

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ДИСПЕРГИРОВАНИЕ ГРАФИТА В 58% АЗОТНОЙ КИСЛОТЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МНОГОСЛОЙНОГО ОКСИДА ГРАФЕНА

Е.В. Яковлева, А.В. Яковлев, А.С. Мостовой, В.Н. Целуйкин, И.Н. Фролов

Елена Владимировна Яковлева

Кафедра природной и техносферной безопасности, Саратовский государственный технический университет им. Ю.А. Гагарина, ул. Политихническая, 77, Саратов, Российская Федерация, 410054

E-mail: elenayakovleva1977@list.ru

Андрей Васильевич Яковлев *, Иван Николаевич Фролов

Кафедра химии и химической технологии материалов, Саратовский государственный технический университет им. Ю.А. Гагарина, ул. Политихническая, 77, Саратов, Российская Федерация, 410054

E-mail: aw_71@mail.ru *, fro11van@mail.ru

Антон Станиславович Мостовой

Кафедра естественных и математических наук, Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета им. Ю.А. Гагарина, пл. Свободы, 17, Энгельс, Российская Федерация, 413100

E-mail: mostovoy19@rambler.ru

Виталий Николаевич Целуйкин

Кафедра технологии и оборудования химических, нефтегазовых и пищевых производств, Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета им. Ю.А. Гагарина, пл. Свободы, 17, Энгельс, Российская Федерация, 413100

E-mail: tseluikin@mail.ru

Проведены исследования электрохимического окисления порошка графита в 58% HNO_3 . Получены образцы окисленного графита с сообщением количества электричества 500, 700, 1500 mA ч з^{-1} . Характер гальваностатической зависимости позволяет выделить область образования интеркалированного соединения графита до накопления количества электричества 500 mA ч з^{-1} . Установлено, что при сообщении количества электричества свыше 700 mA ч з^{-1} начинается процесс электрохимического переокисления интеркалированного графита с образованием многослойного оксида графена, что подтверждается комплексными исследованиями с использованием рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, ИК-Фурье спектроскопии, лазерной дифракции. Синтезированный многослойный оксид графена характеризуется наличием спектра кислородсодержащих функциональных групп, преимущественно гидроксильных, а также карбоксильных, эпоксидных и алкоксильных. На рентгенограммах зафиксирован пик при $2\theta = 11,45^\circ$, интенсивность которого увеличивается для переокисленных соединений графита и также свидетельствует об образовании многослойного оксида графена с межслоевым расстоянием 7,8 Å. Синтезированный материал в водных суспензиях под действием ультразвука подвергается диспергированию с уменьшением размеров частиц в 7-11 раз по сравнению с исходным графитом. Диапазон распределения частиц по размерам составляет 0,2-230 мкм, а доля частиц с размером меньше 10 мкм достигает 18%. Слоистая структура графеновых слоев сохраняется, однако степень их деформации увеличивается, а толщина слоев уменьшается при увеличении сообщаемого количества электричества. Предложенный электрохимический метод синтеза прекурсора графена - многослойного оксида графена, позволяет получать данный материал стабильного состава в достаточных для прикладного использования количествах, например, в качестве наполнителя полимерных композитов.

Ключевые слова: графит, азотная кислота, электрохимический синтез, окисленный графит, оксид графена

ELECTROCHEMICAL DISPERSION OF GRAPHITE IN 58% NITRIC ACID TO PRODUCE MULTILAYER GRAPHENE OXIDE

E.V. Yakovleva, A.V. Yakovlev, A.S. Mostovoy, V.N. Tseluikin, I.N. Frolov

Elena V. Yakovleva

Department of Natural and Technosphere Safety, Yuri Gagarin Saratov State Technical University, Polytekhnicheskaya st., 77, Saratov, 410054, Russia

E-mail: elenayakovleva1977@list.ru

Andrey V. Yakovlev*, Ivan N. Frolov

Department of Chemistry and Chemical Technology of Materials, Yuri Gagarin Saratov State Technical University, Polytekhnicheskaya st., 77, Saratov, 410054, Russia

E-mail: aw_71@mail.ru *, frolov@mail.ru

Anton S. Mostovoy

Department of Natural and Mathematical Sciences, Engels Technological Institute (Branch) of Yuri Gagarin Saratov State Technical University, Svobody sq., 17, Engels, 413100, Russia

E-mail: mostovoy19@rambler.ru

Vitaly N. Tseluikin

Department of Technology and Equipment of Chemical, Oil and Food Production, Engels Technological Institute (Branch) of Yuri Gagarin Saratov State Technical University, Svobody sq., 17, Engels, 413100, Russia

E-mail: tseluikin@mail.ru

Electrochemical oxidation of graphite powder in 58% HNO₃ was studied. Samples of oxidized graphite were obtained with a imparting of the amount of electricity 500, 700, 1500 mAh g⁻¹. The character of the galvanostatic dependencies allows to select a region of the formation of intercalated compounds of graphite prior to the accumulation of quantity of electricity of 500 mA h g⁻¹. It was found that when the quantity of electricity of over 700 mA h g⁻¹ the process of electrochemical peroxidation of intercalated graphite begins with the formation of multilayer graphene oxide, as confirmed by comprehensive studies using X-ray diffraction, scanning electron microscopy, FTIR spectroscopy, laser diffraction. The synthesized multilayer graphene oxide is characterized by the presence of a spectrum of oxygen-containing functional groups, mainly hydroxyl, as well as carboxyl, epoxy and alkoxy. X-ray images show a peak at $2\theta = 11.45^\circ$ which intensity increases for re-oxidized graphite compounds and also indicate the formation of a multilayer graphene oxide with an interlayer distance of 7.8 Å. The synthesized material in aqueous suspensions under the action of ultrasound is dispersed with a 7-11-fold reduction in particle size. Graphene layers remains layered structure but the degree of their deformation increases, and the thickness of the layers decreases with an increase in the imparted amount of electricity.

Key words: graphite, nitric acid, electrochemical synthesis, oxidized graphite, graphene oxide

Для цитирования:

Яковлева Е.В., Яковлев А.В., Мостовой А.С., Целуйкин В.Н., Фролов И.Н. Электрохимическое диспергирование графита в 58% азотной кислоте для получения многослойного оксида графена. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64. Вып. 3. С. 59–65

For citation:

Yakovleva E.V., Yakovlev A.V., Mostovoy A.S., Tseluikin V.N., Frolov I.N. Electrochemical dispersion of graphite in 58% nitric acid to produce multilayer graphene oxide. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* [ChemChemTech]. 2021. V. 64. N 3. P. 59–65

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время значительное внимание исследователей уделяется различным углеродным материалам [1, 2]. Одним из перспективных

направлений в области углеродных материалов является разработка и усовершенствование методов получения и исследования графена, а также графеновых препаратов [3]. Наиболее перспективным, в контексте масштабируемого синтеза графеновых

материалов, представляется диспергирование интеркалированных и окисленных графитов, с ослабленными связями между слоями. Такие соединения преимущественно получают методом Хамерса [4, 5]. Также применяется и электрохимический метод, который имеет меньшую экологическую опасность, так как не предполагает использование химических окислителей (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и др.) и высококонцентрированных кислот (HNO_3 , H_2SO_4 и др.). В последнее время опубликовано довольно много работ, посвященных исследованию электрохимического синтеза графеновых препаратов [6-11]. Следует отметить, что большинство исследователей в качестве электролита для получения различных форм графена предлагают использовать сульфатные электролиты [12-21], обеспечивающие хорошую воспроизводимость результатов и качество графеновых препаратов. Информация по синтезу графена в нитратных электролитах носит эпизодический характер [22-25], хотя отмечается, что в данном случае удастся несколько уменьшить степень окисленности графеновых слоев и, как следствие, их дефектность [22].

Целью данной работы является исследование процессов на порошковом графитовом электроде при анодном окислении в 58% HNO_3 с целью получения многослойного оксида графена и изучения его характеристик, для использования в композиционных материалах, а также химических источниках тока, например, в суперконденсаторах.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовалась фракция 160-200 мкм порошка природного графита GB/T 3518-95 производства КНР. Выбор данной фракции обусловлен лучшими результатами, полученными при изучении электрохимического диспергирования графита в серной кислоте [26, 27]. Электролитом служила 58% HNO_3 квалификации ХЧ (ТУ 701-89Е). Электрохимические измерения проводились с использованием потенциостата IPC Pro MF (Вольт, Россия) на дисперсных графитовых электродах в трехэлектродной ячейке [26], с минимизированным межэлектродным расстоянием для эффективного расслаивания графитовых частиц. В качестве электрода сравнения использовался хлорсеребряный электрод, относительно которого приведены все потенциалы. Синтезированный нитрат графита гидролизовали в течение 15 мин при температуре 15-18 °С. После гидролиза образцы высушивали при температуре 90-100 °С до постоянного веса. Распределение частиц окисленного графита по раз-

мерам в водных дисперсиях определялось на лазерном анализаторе Analysette-22 NanoTech (Fritsch, Германия) с диапазоном измерения 0,01-2100 мкм. Исследование поверхности и структуры частиц наноструктурированного графита проводили на сканирующем электронном микроскопе EXplorer (Aspex, США). ИК-Фурье спектроскопию частиц наноструктурированного графита проводили на «IRTracer-100» (Shimadzu, Япония). Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ARL X'TRA (Thermo Fisher Scientific (Ecublens) SARL, Швейцария) с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 0,15412$ нм).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения оксида графена анодное окисление дисперсного графитового электрода проводили в гальваностатическом режиме при плотности тока 200 mA g^{-1} с сообщением количества электричества 500, 700, 1500 $\text{mA}\cdot\text{ч}\cdot\text{г}^{-1}$ (рис. 1), то есть выше необходимого для образования нитрата графита II ступени [28, 29]. Ход кривой практически идентичен результатам, полученным в серной кислоте [26], что позволяет говорить о схожем механизме анодного окисления графита в этих электролитах. При включении анодной поляризации отмечается снижение потенциала на 0,3 В относительно стационарного. Наиболее вероятным процессом в течение первых 30 с является окисление поверхности графитовой матрицы с увеличением количества кислорода в поверхностных функциональных группах.

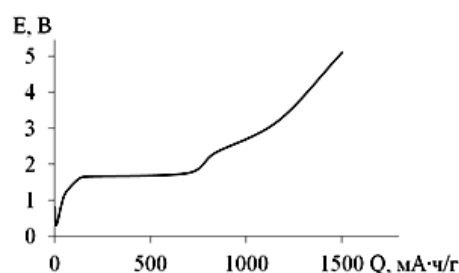
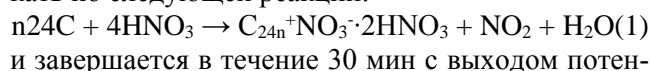


Рис. 1. Изменение потенциала графитового электрода при анодной поляризации ($I = 200 \text{ mA g}^{-1}$ графита)
Fig. 1. Change in the potential of a graphite electrode during anodic polarization ($I = 200 \text{ mA g}^{-1}$ graphite)

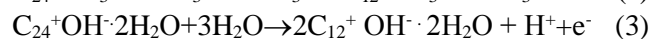
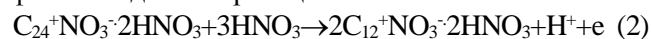
Механизм данных реакций подробно рассматривался в [29, 30] и подтверждается результатами ИК-Фурье спектроскопии (рис. 2). ИК-Фурье спектры оксида графена, полученные как в серной [26] так и в азотной (рис. 2) кислотах, выявляют практически идентичный набор пиков, однако их интенсивность у образцов, синтезированных в

58%-HNO₃ несколько ниже, что позволяет предположить меньшую степень окисленности поверхности графита и согласуется с результатами [22]. ИК спектры имеют характерные для –ОН (гидроксилы основания, фенолы и гидроксильные группы между графеновыми слоями) пики при 3001 см⁻¹ и 2877 см⁻¹. Эффекты с максимумами при 856 и 1334 см⁻¹, вероятно, соответствуют колебаниям растяжения нитрат-ионов, интеркалированных между слоями графена [23]. С увеличением сообщенного в ходе синтеза количества электричества интенсивность сигналов 856 и 1334 см⁻¹ снижается, а сигналов 3001 см⁻¹ и 2877 см⁻¹ увеличивается, что свидетельствует о переокислении нитрата графита, сопровождающемся заменой интеркалированных ионов NO₃⁻ на гидроксил ионы. ИК спектры также включают в себя сигналы с максимумами при 1496, 1334, 1195 и 956 см⁻¹, приписываются деформационным колебаниям sp²-гибридизированных С=С связей в структуре графена, карбоксильных, эпоксидных и алкоксильных кислородных функциональных групп соответственно [23].

Образование нитрата графита может протекать по следующей реакции:



и завершается в течение 30 мин с выходом потенциала на значение 1,55 В. На этом этапе отмечается некоторое увеличение объема графитовых частиц до 160%, что также коррелирует с результатами, полученными в серной кислоте. Дальнейший практически горизонтальный участок ГС кривой соответствует процессу переокисления нитрата графита по одной из реакций:



Заметный рост потенциала свыше 1,8 В, обусловленный реакцией выделения кислорода, начинается при сообщении 700 мА·ч·г⁻¹ (210 мин). Интенсивное газовыделение в совокупности со значительной раздвижкой графитовых плоскостей приводит к диспергированию графита. Для подтверждения образования оксида графена был проведен рентгенофазовый анализ синтезированного материала (рис. 3). Два характерных пика с максимумами в 26,6 и 54,8° соответствуют межслоевому расстоянию 3,35 и 1,68 Å соответственно [23]. Уширенный, по сравнению с исходным графитом, пик дифракции при 26,6° выявляет наличие недоокисленной графитовой фазы, а появление максимума при 24° свидетельствует об образовании интеркалированного соединения графита. Для образца, полученного при сообщении 1500 мА·ч·г⁻¹,

пик при 26,6° отсутствует, что подтверждает полное окисление графита и образование структур окисленного графита-графена.

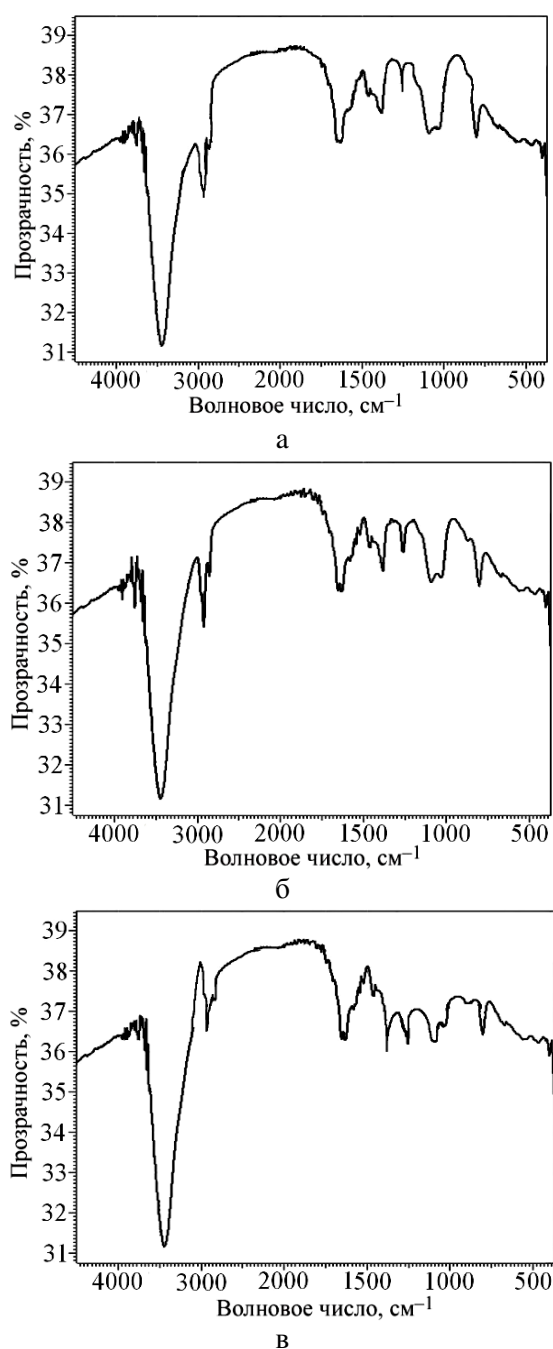


Рис. 2. ИК-Фурье спектроскопия электрохимически окисленного графита в 58%-HNO₃. а – 500, б – 700, с – 1500 мА·ч/г
 Fig. 2. FTIR spectroscopy of electrochemically oxidized graphite in 58% -HNO₃. a - 500, b - 700, c - 1500 mA · h/g

Рентгенограммы образцов, синтезированных в азотной кислоте, также, как и окисленного графита, полученного в серной кислоте [26], выявляют характерные для оксида графена пики при

$2\theta = 11,45^\circ$. Причем интенсивность пика возрастает при увеличении времени анодной поляризации и количества сообщаемого электричества. Появление этого пика связано с образованием кислородных функциональных соединений, химически связанных с поверхностью графеновых слоев, и соответствует межслоевому расстоянию $7,8 \text{ \AA}$, характерному для оксида графена.

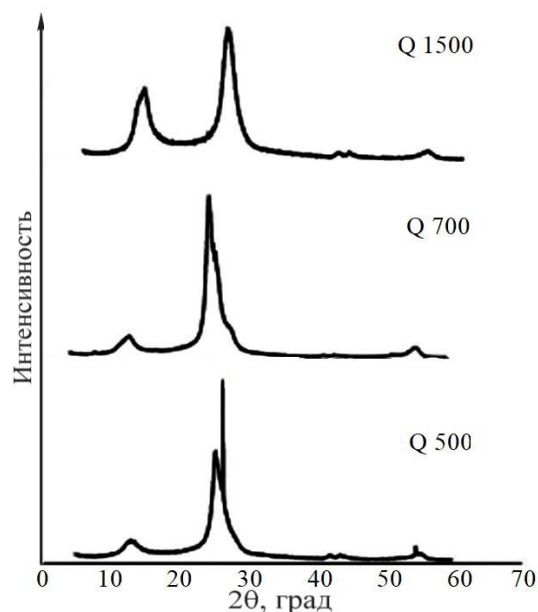


Рис. 3. Рентгенограммы окисленного графита
Fig. 3. X-ray diffraction patterns of oxidized graphite

Распределение частиц окисленного графита ($Q = 1500 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$) (рис. 4) в водной дисперсии имеет двухмодальный характер с максимумами 36 и 898 мкм , при этом диапазон распределения частиц составляет $0,2\text{-}1200 \text{ мкм}$. Модальный размер частиц составляет 720 мкм , что превышает средний размер частиц исходного графита в $3,5$ раза и подтверждает результаты рентгенофазового анализа по увеличению межплоскостных расстояний в графитовой матрице. Наличие частиц с размером менее 10 мкм , что на много меньше размера

частиц исходного графита, свидетельствует о диспергировании графита в результате эксфолиации при анодном окислении (реакции 1-3) и гидролизе. При наложении ультразвука диапазон распределения частиц составляет $0,2\text{-}230 \text{ мкм}$, модальный размер частиц значительно уменьшается до $60\text{-}90 \text{ мкм}$ (рис. 4), а доля частиц с размером меньше 10 мкм достигает 18% . Вероятно, при механическом воздействии частицы окисленного графита с ослабленным взаимодействием между слоями расслаиваются с образованием многослойного оксида графена, толщина отдельных частиц составляет $10\text{-}50 \text{ нм}$ (рис. 5 б, в).

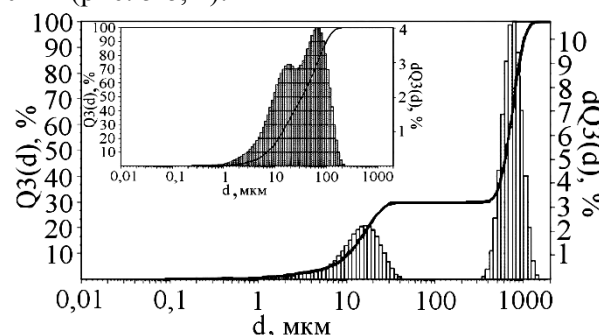


Рис. 4. Распределение частиц окисленного графита по размерам в водной суспензии
Fig. 4. Particle size distribution of oxidized graphite in an aqueous suspension

Морфологические свойства электрохимически окисленного графита исследовали на сканирующем электронном микроскопе (рис. 5). Полученный материал сохраняет слоистую структуру, расстояния между соседними слоями заметно увеличиваются, а толщина слоев уменьшается при увеличении времени анодной обработки. Видно, что окисленный графит имеет деформированные плоскости, что приводит к увеличению концентрации поверхностных дефектов. Подобные материалы в качестве наполнителя использовались в композитах с эпоксидной матрицей, что позволило значительно повысить удельные характеристики [31].

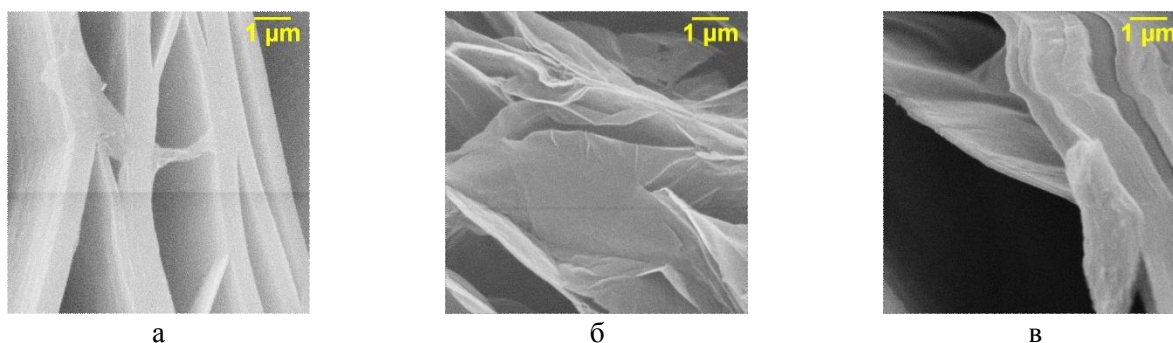


Рис. 5. Сканирующая электронная микроскопия структуры окисленного графита а) $Q=500 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$, б) $Q=700 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$, в) $Q=1500 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$

Fig. 5. Scanning electron microscopy of the oxidized graphite structure а) $Q = 500 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, б) $Q = 700 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$, в) $Q = 1500 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$

ВЫВОДЫ

В результате проведенных исследований показана возможность получения многослойного оксида графена электрохимическим окислением дисперсных порошков природного графита в HNO_3 . Установлено, что эксфолиация графита происходит последовательно при анодном окислении с образованием оксида графита и при последующем гидролизе с ультразвуковым воздействием с образованием многослойного оксида графена. Электрохимический синтез многослойного оксида графена позволяет повысить экологическую безопасность процесса и чистоту синтезируемых соединений, по сравнению с традиционным методом Хаммерса, так как не предполагает использование сильных окислителей (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и др.). Также установлено меньшее содержание кислородсодержащих функциональных групп в многослойном оксиде графена, синтезированном в азотной кислоте, по сравнению с материалом, полученным в сернокислых электролитах.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 20-33-70002.

The reported study was funded by RFBR according to the research project № 20-33-70002.

ЛИТЕРАТУРА REFERENCES

1. **Tseluikin V.N., Solov'ova N.D., Gun'kin I.F.** Electrodeposition of nickel-fullerene C60 composition coatings. *Prot. Met.* 2007. V. 43. N 4. P. 388–390. DOI: 10.1134/S003317320704012.
2. **Tseluikin V.N., Chubenko I.S., Gun'kin I.F., Pankst'yanov A.Yu.** Colloidal dispersion of fullerene C60 free of organic solvents. *Russ. J. Appl. Chem.* 2006. V. 79. N 2. P. 325–326. DOI: 10.1134/S1070427206020315.
3. **Jian Ru Gong.** Graphene – Synthesis, Characterization, Properties and Applications. Rijeka, Croatia: inTechWeb.org. 2011. 184 p.
4. **Hammers W.S., Offman R.E.** Preparation of Graphitic Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* 1958. V. 80 N 6. P. 1339–1339. DOI: 10.1021/ja01539a017.
5. **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. 6813–6816. DOI: 10.1002/anie.201002160.
6. **Peng Wang, Tao Yao, Bo Sun, Xiaoliang Fan, Sijie Dong, Yun Bai, Yu Shi.** A cost-effective method for preparing mechanically stable anti-corrosive superhydrophobic coating based on electrochemically exfoliated graphene. *Colloids Surf.* 2017. V. 513. P. 396–401. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2016.11.002.
7. **Zhiming Tian, Pei Yu, Sean E. Lowe, Tony G. Pandolfo, Thomas R. Gengenbach, Kate. M. Nairn, Jingchao Song, Xin Wang, Yu Lin Zhong, Dan Li.** Facile electrochemical approach for the production of graphite oxide with tunable chemistry. *Carbon.* 2017. V. 112. P. 185–191. DOI: 10.1016/j.carbon.2016.10.098.
8. **Songfeng Pei, Qinwei Wei, Kun Huang, Hui-Ming Cheng, Wencai Ren.** Green synthesis of graphene oxide by seconds timescale water electrolytic oxidation. *Nature Commun.* 2018. V. 9. Article number: 145. DOI: 10.1038/s41467-017-02479-z.
9. **Xueqiu You, Jong-Hyeon Chang, Byeong Kwon Ju, James Jungho Pak.** An Electrochemical Route to Graphene Oxide. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2011. V. 11. P. 5965–5968. DOI: 10.1166/jnn.2011.4451.
10. **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. V. 139. P. 17446–17456. DOI: 10.1021/jacs.7b08515.
11. **Khaled Parvez, Zhong-Shuai Wu, Rongjin Li, Xianjie Liu, Robert Graf, Xinliang Feng, Klaus Müllen.** Exfoliation of Graphite into Graphene in Aqueous Solutions of Inorganic Salts. *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. P. 6083–6091. DOI: 10.1021/ja5017156.
12. **Gurzeda B., Buchwald T., Nocun M., Bakowicz A., Krawczyk P.** Graphene material preparation through thermal treatment of graphite oxide electrochemically synthesized in aqueous sulfuric acid. *RSC Advances.* 2017. V. 7. P. 19904–19911. DOI: 10.1039/c7ra01678f.
13. **Sean E. Lowe, Ge Shi, Yubai Zhang, Jiadong Qin, Shujun Wang, Alexander Uijtendaal, Jiqing Sun, Lixue Jiang, Shuaiyu Jiang, Dongchen Qi, Mohammad Al-Mamun, Porun Liu, Yu Lin Zhong, Huijun Zhao.** Scalable Production of Graphene Oxide Using a 3D-Printed Packed-Bed Electrochemical Reactor with a Boron-Doped Diamond Electrode. *ACS Appl. Nano Mater.* 2019. V. 2. P. 867–878. DOI: 10.1021/acsnm.8b02126.
14. **Kodepelly Sanjeeva Rao, Jaganathan Sentilnathan, Hsun-Wei Cho, Jih-Jen Wu, Masahiro Yoshimura.** Soft Processing of Graphene Nanosheets by Glycine-Bisulfate Ionic-Complex-Assisted Electrochemical Exfoliation of Graphite for Reduction Catalysis. *Adv. Funct. Mater.* 2015. V. 25. P. 298–305. DOI: 10.1002/adfm.201402621.
15. **Sheng Yang, Martin R. Lohe, Klaus Müllen, Xinliang Feng.** New-Generation Graphene from Electrochemical Approaches: Production and Applications. *Adv. Mater.* 2016. V. 28. P. 6213–6221. DOI: 10.1002/adma.201505326.
16. **Randhir Singh, Chandra Charu.** Tripathi Synthesis of Colloidal Graphene by Electrochemical Exfoliation of Graphite in Lithium Sulphate. *Mater. Today.* 2018 V.5. P. 973–979. DOI: 10.1016/j.matpr.2017.11.173.
17. **Khaled Parvez, Rongjin Li, Sreenivasa Reddy Puniredd, Yenny Hernandez, Felix Hinkel, Suhao Wang, Xinliang Feng, Klaus Mullen.** Electrochemically Exfoliated Graphene as Solution-Processable, Highly Conductive Electrodes for Organic Electronics. *ACS Nano.* 2013. V. 7. N 4. P. 3598–3606. DOI: 10.1021/nn400576v.
18. **Quanzhu Zhou, Yonghong Lu, Haibo Xu.** High-yield production of high-quality graphene by novel electrochemical exfoliation at air-electrolyte interface. *Mater. Lett.* 2019. V. 235. N 15. P. 153–156. DOI: 10.1016/j.matlet.2018.10.016.
19. **Suyun Tian, Siwei Yang, Tao Huang, Jing Sun, Huishan Wang, Xipeng Pu, Linfan Tian, Peng He, Guqiao Ding, Xiaoming Xie.** One-step fast electrochemical fabrication of water-dispersible graphene. *Carbon.* 2017. V. 111. P. 617–621. DOI: 10.1016/j.carbon.2016.10.044.

20. **Munuera J.M., Paredes J.I., Villar-Rodil S., Martínez-Alonso A., Tascón J.M.D.** A simple strategy to improve the yield of graphene nanosheets in the anodic exfoliation of graphite foil. *Carbon*. 2017. V.115. P. 625-628. DOI: 10.1016/j.carbon.2017.01.038.
21. **Kunfeng Chen, Dongfeng Xue.** Preparation of colloidal graphene in quantity by electrochemical Exfoliation. *J. Colloid Interface Sci.* 2014. V. 436. P. 41–46. DOI: 10.1016/j.jcis.2014.08.057.
22. **Hui Wang, Can Wei, Kaiyi Zhu, Yu Zhang, Chunhong Gong, JianhuiGuo, Jiwei Zhang, Laigui Yu, Jingwei Zhang.** Preparation of graphene sheets by electrochemical exfoliation of graphite in confined space and their application in transparent conductive films. *ACS Appl. Mater. Interf.* 2017. V. 9. P. 34456–34466. DOI: 10.1021/acsami.7b09891.
23. **Gurzeda B., Krawczyk P.** Potential oscillations affected by the electrochemical overoxidation of graphite in aqueous nitric acid. *Electrochim. Acta*. 2018. V. 267. P. 102-109. DOI: 10.1016/j.electacta.2018.02.058.
24. **Gurzeda B., Krawczyk P.** Electrochemical formation of graphite oxide from the mixture composed of sulfuric and nitric acids. *Electrochim. Acta*. 2019. V. 310. P. 96-103. DOI: 10.1016/j.electacta.2019.04.088.
25. **Raneen Imad Jibrael, Mustafa K.A. Mohammed.** Production of graphene powder by electrochemical exfoliation of graphite electrodes immersed in aqueous solution. *Optik*. 2016. V. 127. P. 6384–6389. DOI: 10.1016/j.ijleo.2016.04.101.
26. **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. DOI: 10.1134/S102319351912019X.
27. **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 H₂SO₄. *Russ. J. Appl. Chem.* 2020. V. 93. N 2. P. 219–224. DOI: 10.1134/S1070427220020093.
28. **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. DOI: 10.1134/S1070427206100077.
29. **Yakovlev A.V., Yakovleva E.V., Zabud'kov S.L., Finaenov A.I.** Electrochemical processes on graphite powder electrodes in HNO₃ solutions. *Russ. J. Appl. Chem.* 2010. V. 83. N 5. P. 820–825. DOI: 10.1134/S1070427210050113.
30. **Фролов И.Н., Забудьков С.Л., Яковлев А.В., Лопухова М.И.** Выбор режима анодной обработки графита в отрабо-танном азотнокислом растворе травления для получения терморасширяющихся соединений графита. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. Вып. 6. С. 77-83. DOI: 10.6060/ivkkt.20196206.5873.
Frolov I.N., Zabudkov S.L., Yakovlev A.V., Lopukhova M.I. Selection of mode of anodic treatment of graphite in a spent nitric acid etching solution for producing thermally expanding graphite compounds. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. [ChemChemTech]*. 2019. V. 62. N 6. P. 77-83. DOI: 10.6060/ivkkt.20196206.5873.
31. **Mostovoy A.S., Yakovlev A.V., Lopukhova M.I.** Directional control of physico-chemical and mechanical properties of epoxide composites by the addition of graphite-graphene structures. *Polym.-Plast. Tech. Mat.* 2020. V. 59. N 8. P. 874–883. DOI: 10.1080/25740881.2019.1698615.

*Поступила в редакцию 05.10.2020
Принята к опубликованию 19.01.2021*

*Received 05.10.2020
Accepted 19.01.2021*