать участие в формировании двойного электрического слоя, если происходит частичная десольватация гидратированных ионов.

Из рис. 6а также можно видеть, что емкость всех образцов монотонно падает с ростом тока разряда. Наименьшей чувствительностью к разрядному току обладает образец ChemRGO, его емкость при увеличении тока в 8 раз уменьшилась менее чем на 2%. Емкость MEGO-1 и TRGO-1 при тех же условиях теряет 8.5 и 12.0% соответственно.

Было проведено длительное циклирование СК в гальваностатическом режиме при плотности тока 0.5 А/г. Результаты циклирования приведены на рис. 6б. Видно, что наиболее устойчивыми к циклированию являются СК с электродами на основе ChemRGO и MEGO-1. Потеря емкости

после 1000 циклов составила 11.4, 12.4 и 30.6% для СК на основе ChemRGO, MEGO-1 и TRGO-1 соответственно.

Отметим здесь, что поведение емкости сравниваемых образцов СК при различных плотностях тока и при циклировании коррелирует с проводимостью материала электродов (см. табл. 2).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что восстановление ОГ разными методами позволяет получать ВОГ с различающимися свойствами. При химическом восстановлении можно получить ВОГ с наибольшим содержанием углерода и азота и наименьшим содержанием кислорода. Микроволновой нагрев приводит к получению ВОГ с наиболее высокой удельной поверхностью. Наибольшей проводимостью, как оказалось, обладает ВОГ, восстановленный химическим методом. Интересно, что материалы, полученные путем нагрева в вакууме, имели меньшее значение удельной электропроводности по сравнению с таковыми, полученными на воздухе.

Установлено, что все СК на основе полученных ВОГ при низких плотностях (0.25 А/г) тока обладают близкой удельной емкостью. Однако при высокой плотности тока очевидным лидером становится СК на основе химически восстановленного образца. Высокой устойчивостью к длительному циклированию обладают СК на основе образцов ВОГ, полученных химическим восстановлением и СВЧ-нагревом на воздухе.

Таким образом, для использования в качестве электродного материала в СК, на наш взгляд, наиболее перспективным является ВОГ, полученный восстановлением ОГ гидратом гидразина.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена по Государственному заданию Российской Федерации (номер гос. регистрации АААА-А19-119061890019-5, номер темы 0089-2019-0012).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rowley-Neale S.J., Randviir E.P., Abo Dena A.S., Banks C.E. An Overview of Recent Applications of Reduced Graphene Oxide as a Basis of Electroanalytical Sensing Platforms // *Appl. Mater. Today*. 2018. V. 10. P. 218–226.
2. Danilov M.O., Slobodyanyuk I.A., Rusetskii I.A., Kolbasov G.Ya. Reduced Graphene Oxide: a Promising Electrode Material for Oxygen Electrodes // *J. Nanostruct. Chem.* 2013. V. 3. P. 1–5.
3. Abakumov A.A., Bychko I.B., Selyshchev O.V., Zahn D.R.T., Qi X., Tang J., Strizhak P.E. Catalytic Properties of Reduced Graphene Oxide in Acetylene Hydrogenation // *Carbon*. 2020. V. 157. P. 277–285.
4. Grigoriev S.A., Fateev V.N., Pushkarev A.S., Pushkareva I.V., Ivanova N.A., Kalinichenko V.N., Presnyakov M.Y., Wei X. Reduced Graphene Oxide and Its Modifications as Catalyst Supports and Catalyst Layer Modifiers for PEMFC // *Materials*. 2018. V. 11. № 8. P. 1405.
5. Yan D.-X., Pang H., Li B., Vajtai R., Xu L., Ren P.-C., Wang J.-H., Li Z.-M. Structured Reduced Graphene Oxide/Polymer Composites for Ultra-Efficient Electromagnetic Interference Shielding // *Adv. Funct. Mater.* 2015. V. 25. P. 559–566.
6. Mural P.K.S., Sharma M., Madras G., Bose S. A Critical Review on in situ Reduction of Graphene Oxide during Preparation of Conducting Polymeric Nanocomposites // *RSC Adv*. 2015. V. 5. P. 32078–32087.
7. McAllister M.J., Li J.-L., Adamson D.H., Schniepp H.C., Abdala A.A., Liu J., Herrera-Alonso M., Milius D.L., Car R., Prud'homme R.K., Aksay I.A. Single Sheet Functionalized Graphene by Oxidation and Thermal Expansion of Graphite // *Chem. Mater.* 2007. V. 19. P. 4396–4404.
8. Schniepp H.C., Li J.-L., McAllister M.J., Sai H., Herrera-Alonso M., Adamson D.H., Prud'homme R.K., Car R., Saviile D.A., Aksay I.A. Functionalized Single Graphene Sheets Derived from Splitting Graphite Oxide // *J. Phys. Chem. B*. 2006. V. 110. P. 8535–8539.
9. Becerril H.A., Mao J., Liu Z., Stoltenberg R.M., Bao Z., Chen Y. Evaluation of Solution-Processed Reduced Graphene Oxide Films as Transparent Conductors // *ACS Nano*. 2008. V. 2. P. 463–470.
10. Wang X., Zhi L., Mullen K. Transparent, Conductive Graphene Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells // *Nano Lett.* 2008. V. 8. P. 323–327.
11. Li X., Wang H., Robinson J.T., Sanchez H., Diankov G., Dai H. Simultaneous Nitrogen Doping and Reduction of Graphene Oxide // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. P. 15939–15944.
12. Schwenke A.M., Hoepfener S., Schubert U.S. Microwave Synthesis of Carbon Nanofibers – the Influence of MW Irradiation Power, Time, and the Amount of Catalyst // *J. Mater. Chem. A*. 2015. V. 3. P. 23778–23787.
13. Hassan H.M.A., Abdelsayed V., Khder A.E.R.S., Abou Zeid K.M., Terner J., El-Shall M.S., Al-Resayes S.I., El-Azhary A.A. Microwave Synthesis of Graphene Sheets Supporting Metal Nanocrystals in Aqueous and Organic Media // *J. Mater. Chem.* 2009. V. 19. P. 3832–3837.
14. Khai T.V., Kwak D.S., Kwon Y.J., Cho H.Y., Huan T.N., Chung H., Ham H., Lee C., Dan N.V., Tung N.T., Kim H.W. Direct Production of Highly Conductive Graphene with a Low Oxygen Content by a Microwave-Assisted Solvothermal Method // *Chem. Eng. J.* 2013. V. 232. P. 346–355.
15. Eng A.Y.S., Sofer Z., Šimek P., Kosina J., Pumera M. Highly Hydrogenated Graphene through Microwave Exfoliation of Graphite Oxide in Hydrogen Plasma: Towards Electrochemical Applications // *Chem. Eur. J.* 2013. V. 19. P. 15583–15592.
16. Ovhal S.D., Rodrigues C.S.D., Madeira L.M. Photocatalytic Wet Peroxide Assisted Degradation of Orange II Dye by Reduced Graphene Oxide and Zeolites // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2020. <https://doi.org/10.1002/jctb.6547>
17. Escudero M.L., Llorente I., Perez-Maceda B.T., San Jose-Pinilla S., Sanchez-Lopez L., Lozano R.M., Aguado-Henche S., Clemente de Arriba C., Alobera-Gracia M.A., Garcia-Alonso M.C. Electrochemically Reduced Graphene Oxide on CoCr Biomedical Alloy: Characterization, Macrophage Biocompatibility and Hemocompatibility in Rats With Graphene and Graphene Oxide // *Mater. Sci. Eng.: C*. 2020. V. 109. № 110522.
18. Bukkitgar S.D., Shetti N.P., Reddy K.R., Saleh T.A., Aminabhavi T.M. Ultrasonication and Electrochemically-Assisted Synthesis of Reduced Graphene Oxide Nanosheets for Electrochemical Sensor Applications // *FlatChem*. 2020. V. 23. № 100183.
19. Das P.S., Park S.H., Baik K.Y., Lee J.W., Park J.Y. Thermally Reduced Graphene Oxide-Nylon Membrane Based Epidermal Sensor Using Vacuum Filtration for Wearable Electrophysiological Signals and Human Motion Monitoring // *Carbon*. 2020. V. 158. P. 386–393.
20. Tarcan R., Todor-Boer O., Petrovai I., Leordean C., Astilean S., Botiz I. Reduced Graphene Oxide Today // *J. Mater. Chem. C*. 2020. V. 8. № 4. P. 1198–1224.
21. Shulga Y.M., Baskakov S.A., Baskakova Y.V., Volfkovich Y.M., Shulga N.Y., Skryleva E.A., Parkhomenko Y.N., Belay K.G., Gutsev G.L., Rychagov A.Y., Sosenkin V.E., Kovalev I.D. Supercapacitors with Graphene Oxide Separators and Reduced Graphite Oxide Electrodes // *J. Power Sources*. 2015. V. 79. P. 722–730.
22. Jeong H.K., Lee Y.P., Jin M.H., Kim E.S., Bae J.J., Lee Y.H. Thermal Stability of Graphite Oxide // *Chem. Phys. Lett.* 2009. V. 470. P. 255–258.
23. Si Y., Samulski E.T. Synthesis of Water Soluble Graphene // *Nano Lett.* 2008. V. 8. P. 1679–1682.

24. *Cote L.J., Cruz-Silva R., Huang J.* Flash Reduction and Patterning of Graphite Oxide and Its Polymer Composite // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. P. 11027–11032.
25. *Karthika P., Rajalakshmi N., Dhathathreyan K.S.* Functionalized Exfoliated Graphene Oxide as Supercapacitor Electrodes // *Soft Nanosci. Lett.* 2012. V. 2. P. 59–66.
26. *Fu M., Jiao Q., Zhao Y., Li H.* Vapor Diffusion Synthesis of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  Hollow Sphere/Graphene Composites as Absorbing Materials // *J. Mater. Chem. A.* 2014. V. 2. P. 735–744.
27. *Yu G., Hu L., Liu N., Wang H., Vosgueritchian M., Yang Y., Cui Y., Bao Z.* Enhancing the Supercapacitor Performance of Graphene/ $\text{MnO}_2$  Nanostructured Electrodes by Conductive Wrapping // *Nano Lett.* 2011. V. 11. № 10. P. 4438–4442.
28. *Qu D., Shi H.* Studies of Activated Carbons Used in Double-Layer Capacitors // *J. Power Sources.* 1998. V. 74. P. 99–107.
29. *Endo M., Maeda T., Takeda T., Kim Y.J., Koshiba K., Hara H., Dresselhaus M.S.* Capacitance and Pore-Size Distribution in Aqueous and Nonaqueous Electrolytes Using Various Activated Carbon Electrodes // *J. Electrochem. Soc.* 2001. V. 148. № 8. P. A910–A914.
30. *Zhang L.L., Zhao X.S.* Carbon-Based Materials as Supercapacitor Electrodes // *Chem. Soc. Rev.* 2009. V. 38. P. 2520–2531.