

## ЭЛЕКТРОД ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРА НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ СИНТЕЗИРОВАННОГО МНОГОСЛОЙНОГО ОКСИДА ГРАФЕНА

© Н. В. Горшков<sup>1,2</sup>, Е. В. Яковлева<sup>1</sup>, В. В. Краснов<sup>1</sup>, Н. В. Киселев<sup>1</sup>,  
Д. И. Артюхов<sup>1</sup>, И. И. Артюхов<sup>1</sup>, А. В. Яковлев<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю. А.,  
410054, г. Саратов, ул. Политехническая, д. 77

<sup>2</sup> Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова РАН  
(ФИЦ ХФ РАН),  
119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 4  
\* E-mail: aw\_71@mail.ru

Поступила в Редакцию 9 июля 2020 г.

После доработки 13 января 2021 г.

Принята к публикации 1 февраля 2021 г.

*Анодным окислением дисперсного графита синтезирован многослойный оксид графена, показана эффективность его использования в качестве электродного материала суперконденсатора. В спиртовой суспензии толщина частиц многослойного оксида графена составляет менее 0.1 мкм с площадью более 100 мкм<sup>2</sup>. Электрод из многослойного оксида графена имеет высокую удельную емкость 107 Ф·г<sup>-1</sup> и высокую сохранность заряда 97% после 5000 циклов при циклировании током 2 А·г<sup>-1</sup>. Электрод из многослойного оксида графена показал максимальную удельную энергию 8.7 Вт·ч·кг<sup>-1</sup> при плотности тока 0.1 А·г<sup>-1</sup> и максимальную мощность 2291.1 Вт·кг<sup>-1</sup> при плотности тока 4 А·г<sup>-1</sup>. Анализ данных импеданса при различных напряжениях постоянного тока показал, что после 5000 циклов сопротивление переноса заряда увеличивается на 26%. Установлено, что многослойный оксид графена, синтезированный электрохимическим способом, является перспективным электродным материалом для создания симметричного суперконденсатора.*

Ключевые слова: многослойный оксид графена; анодное окисление; электрод; суперконденсатор; импеданс

DOI: 10.31857/S0044461821030142

Активированный уголь, углеродные наночастицы и наносферы, углеродные нанотрубки традиционно используются при создании устройств накопления энергии. Определенный интерес в данном приложении вызывают графен и его прекурсоры (оксид графена и восстановленный оксид графена). Оксид графена чаще всего получают методом Хаммерса, через стадию образования интеркалированных соединений графита [1, 2]. Основным недостатком данного метода является использование сильных химических окислителей (например, KMnO<sub>4</sub>) и концентрированной серной кислоты. Также для получения оксида графена используется и электрохимический метод [3–5], который в отличие от химического обеспечи-

вает высокую однородность химического и гранулометрического состава частиц оксида графена [6]. Стабильные и однородные по размеру частицы суспензии оксида графена позволяют получать различные макроструктуры, например, электропроводящие пленки [5], графитированную бумагу [7], многофункциональные мембраны [7, 8] и др., которые могут использоваться для создания электродов суперконденсатора, литиевых источников тока и топливных элементов [7, 9]. Электродные материалы суперконденсаторов на основе оксида графена, полученного методом Хаммерса, обладают высокой удельной емкостью выше 100 Ф·г<sup>-1</sup> [10], при этом накопление электрохимической энергии происходит в результате

окислительно-восстановительных реакций на границе электрод–электролит с участием поверхностных функциональных групп [11].

Цель работы — исследование многослойного оксида графена, синтезированного электрохимическим окислением дисперсного графита, в качестве электрода симметричного суперконденсатора.

### Экспериментальная часть

В работе использовалась фракция 160–200 мкм порошка природного графита (GB/T 3518-95 Sunshine Resources Holdings Limited Beijing, China). В качестве электролита использовалась 83%-ная  $H_2SO_4$ , полученная путем последовательного разбавления бидистиллированной водой концентрированной  $H_2SO_4$  (ос.ч., АО «ЭКОС-1»). Бидистиллированную воду получали с помощью бидистиллятора БЭ-2 (ПФ Ливам).

Электрохимический синтез многослойного оксида графена и механизм диспергирования природного порошка графита в сернокислых электролитах подробно описан в наших предыдущих исследованиях [6, 12]. Электрохимические измерения проводили с использованием потенциостата IPC Pro MF (НТФ «Вольта») с ртутно-сульфатным электродом сравнения. Электрохимически окисленный графит с сообщением количества электричества  $700 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$  в гальваностатическом режиме промывали в бидистиллированной воде ( $T = 15\text{--}18^\circ\text{C}$ ) в течение 15 мин для удаления остаточных соединений серной кислоты. Водную дисперсию окисленного графита фильтровали через фильтровальную полипропиленовую ткань (арт. 56306, ЗАО «СИНТЕКС»), затем отделенную твердую фазу распределяли в лосьоне косметическом «Чистый» (ООО Парфюмерно-косметическое предприятие «Т-косметикс»), содержащем 95 об% этилового спирта. Концентрацию этилового спирта в лосьоне косметическом «Чистый» определяли пикнометрическим методом по ГОСТ 3639–79 «Растворы водно-спиртовые. Методы определения концентрации этилового спирта». Углеродный материал диспергировали в 95%-ном растворе этилового спирта с помощью ультразвукового диспергатора УЗДН 2Т (ООО «НПП «Укрросприбор») мощностью 450 Вт в течение 20 мин. Таким образом получали спиртовую дисперсию окисленного графита концентрацией  $1.4 \text{ мг} \cdot \text{мл}^{-1}$ .

Пленки электрохимически окисленного графита наносили на стальные (Stainless Steel 304) диски площадью  $2 \text{ см}^2$  капельным методом с помощью микродозатора 200 мкл при температуре  $25^\circ\text{C}$  и сушили при  $60^\circ\text{C}$  в течение 5 ч.

Исследования распределения размеров частиц окисленного графита в суспензиях проводили с помощью лазерного анализатора размеров частиц Analysette-22 NanoTech (Fritsch GmbH) с диапазоном измерения 0.01–2100 мкм. Исследование поверхности и структуры частиц наноструктурированного графита осуществляли при помощи сканирующего электронного микроскопа со встроенным энергодисперсионным анализом EXplorer (Aspex Corporation). Сопротивление углеродных пленок определяли с помощью измерителя RLC E7-22 (CHY Firemate Co., Ltd).

Суперконденсаторы на основе полученного углеродного материала собирали в симметричном исполнении в корпусе coin cell CR2025. В качестве электролита использовался 6 М водный раствор КОН (ч.д.а., ЗАО «Вектон»).

Электрохимическое тестирование образцов: циклические вольтамперограммы и гальваностатические зарядно-разрядные кривые — были получены с помощью потенциостата P-50 PRO (ООО «Элинс») по двухэлектродной схеме. Рабочее напряжение симметричных суперконденсаторов на основе углеродных материалов с водным электролитом ограничено диапазоном потенциала, при котором не происходит разложение электролита. Так, для электродов на основе оксида графена, синтезированного модифицированным методом Хаммерса, диапазон потенциала в водном 1 М КОН составляет  $-0.8 \div 0.0 \text{ В}$  относительно хлорсеребряного электрода [13], поэтому рабочий диапазон напряжений для исследуемых симметричных суперконденсаторов составляет от 0.0 до 0.8 В.

Тестирование симметричным зарядом–разрядом выполнено от 0 до 800 мВ при плотностях постоянного тока 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0 и  $4.0 \text{ A} \cdot \text{г}^{-1}$ .

Из циклических вольтамперограмм и кривых гальваностатического заряда–разряда рассчитывали удельные емкости электродного материала симметричного суперконденсатора по уравнениям (1) и (2) соответственно [14]:

$$C_{\text{эл}} = 2 \frac{\int I dv}{m_{\text{эл}} V \Delta v}, \Phi \cdot \text{г}^{-1}; \quad (1)$$

$$C_{\text{эл}} = 4 \frac{\int \Delta t}{m_{\text{эл}} \Delta V}, \Phi \cdot \text{г}^{-1}, \quad (2)$$

где  $\int I dv$  — интеграл кривой тока графика циклической вольтамперограммы,  $m_{\text{эл}}$  — активная масса одного электрода (г),  $V$  — окно потенциала кривой циклической вольтамперограммы (В),  $\Delta v$  — скорость сканирования ( $\text{мВ} \cdot \text{с}^{-1}$ ),  $I$  — величина тока гальваностатического разряда (мА),  $\Delta t$  — время разряда (с),  $\Delta V$  — падение напряжения за цикл разряда (мВ).

Для расчета удельных энергии и мощности использовались уравнения (3) и (4) соответственно:

$$E = \frac{C_{\text{эл}} \Delta V^2}{7.2}, \text{ Вт} \cdot \text{ч} \cdot \text{кг}^{-1}; \quad (3)$$

$$P = \frac{3600E}{\Delta t}, \text{ Вт} \cdot \text{кг}^{-1}. \quad (4)$$

Сохранность емкости электрода суперконденсатора с активным материалом на основе оксида графена тестировали в течение 5000 циклов заряда–разряда плотностью тока  $2 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$ .

Электрохимическая импедансная спектроскопия была выполнена импедансметром Z1000P (ООО «Элинс») в двухэлектродной схеме в диапазоне потенциалов от 0 до 800 мВ при переменном напряжении в диапазоне частот от 50 мГц до 500 кГц.

При заряде симметричного суперконденсатора накопление псевдоемкости происходит только на отрицательном электроде. Соответственно при росте постоянного напряжения (DC) наибольшее изменение контактного сопротивления наблюдается на отрицательном электроде, а для положительного электрода оно неизменно и определялось для DC 0 мВ. Контактное сопротивление отрицательного электрода рассчитывалось по формуле

$$R_{(c)}^{\text{DC}} = 2R_{\text{ct}} - R_{(a)}^{\text{DC} = 0 \text{ мВ}},$$

где  $R_{(c)}^{\text{DC}}$  — контактное сопротивление катода при постоянном напряжении на суперконденсаторе (Ом);  $2R_{\text{ct}}$  — суммарное контактное сопротивление суперконденсатора, рассчитанное из импеданса (Ом);  $R_{(a)}^{\text{DC} = 0 \text{ мВ}}$  — контактное сопротивление анода при постоянном напряжении величиной 0 мВ на суперконденсаторе (Ом).

## Обсуждение результатов

Поскольку осаждение пленок из многослойного оксида графена осуществляется из жидкой фазы, проводили исследования водных и спиртовых дисперсий данного материала. Как отмечалось в [12], взаимодействие окисленного графита с водой приводит к эксфолиации графитовых частиц в результате поглощения молекул воды молекулами  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в межслоевых пространствах графитовой матрицы и сопровождается увеличением объема частиц графита в 10–11 раз по сравнению с исходным графитом. По данным лазерной спектроскопии диапазон распределения частиц окисленного графита в водной суспензии составляет 0.2–1800 мкм, модальный размер 355.4 мкм (рис. 1, а). Доля частиц с размерами менее размера исходной фракции графита составляет 10%, а доля частиц с размером более размера исходной фракции — 85%, 5% частиц соответствует исходным размерам, что можно объяснить сохранением связей, удерживающих соседние слои графита, несмотря на значительное (2–3 раза) увеличение межплоскостных расстояний в оксиде графена по сравнению с графитом и вероятной агломерацией частиц окисленного графита с размерами <10 мкм в водной дисперсии. Для расслоения частиц окисленного графита с образованием многослойного оксида графена требуется ультразвуковое воздействие, в результате которого максимальные значения размеров частиц дисперсной фазы уменьшаются до 400 мкм, а модальный размер составляет 90.83 мкм (рис. 1, б). Также отмечается увеличение доли частиц с размером менее размера частиц исходного графита до 87%. Наличие частиц, характеризующихся размером >200 мкм, доля которых составляет 6%, может быть связана с агломерацией частиц <1 мкм даже при воздействии ультразвука.

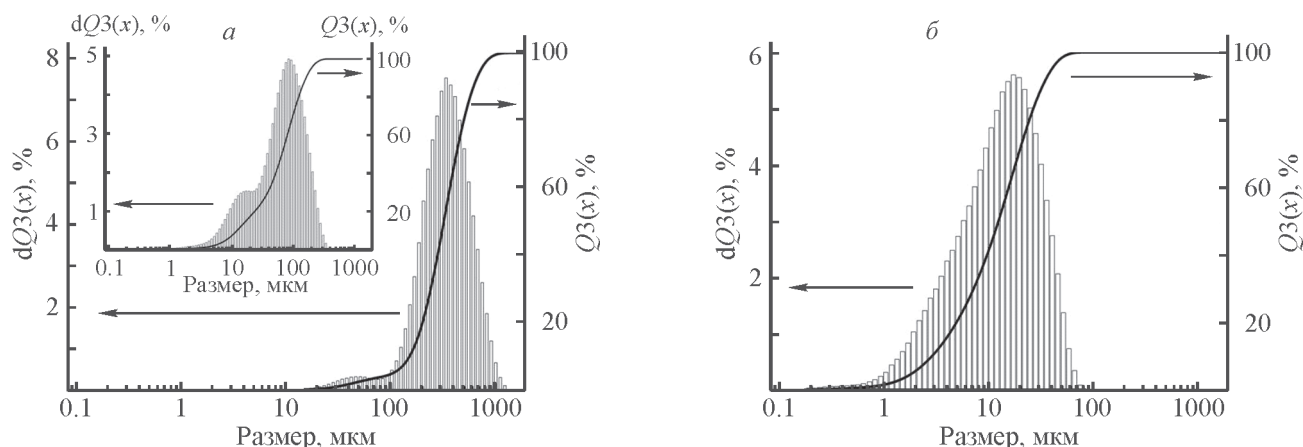


Рис. 1. Распределение частиц окисленного графита по размерам в водной суспензии (при воздействии ультразвука 50 Вт) (а), в спиртовой суспензии (б).

Очевидно, что вода не обеспечивает устойчивость дисперсии многослойного оксида графена вследствие высокой поверхностной энергии частиц дисперсной фазы, возникающей в результате увеличения отношения поверхности частицы к ее объему при диспергировании. Кроме того, агломерации частиц углеродного материала могут способствовать поверхностные кислородсодержащие функциональные группы: —ОН (гидроксильные и фенольные группы,  $\equiv\text{C}-\text{O}-\text{C}\equiv$  (эпоксигруппы) и —COOH (карбоксильные группы) [6], а также  $sp^2$ -гибридизация C=C-связей в структуре графена [12]. Агломерация частиц многослойного оксида графена в спиртовой суспензии значительно снижается, что подтверждается увеличением доли частиц  $\leq 10$  мкм до 43% при уменьшении модального размера частиц до 17.33 мкм (рис. 1, б).

Структура частиц многослойного оксида графена представляет собой периодически повторяющиеся упорядоченные слои толщиной  $< 0.1$  мкм и площадью  $> 100$  мкм<sup>2</sup> (рис. 2, а–в).

Полученные дисперсии многослойного оксида графена в спирте использовались для осаждения пленок толщиной 50 мкм и массой 2.8 мг на стальной

подложке капельным методом. Структура пленки представляет собой плоско ориентированные относительно подложки частицы многослойного оксида графена (рис. 2, г–е). Расчетная плотность пленки составила  $0.28 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ , удельное электрическое сопротивление  $\sim 22 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}\cdot\text{м}$ . После термовосстановления пленки многослойного оксида графена при температуре  $120^\circ\text{C}$  в течение 2 ч, удельное электрическое сопротивление снижалось до  $\sim 3.1 \cdot 10^{-5} \text{ Ом}\cdot\text{м}$ .

Псевдоемкость суперконденсатора обусловлена взаимодействием электролита с поверхностными группами, включающими гидроксильные, карбонильные и хинонные комплексы [15], например, по реакциям

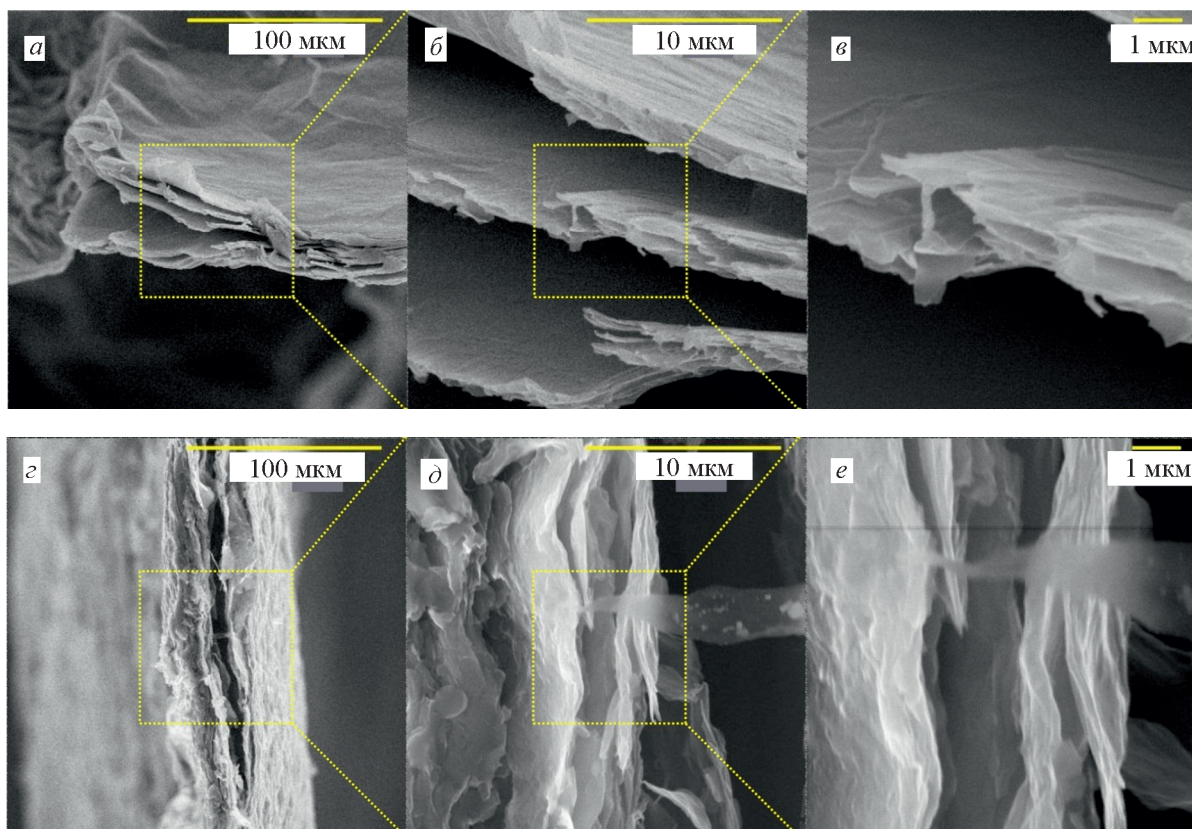
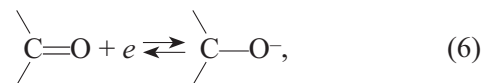
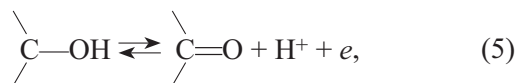


Рис. 2. Сканирующая электронная микроскопия электрохимически окисленного графита (а–в) и пленки многослойного оксида графена (г–е).

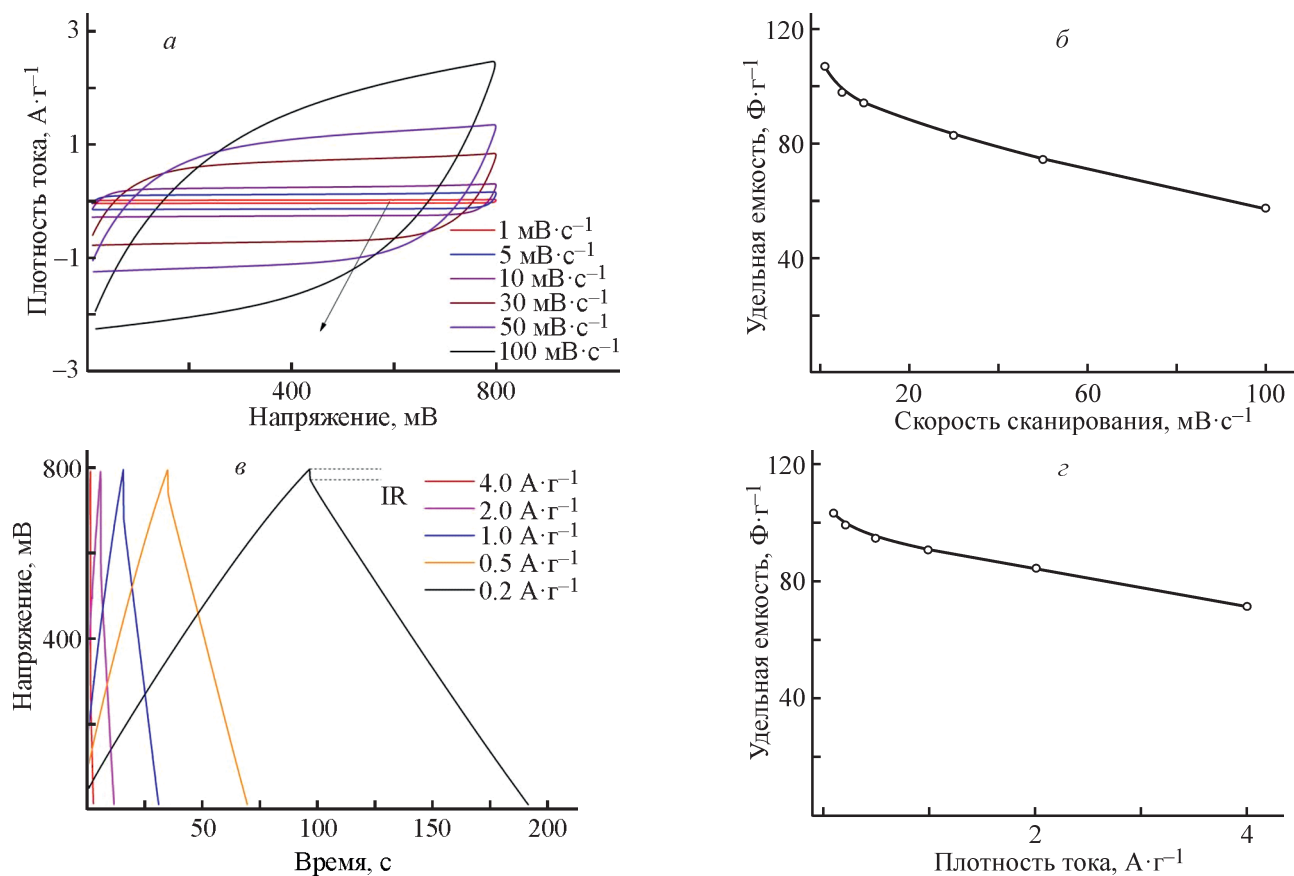


Рис. 3. Электрохимические характеристики электрода на основе многослойного оксида графена.

Циклические вольтамперограммы при различных скоростях развертки потенциала (а), зависимость удельной емкости от скорости развертки потенциала циклических вольтамперограмм (б), кривые симметричного заряда–разряда при различных плотностях зарядно-разрядного тока (в), зависимость удельной емкости от плотности тока (г).

С ростом скорости развертки потенциала плотность тока циклических вольтамперограмм возрастает (рис. 3, а), при этом удельная емкость уменьшается от 107.02 до 57.23 Ф·г<sup>-1</sup> для скоростей развертки 1 и 100 мВ·с<sup>-1</sup> соответственно (рис. 3, б). Такое уменьшение связано с ограничениями диффузионных процессов при увеличении скорости развертки потенциала, а именно с уменьшением доступности внутренней поверхности пор, поскольку процесс накопления заряда протекает преимущественно на их внешней поверхности [16].

Кривые симметричного заряда–разряда (рис. 3, в) имеют квазилинейный характер, что свидетельствует о псевдоемкостном характере накопления энергии. Между циклами заряда и разряда наблюдалось падение напряжения (IR), величина которого связана с эквивалентным распределенным сопротивлением [17]. Различия в значениях удельной емкости при изменении плотности тока симметричного заряда–разряда (рис. 3, г) вызваны наличием двух состав-

ляющих в накоплении энергии — диффузионной и поверхностной. Так, значения удельной емкости одного электрода составляют от 75.4 до 102.1 Ф·г<sup>-1</sup> для плотности тока 4.0 и 0.1 А·г<sup>-1</sup>. Значения удельной энергии уменьшаются с увеличением удельной мощности с 8.7 до 0.8 Вт·ч·кг<sup>-1</sup> для 155.5 и 2291.1 Вт·кг<sup>-1</sup> (рис. 4, а). Сохранение емкости суперконденсатора после 5000 циклов заряда–разряда составило 97.35% (рис. 4, б).

Графики импеданса суперконденсатора в координатах Коула–Коула (рис. 5, а, б) имеют форму двух полуокружностей и линейного участка. Полуокружность в высокочастотной области имеет значительно меньший диаметр и может интерпретироваться как импеданс подложки, на которую нанесена активная масса. Полуокружность импеданса в средних частотах соответствует импедансу границы электролит–электрод и интерпретируется как параллельно соединенные емкость двойного электрического слоя и контактное сопротивление. Линейные

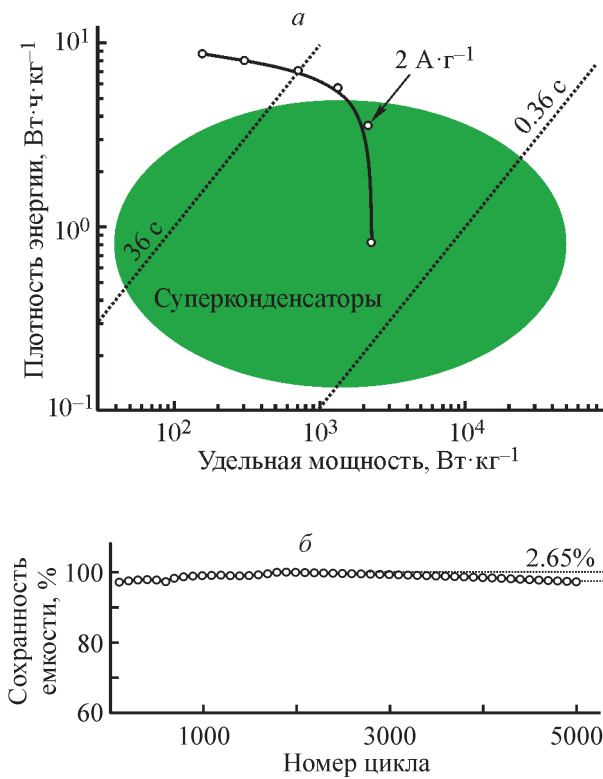


Рис. 4. Диаграмма Рагоне электрода на основе многослойного оксида графена (а) и сохранность емкости при циклировании симметричным зарядом–разрядом плотностью тока  $2 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$  (б).

участки годографов импеданса имеют угол относительно оси реальной составляющей импеданса ( $Z'$ ), близкий к  $90^\circ$ , что свидетельствует о емкостном поведении [18]. Импеданс суперконденсатора в полной ячейке имеет разделение катодных и анодных элементов эквивалентной схемы (рис. 5, в, вставка верхняя [19, 20]). Для интерпретации импеданса исследованного суперконденсатора воспользовались упрощенной эквивалентной схемой (рис. 5, в, нижняя вставка [20]) для симметричной сборки (см. таблицу). С увеличением DC на суперконденсаторе суммарное контактное сопротивление снижается с 70.2 до 51.7 Ом до тестирования и с 124.9 до 84.3 Ом после 5000 циклов.

После 5000 циклов симметричного заряда–разряда постоянным током наблюдается рост контактного сопротивления на величину 5.3 Ом (рис. 5, з, вставка), что соответствует увеличению IR на 6.4 Ом (рис. 5, з). Контактное сопротивление углеродных частиц определяется размерами, морфологией, природой и степенью функционализации поверхности [10]. Во время циклирования в результате интеркаляции увеличиваются межплоскостные расстояния графитовой матрицы, что приводит к отслоению ее отдельных фрагментов и разрушению  $\pi$ - $\pi$ -сопряжений [21–23].

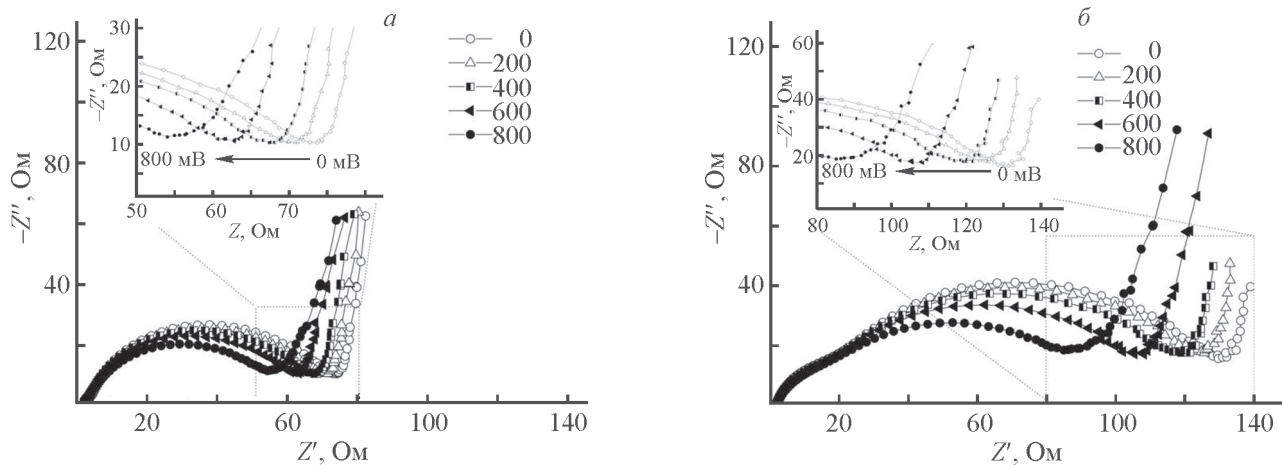


Рис. 5. Кривые импеданса в координатах Коула–Коула при различных значениях постоянного напряжения до циклирования (а) и после циклирования (б), годографы импеданса и кривые моделирования эквивалентной схемы при напряжении постоянного тока 800 мВ для суперконденсатора (в) (вставка — эквивалентная схема импеданса:  $R_s$  — сопротивление электролита;  $R_{ct(a)}$ ,  $R_{ct(c)}$  — контактное сопротивление анода и катода соответственно;  $C_{dl(a)}$ ,  $C_{dl(c)}$  — емкость двойного электрического слоя анода и катода соответственно;  $W_{(a)}$ ,  $W_{(c)}$  — импеданс Варбурга анода и катода соответственно;  $E_a$ ,  $E_c$  — потенциал анода и катода соответственно;  $C_{el}$  — емкость электродов), кривые гальваностатического заряда–разряда током  $2 \text{ А} \cdot \text{г}^{-1}$  для суперконденсатора до и после циклирования (з) (вставка — сопротивление контакта, рассчитанное по импедансу для различных значений напряжения постоянного тока до и после циклирования).

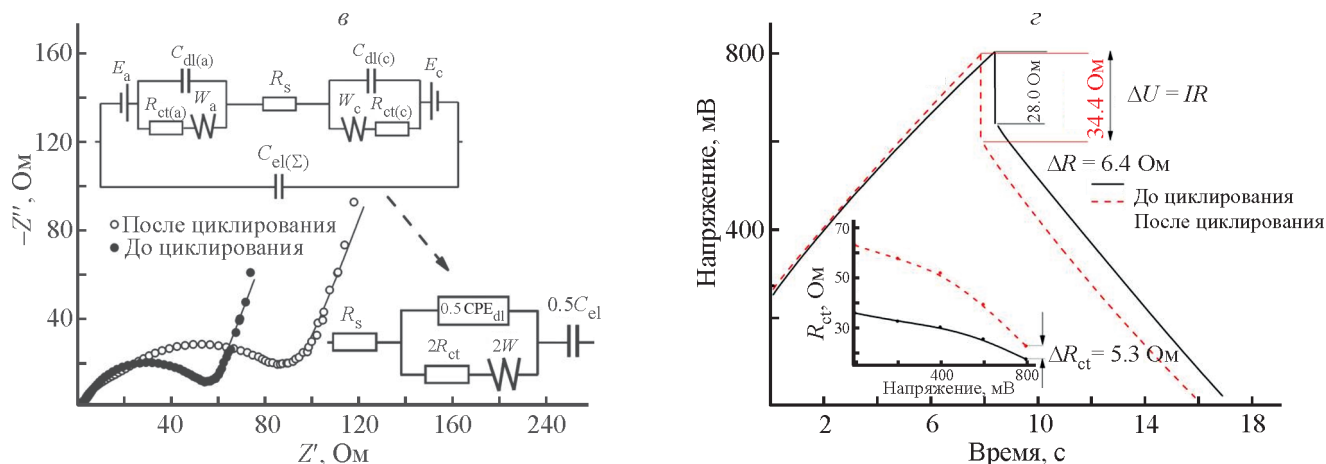


Рис. 5. Продолжение.

Характеристики эквивалентных схем на основе данных импеданса при различном напряжении постоянного тока суперконденсатора

Параметр	До циклирования					После циклирования				
	0	200	400	600	800	0	200	400	600	800
Постоянное напряжение DC, мВ	0	200	400	600	800	0	200	400	600	800
Сопротивление электролита $R_{el}$ , Ом	2.1	2.2	2.1	1.9	2.4	9.3	9.6	9.2	8.4	6.5
Контактное сопротивление $2R_{ct}$ , Ом	70.2	66.9	64.5	59.7	51.7	124.9	119.5	113.6	101.0	84.3
Элемент постоянной фазы $0.5CPE_{dl}$ , $\times 10^{-3}$ Ф	0.265	0.282	0.300	0.375	0.518	0.259	0.273	0.273	0.353	0.497
Степенной показатель $n_{dl}$	0.82	0.82	0.82	0.82	0.82	0.74	0.74	0.74	0.74	0.72
Элемент Варбурга $2W$ , Ом·с <sup>-0.5</sup>	5.4	6.0	6.1	6.5	9.9	4.1	4.6	5.4	8.7	15.0
Емкость электродов $0.5C_{el}$ , $\times 10^{-3}$ Ф	70.6	70.2	70.9	74.5	91.7	47.4	38.7	41.0	48.2	57.5

### Выводы

Установлено, что устойчивость дисперсий оксида многослойного графена увеличивается при использовании в качестве дисперсионной среды этилового спирта при концентрации дисперсной фазы  $1.4 \text{ мг} \cdot \text{мл}^{-1}$ . Следует отметить, что ультразвуковое воздействие на дисперсию многослойного оксида графена приводит к уменьшению модального размера частиц дисперсной фазы и повышению стабильности суспензии. Из спиртовых дисперсий получены пленки на стальной подложке без использования связующего для использования в качестве электродов симметричного суперконденсатора. Полученные электроды из оксида многослойного графена обеспечивают высокие значения удельных емкости и мощности, что обусловлено наличием диффузионной и поверхностной составляющих в накоплении заряда. При продолжительном циклировании суперконденсатора происходит разрушение  $\pi$ - $\pi$ -сопряжений в структуре многослойного оксида графена в результате увеличения межплоскостных расстояний

в графитовой матрице при интеркаляции–деинтеркаляции электролита. Обнаруженный рост контактного сопротивления электрода на основе оксида графена после 5000 циклов симметричного заряда–разряда постоянным током подтверждает деградацию электродного материала и объясняет снижение емкости.

### Благодарности

Н. В. Горшков благодарит Германскую службу академических обменов (DAAD), а также Д. А. Михайлову (IFW Dresden) и М. В. Горбунову (IFW Dresden) за обсуждения механизмов накопления электрохимической энергии углеродными материалами.

### Финансирование работы

Финансовая поддержка этой работы в проведении синтеза многослойного оксида графена путем анодного окисления дисперсного графита и СЭМ была предоставлена Российским научным фондом

(контракт № 19-73-10133). Подготовка электрода из многослойного оксида графена и электрохимические испытания были выполнены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 18-29-19048.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### Информация о вкладе авторов

А. В. Яковлев, Е. В. Яковлева и В. В. Краснов разработали методику электрохимического синтеза многослойного оксида графена, получения пленок многослойного оксида графена из водных и спиртовых дисперсий без связующего; В. В. Краснов и Е. В. Яковлева провели синтез образцов; А. В. Яковлев провел исследования на сканирующем электронном микроскопе и лазерном анализаторе частиц многослойного оксида графена; Н. В. Горшков, Д. И. Артюхов, И. И. Артюхов и Н. В. Киселев провели электрохимическое исследование симметричного суперконденсатора с электродами на основе оксида графена.

### Информация об авторах

*Яковлев Андрей Васильевич*, д.т.н., профессор кафедры «Химия и химическая технология материалов», ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А.», ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3542-1927>

*Яковлева Елена Владимировна*, к.х.н., доцент кафедры «Природная и техносферная безопасность», ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А.», ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8489-9804>

*Краснов Владимир Васильевич*, к.х.н., доцент кафедры «Естественные и математические науки», Энгельский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А.», ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6302-0728>

*Горшков Николай Вячеславович*, к.т.н., доцент кафедры «Химия и химическая технология материалов», ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А.», мл.н.с., Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н. Н. Семенова РАН (ФИЦ ХФ РАН), ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3248-3257>

*Киселев Николай Витальевич*, инженер научно-исследовательской лаборатории «Ионика твердого тела», ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9753-8875>

*Артюхов Денис Иванович*, инженер научно-исследовательской лаборатории «Ионика твердого тела», ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9753-8875>

*Артюхов Иван Иванович*, д.т.н., профессор кафедры «Электроэнергетика и электротехника», ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю. А.», ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8699-4066>

### Список литературы

- [1] *Dreyer D. R., Jia H. P., Bielawski C. W.* Graphene oxide: A convenient carbocatalyst for facilitating oxidation and hydration reactions // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2010. V. 49. N 38. P. 6965–6968. <https://doi.org/10.1002/anie.201002160>
- [2] *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 // *J. Mater. Sci. Technol.* 2017. V. 33. N 8. P. 793–799. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2017.03.018>
- [3] *Yang S., Lohe M. R., Müllen K., Feng X.* New-generation graphene from electrochemical approaches: Production and applications // *Adv. Mater.* 2016. V. 28. N 29. P. 6213–6221. <https://doi.org/10.1002/adma.201505326>
- [4] *Яковлев А. В., Забудьков С. Л., Яковлева Е. В., Финаенов А. И.* Исследование возможности анодного окисления суспензий дисперсный графит–азотная кислота // *ЖПХ.* 2006. Т. 79. № 10. С. 1621–1625 [*Yakovlev A. V., Zabud'kov S. L., Yakovleva E. V., Finaenov A. I.* A study of the possibility of anodic oxidation of suspensions formed by dispersed graphite and nitric acid // *Russ. J. Appl. Chem.* 2006. V. 79. N 10. P. 1600–1604. <https://doi.org/10.1134/S1070427206100077>].
- [5] *Wang P., Yao T., Sun B., Fan X., Dong S., Bai Y., Shi Y.* A cost-effective method for preparing mechanically stable anti-corrosive superhydrophobic coating based on electrochemically exfoliated grapheme // *Colloids Surf. A.* 2017. V. 513. P. 396–401. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.11.002>
- [6] *Яковлев А. В., Яковлева Е. В., Целуйкин В. Н., Краснов В. В., Мостовой А. С., Рахметулина Л. А., Фролов И. Н.* Электрохимический синтез многослойного оксида графена анодным окислением дисперсного графита // *Электрохимия.* 2019. Т. 55. № 12. С. 1463–1470. <https://doi.org/10.1134/S0424857019120193>



- [Yakovlev A. V., Yakovleva E. V., Tseluikin V. N., Krasnov V. V., Mostovoy A. S., Rakhmetulina L. A., Frolov I. N. Electrochemical synthesis of multilayer graphene oxide by anodic oxidation of disperse graphite // *Russ. J. Electrochem.* 2019. V. 55. N 12. P. 1196–1202.  
<https://doi.org/10.1134/S102319351912019X>].
- [7] Pei S., Wei Q., Huang K., Cheng H.-M., Ren W. Green synthesis of graphene oxide by seconds timescale water electrolytic oxidation // *Nat. Commun.* 2018. V. 9. P. 145. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-02479-z>
- [8] Cao J., He P., Mohammed M., Zhao X., Young R., Derby B., Kinloch I., Dryfe R. Two-step electrochemical intercalation and oxidation of graphite for the mass production of graphene oxide // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. V. 139. P. 17446–17456.  
<https://doi.org/10.1021/jacs.7b08515>
- [9] Ali G., Yusoff M. M., Chong K.-F. Graphene: Electrochemical production and its energy storage properties // *ARPN J. Eng. Appl. Sci.* 2016. V. 11. N 16. P. 9712–9717.
- [10] Jiang B., Tian C., Wang L., Sun L., Chen C., Nong X., Qiao Y., Fu H. Highly concentrated, stable nitrogen-doped graphene for supercapacitors: Simultaneous doping and reduction // *Appl. Surf. Sci.* 2012. V. 258. P. 3438–3443.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.11.091>
- [11] Li Z., Gadipelli S., Yang Y., Guo Z. Design of 3D graphene-oxide spheres and their derived hierarchical porous structures for high performance supercapacitors // *Small.* 2017. V. 13. N 44. P. 1702474.  
<https://doi.org/10.1002/smll.201702474>
- [12] Яковлев А. В., Яковлева Е. В., Целуйкин В. Н., Краснов В. В., Мостовой А. С., Викулова М. А., Фролов И. Н., Рахметулина Л. А. Синтез многослойного оксида графена при электрохимическом диспергировании графита в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> // *ЖПХ.* 2020. Т. 93. № 2. С. 222–228.  
<https://doi.org/10.31857/S0044461820020097>  
 [Yakovlev A. V., Yakovleva E. V., Tseluikin V. N., Krasnov V. V., Mostovoy A. S., Vikulova M. A., Frolov I. H., Rakhmetulina L. A. Synthesis of multilayer graphene oxide in electrochemical graphite dispersion in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> // *Russ. J. Appl. Chem.* 2020. V. 93. N 2. P. 219–224.  
<https://doi.org/10.1134/S1070427220020093>].
- [13] Ye J., Zhang H., Chen Y., Cheng Z., Hu L., Ran Q. Supercapacitors based on low-temperature partially exfoliated and reduced graphite oxide // *J. Power Sources.* 2012. V. 212. P. 105–110.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.03.101>
- [14] Wang J., Salihi E., Šiller L. Green reduction of graphene oxide using alanine // *Mater. Sci. Eng. C.* 2017. V. 72. P. 1–6.  
<https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.11.017>
- [15] Edwards R. S., Coleman K. S. Graphene synthesis: Relationship to applications // *Nanoscale.* 2013. V. 5. N 1. P. 38–51. <https://doi.org/10.1039/c2nr32629a>
- [16] Avouris P., Dimitrakopoulos C. Graphene: Synthesis and applications // *Mater. Today.* 2012. V. 15. N 3. P 86–97.  
[https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(12\)70044-5](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(12)70044-5)
- [17] Hou R., Gund G. S., Qi K., Nakhnivej P., Liu H., Li F., Park H. S. Hybridization design of materials and devices for flexible electrochemical energy storage // *Energy Stor. Mater.* 2019. V. 19. P. 212–241.  
<https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.03.002>
- [18] Salitra G., Soffer A., Eliad L., Cohen Y., Aurbach D. Carbon electrodes for double-layer capacitors I. Relations between ion and pore dimensions // *J. Electrochem. Soc.* 2000. V. 147. P. 2486–2493.  
<https://doi.org/10.1149/1.1393557>
- [19] Li Z., Chen J. An impedance-based approach to predict the state-of-charge for carbon-based supercapacitors // *Microelectron. Eng.* 2008. V. 85. N 7. P. 1549–1554.  
<https://doi.org/10.1016/j.mee.2008.02.016>
- [20] Fic K., He M., Berg E. J., Novák P., Frackowiak E. Comparative operando study of degradation mechanisms in carbon-based electrochemical capacitors with Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and LiNO<sub>3</sub> electrolytes // *Carbon.* 2017. V. 120. P. 281–293.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.05.061>
- [21] He M., Fic K., Frackowiak E., Novák P., Berg E. J. Towards more durable electrochemical capacitors by elucidating the ageing mechanisms under different testing procedures // *ChemElectroChem.* 2019. V. 6. N 2. P. 566–573.  
<https://doi.org/10.1002/celec.201801146>
- [22] Liu F., Cao X., Cui L., Yue L., Jia D., Liu J. Scalable fabrication of electrochemically oxidized and moderately reduced graphite paper electrode for flexible energy storage with ultrahigh rate capability // *J. Power Sources.* 2019. V. 421. P. 169–178.  
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.03.011>
- [23] Rui B., Yang M., Zhang L., Jia Y., Shi Y., Histed R., Fan L. Reduced graphene oxide-modified biochar electrodes via electrophoretic deposition with high rate capability for supercapacitors // *J. Appl. Electrochem.* 2020. V. 50. P. 407–420.  
<https://doi.org/10.1007/s10800-020-01397-1>