

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО РАССЛАИВАНИЯ ГРАФИТА****И.В. Братков, Т.Ф. Юдина, А.Г. Мельников, А.В. Братков**

Илья Викторович Братков\*, Татьяна Федоровна Юдина, Алексей Георгиевич Мельников,  
Артем Викторович Братков

Ивановский государственный химико-технологический университет, просп. Шереметевский, 7, Иваново,  
Российская Федерация, 153000

E-mail: bratkov37@bk.ru\*, yudina@isuct.ru, originalraccoon@gmail.com, goalkeeper37ru@gmail.com

*В работе исследованы процессы, протекающие при электрохимическом диспергировании графита в растворе серной кислоты. Показана возможность получения коллоидных растворов графена посредством сочетания электрохимического и ультразвукового диспергирования графита. Установлено, что увеличение рабочего напряжения на ячейке приводит к образованию большего количества поверхностных кислородсодержащих групп. Это позволяет увеличить выход наноразмерных частиц. Ультразвуковая обработка приводит к дополнительному расщеплению графеновых пластин и отделению наноразмерных частиц от недостаточно окисленных частиц графита. Методом рентгеноструктурного анализа исследована толщина частиц графита на каждой стадии получения наночастиц. Установлено, что в результате электрохимического расслаивания образуется смесь крупных, неразбившихся частиц графита и наноразмерных пластин графита. Посредством ультразвукового диспергирования с последующей классификацией частиц удастся получить коллоидные растворы малослойного графена с толщиной пластины порядка 1 нм. При рабочем напряжении ячейки равному 10 В достигается выход наночастиц 10%, изменение рабочего напряжения не оказывает существенного влияния на концентрацию получаемого коллоида. Исследовано влияние добавки поверхностно-активных веществ неионогенного и анионогенного типов при ультразвуковой обработке электрохимически диспергированного графита на выход наноразмерной фазы и концентрацию получаемого коллоида. Применение неионогенного ПАВ (ОП-10) негативно влияет как на выход наночастиц, так и на концентрацию получаемого коллоида. Применение додецилсульфоната натрия на стадии ультразвукового диспергирования позволяет увеличить выход наночастиц до 22% и концентрацию графеновых частиц в коллоиде до 2,7 г/л. Полученные коллоидные растворы стабильны более года, за это время не наблюдалось какого-либо выпадения осадка.*

**Ключевые слова:** графен, коллоидные растворы, электрохимическое расслаивание

**INVESTIGATION OF PROCESS OF ELECTROCHEMICAL GRAPHITE DELAMINATION****I.V. Bratkov, T.F. Yudina, A.G. Melnikov, A.V. Bratkov**

Iliya V. Bratkov\*, Tatiana F. Yudina, Aleksey G. Melnikov, Artyom V. Bratkov

Department of Technology of Electrochemical Production, Ivanovo State University of Chemistry and Technology,  
Sheremetievskiy ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

E-mail: bratkov37@bk.ru\*, yudina@isuct.ru, originalraccoon@gmail.com, goalkeeper37ru@gmail.com

*In this work, the processes occurring during the electrochemical dispersion of graphite in a solution of sulfuric acid are investigated. The possibility of obtaining colloidal graphene solutions by combining electrochemical and ultrasonic graphite dispersion is shown. It is established*

*that an increase in the operating voltage on the cell leads to the formation of a larger number of surface oxygen-containing groups. This allows increasing the yield of nanoscale particles. Ultrasonic treatment leads to an additional splitting of graphene plates and separation of nanosized particles from insufficiently oxidized particles of graphite. The thickness of graphite particles at each stage of obtaining nanoparticles was studied by X-ray diffraction analysis. It is established that as a result of electrochemical stratification a mixture of large undecomposed graphite particles and nano-sized graphite plates is formed. By ultrasonic dispersion with the subsequent classification of particles, it is possible to obtain colloidal solutions of low-layer graphene with a plate thickness of the order of 1 nm. At a working voltage of the cell equals to 10 V, the yield of nanoparticles is 10%, the change in the operating voltage does not significantly affect the concentration of the resulting colloid. The effect of adding nonionic and anionic surfactants to ultrasonic treatment of electrochemically dispersed graphite on the yield of a nanosized phase and the concentration of the resulting colloid is studied. The use of a nonionic surfactant (OP-10) negatively affects both the yield of nanoparticles and the concentration of the resulting colloid. The use of sodium dodecyl sulfonate in the stage of ultrasonic dispersion makes it possible to increase the yield of nanoparticles to 22% and the concentration of graphene particles in the colloid to 2.7 g/l. The obtained colloidal solutions are stable for more than a year. During this time there was no precipitation observed.*

**Key words:** graphene, colloidal solutions, electrochemical exfoliation

**Для цитирования:**

Братков И.В., Юдина Т.Ф., Мельников А.Г., Братков А.В. Исследование процесса электрохимического расслаивания графита. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2018. Т. 61. Вып. 11. С. 96–102

**For citation:**

Bratkov I.V., Yudina T.F., Melnikov A.G., Bratkov A.V. Investigation of process of electrochemical graphite delamination. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 11. P. 96–102

**ВВЕДЕНИЕ**

Графен представляет собой пленку, состоящую из атомов углерода в состоянии  $sp^2$  гибридизации толщиной в один атом. Этот материал, благодаря своим уникальным электронным, оптическим и механическим свойствам, представляет собой возможную основу электроники будущего. Он является предметом неослабевающего внимания исследователей, а число публикуемых работ по теоретическим и экспериментальным исследованиям свойств графена постоянно увеличивается [1].

Важным фактором для промышленного применения графена является возможность его синтеза в больших объемах, а также использование и нанесение его на больших площадях и различных видах подложек [2]. На сегодняшний день существует ряд методов синтеза графена, среди которых можно выделить основные:

- микромеханическое отслаивание графита (скотч-метод) [3-5];
- химическое расслаивание графита [6];
- выращивание графена методом химического осаждения из газовой фазы [7];
- жидкофазное расслаивание графита с использованием ультразвука [8-11].

Недавно к хорошо известным и уже детально описанным в литературе методам прибавился еще один, получивший название электрохимическая эксфолиация. Этот метод основан на использовании электрохимических реакций, происходящих в пространстве между слоями графита, заполненного электролитом. Выделение газов, образующихся в результате протекания таких реакций, приводит к расщеплению (эксфолиации) графеновых листов, которые при этом окисляются выделяющимся в процессе анодных реакций кислородом [12]. Таким образом, электролитическое отшелушивание сочетает в себе преимущества химического и механического методов проведения процесса.

В целом электролитическое диспергирование может быть проведено в смеси растворителей, содержащей жидкость с узким электрохимическим окном (например, вода) и жидкость с широким электрохимическим окном [13].

Существует множество работ, в которых авторы [14-18] исследуют влияние основных параметров, таких как тип электролита, режим электролиза и температура, на выход и структуру получаемого материала. Используется огромное разнообразие электролитов, таких как серная кис-

лота, хлорная кислота, азотная кислота и соответствующие соли, сахарин натрия, бензоат натрия, цитрат натрия, гидроксид натрия, тетрафторборат 1-бутил-3-метилимидазолия ([BMIM][BF<sub>4</sub>]), метилсульфат триэтилметиламмония (TEMAMS) и т.д. Эти электролиты могут интеркалировать и отслаивать слоисто-структурированный материал анода в двумерные нанослои [14]. Собственные свойства электролита могут существенно влиять на качество расслоенных двумерных нанослоев и эффективность отшелушивания. Согласно наблюдениям автора [14], при протекании электролиза на электроде образуются гидроксильный и кислородный радикалы. Кислородные радикалы инициируют коррозию графитового анода и приводят к открытию граничных слоёв графита. Жидкость с большим электрохимическим окном интеркалирует крайние слои графита и вызывает их отщепление. Наконец, отщепление графитовых слоёв приводит к образованию графеновых частиц.

В ходе данной работы, опираясь на приведенные выше исследования, был исследован процесс получения коллоидных растворов окисленного графена.

#### МЕТОДИКА ЭКСПРИМЕНТА

В качестве электролита для электрохимической эксфолиации использовалась 2,5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (х.ч.) (ГОСТ 2184-77). В качестве стабилизирующей добавки коллоидных растворов использовали растворы аммиака 25% (ГОСТ 24147-80).

Рабочим электродом служили графитовые материалы различной плотности. В роли катода выступала никелевая фольга. В качестве поверхностно-активных веществ, добавляемых на этапе УЗ обработки, использовались ОП-10 (ГОСТ 8433-81) и додецилсульфат натрия (ТУ 6-09-07-1563-86).

Процесс электрохимического расслаивания осуществляли в 2% растворе серной кислоты при постоянном значении напряжения на электролизере. В качестве рабочего электрода (анод) использовали графитовый стержень, вспомогательным электродом служила графитовая фольга [19]. Вначале в течение 2 мин. прикладывали напряжение равное 2,5 В, затем повышали напряжение до рабочего значения, равного 7-10 В. Полученный осадок промывали на воронке Бюхнера от кислоты, переносили в кварцевый сосуд и добавляли раствор гидроксида аммония с рН равным 10-12. Далее проводили ультразвуковую обработку полученной суспензии с принудительным охлаждением, частота излучения 22,1 кГц, удельная мощность 4 Вт/мл. Неразбившиеся крупные частицы графита отделяли центрифугированием при 4000 об/мин в течение 60 мин.

Кристаллическую структуру образцов определяли с помощью анализа рентгеновских дифрактограмм, полученных на приборе ДРОН-3М (CuK<sub>α</sub>-излучение), скорость съемки составляла 2 °/мин. Межслоевые расстояния определялись по центру тяжести дифракционных линий, полученных обработкой экспериментальных данных PearsonVII.

Среднюю толщину первичных частиц графита определяли согласно уравнению Селякова-Шеррера для кристаллографической плоскости 002:

$$H_{cp} = \frac{\alpha}{\cos \theta \cdot b_s},$$

где  $\alpha$  – длина волны излучения (для CuK<sub>α</sub> излучения равная 1,54 нм),  $\theta$  – угол максимума на дифракционной картине,  $b_s$  – уширение профиля образца.

В качестве эталона использовался  $\alpha$ -оксид алюминия.

Средний диаметр сложенных блоков графита ( $D_{cp}$ ) определяли согласно уравнению Селякова-Шеррера для 2D-кристаллографической плоскости 10, коэффициент Уоррена принимали равным 1,84 [20].

Степень графитации  $\gamma$  углеродных материалов рассчитывали по формуле:

$$\gamma = (dt - 2 \cdot d_{002}) / (dt - dc),$$

где  $d_{002}$  – межплоскостное расстояние, соответствующее основной плоскости графита (002);  $dt$  – период решетки слабо упорядоченного (турбостратного) углеродного материала (6,88 Å);  $dc$  – период решетки «цейлонского» графита (6,708 Å).

Исследование элементного состава порошков диспергированного графита определяли методом рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (EDS) на приборе TESCAN VEGA3.

Размер частиц в коллоидном растворе определяли методом динамического рассеивания света, на анализаторе Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments). Результаты обработаны с помощью программного обеспечения Dispersion Tecnology Software (Malvern Instruments).

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Процесс электрохимической эксфолиации проводился в псевдопотенциостатическом режиме, в две стадии. На первой стадии на ячейку подавалось напряжение в 2,5 В с целью обеспечить смачиваемость поверхности углеродного анода, увеличить межплоскостное расстояние, чтобы облегчить дальнейшую интеркаляцию кислорода. По прошествии 10 мин предварительного окисления графитового анода, устанавливалось рабочее значение напряжения на ячейке. Исследован диапа-

зон напряжений на ячейке от 3 до 12 В. В диапазоне напряжений от 3 до 7 В не наблюдалось значительного расслаивания графитового анода. При превышении 10 В происходит чрезмерный нагрев и вскипание электролита, препятствующие эффективному диспергированию графита. В связи с этим исследование проводилось в диапазоне от 7 до 10 В.

Влияние напряжения на ячейке на содержание кислорода в образце и, следовательно, степень окисленности образца исследовали методом рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии. По результатам элементного анализа определены атомные соотношения углерода и кислорода, находящегося в виде сульфат ионов и в виде функциональных групп (табл. 1).

В результате изменения сообщаемого системе напряжения значительно меняется содержание кислорода в образцах графита. С ростом напряжения наблюдается значительное увеличение кислорода, как общего, так и в виде кислородсодержащих функциональных групп, что особенно характерно выражено в случае образца, полученного при  $U_{яч} = 10$  В. Таким образом видно протекание процессов и интеркаляции и окисления графитовой поверхности. С ростом напряжения на ячейке происходит увеличение доли реакций окисления графита.

Таблица 1

Результаты элементного анализа образцов, полученных при различном напряжении, и атомное соотношение углерода и кислорода, находящегося в виде сульфат ионов и в виде функциональных групп

Table 1. The results of elemental analysis of samples obtained under various voltages and the atomic ratio of carbon and oxygen in the form of ion sulfate and in the form of functional groups

U, В	C, % масс	S, % масс	O, % масс	C:O (ПФГ)	C:O (Общ)
7	87,6	1,93	10,36	18	11
8	84,65	1,16	13,92	10	8
9	86,33	0,9	12,55	11	9
10	85,45	0,85	13,39	10	9

Можно предположить феноменологическую модель протекающих процессов. На первой стадии процесса при напряжении на ячейке 2,5 В основными реакциями будут являться электрохимическое окисление графита с образованием интеркалированных соединений различных степеней внедрения, а также выделение небольшого количества молекулярного кислорода. В результате образования интеркалированных соединений происходит следующее: увеличение межплоскостного расстояния между графеновыми слоями, а также

увеличение гидрофильности поверхности. За счет этого, при увеличении напряжения до рабочего, становится возможным адсорбция гидроксид-ионов в межплоскостном расстоянии кристалла графита, где происходит его окисление до молекулярного кислорода. Эти процессы приводят к механическому отшелушиванию графеновых частиц и дальнейшему окислению графитового материала.

Следующей стадией получения коллоидных растворов является ультразвуковое диспергирование. Под действием УЗ-излучения происходит образование кавитационных волн, т.е. областей высокого, низкого и сверхнизкого давления, что способствует дополнительному диспергированию окисленного материала. В результате УЗ обработки образуется суспензия, состоящая из крупных и мелких частиц, практически не разделяющихся под действием силы тяжести. Для эффективного выделения наноразмерных частиц использовали метод гравитационного разделения.

В ходе перечисленных выше физико-химических воздействий на графит происходит сильное изменение его кристаллической структуры (рис. 1, табл. 2).

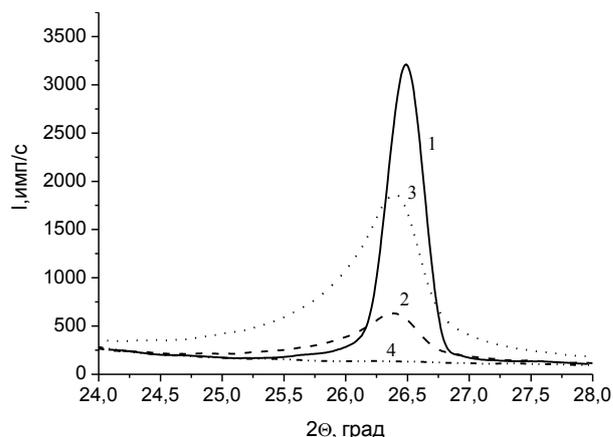


Рис. 1. Сравнение дифрактограмм отражения от кристаллографической плоскости 002 образцов: 1 - исходный графитовый материал до проведения процесса эксфолиации 2 - графитовый материал после проведения процесса эксфолиации 3 - осадок после седиментационного разделения 4 - полученная после седиментации наноразмерная фаза оксида графена

Fig. 1. Comparison of diffraction patterns of reflection from the crystallographic plane of 002 samples: 1 - initial graphite material prior to the exfoliation process 2 - graphite material after the process of exfoliation 3 - sediment after sedimentation separation 4 - nanodimensional graphene oxide phase after sedimentation

В результате электрохимической эксфолиации наблюдается резкое снижение интегральной интенсивности дифракционного максимума, соответствующего плоскости 002, а также уменьшение размеров области когерентного рассеяния, свидетельствующее об уменьшении размеров высоты

кристаллитов, т.е. уменьшение количества графеновых слоев в пластине. Материал после стадии электрохимической эксфолиации представляет собой смесь разбившихся и не разбившихся частиц. Под действием ультразвуковой обработки и центрифугирования происходит разделение на наноразмерные частицы и практически не диспергированную фракцию. Также стоит отметить, что падение степени графитации материала связано с повреждением гексагональной структуры за счет внедрения кислорода и разрыва связи С-С. Рентгеноструктурный анализ показал, что удастся получить малослойный графен с количеством слоев не более 2.

Таблица 2

**Рентгеноструктурный анализ образцов диспергированного графита**

**Table 2. X-ray diffraction analysis of samples of dispersed graphite**

	2 $\theta$ , град	d <sub>002</sub> , нм	H <sub>ср</sub> , нм	n, слоев	$\gamma$ , %
Образец 1	26,48	0,336	38,6	96	89,4
Образец 2	26,31	0,338	15,8	39	64,6
Образец 3	26,32	0,338	15,1	37	66,1
Образец 4	-	-	≤1	1-2	-

Латеральные размеры частиц в коллоидном растворе были проанализированы методом динамического рассеяния света. Анализ показал, что средний диаметр эквивалентной сферы составляет 430 нм. Присутствуют два незначительных пика на 100 нм и 5 мкм. Наличие крупных частиц может говорить как о единично встречающихся неразбившихся частицах графита, так и об образовании довольно крупных пластин нанографита.

Полученные значения характерны для частиц графена, получаемых методами химического и электрохимического диспергирования.

Важной задачей при получении коллоидных растворов графена является получение как можно более концентрированных растворов. Задачу можно решить несколькими способами: применением неводных органических растворителей, таких как диметилформамид и пр., или же применением поверхностно-активных веществ при диспергировании в водной среде. Ввиду достаточно высокой токсичности органических растворителей и необходимости получения специального разрешения на работу с ними, получали только коллоидные растворы в водной среде. Для повышения выхода и концентрации наноразмерных частиц были применены ПАВы двух типов:

неионогенные (ОП-10) и анионоактивные (натриевая соль додецилсульфонат). Поверхностно-активные вещества добавлялись на стадии ультразвуковой обработки в равных молярных пропорциях.

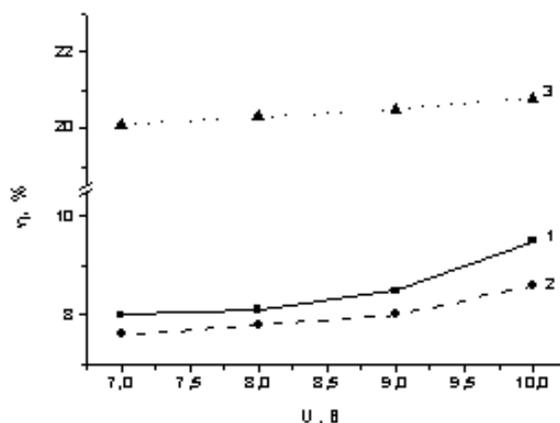


Рис. 2. Сравнение зависимости выхода конечного продукта от напряжения: 1 - образец без добавок; 2 - образец + 1 ммоль/л ОП-10; 3 - образец + 1 ммоль/л додецилсульфоната натрия  
Fig. 2. Comparison of the dependence of the yield of the final product on the voltage: 1 - sample without additives; 2 - sample + 1 mmol/l of OP-10; 3 - sample + 1 mmol/l of sodium dodecylsulfonate

Введение додецилсульфоната натрия приводит к увеличению концентрации коллоидного раствора в 3 раза по сравнению с образцом без добавки. Выход продукта также увеличивается в 2,5 раза (рис. 3).

## ВЫВОДЫ

В ходе исследовательской работы проведено изучение процессов, протекающих при электрохимическом диспергировании графитовых электродов в растворе серной кислоты. Предложены способы получения коллоидных растворов графена. Установлено, что:

1. Увеличение рабочего напряжения на ячейке приводит к росту степени окисленности поверхности графита, выражаемое в увеличении соотношения С:О от 18 до 10;

2. Ультразвуковая обработка суспензии электрохимически диспергированных графитов способствует более глубокой эксфолиации слоев графена, введение анионоактивного ПАВ позволяет увеличить как концентрацию частиц графена в получаемом коллоидном растворе, так и повысить выход наноразмерных частиц;

3. Наибольшая концентрация полученных растворов достигается при рабочем напряжении на ячейке равному 10 В и использовании додецилсульфата натрия на стадии УЗ-обработки;

4. Размеры частиц в полученных коллоидных растворах достигают размера порядка 1-3 нм, что соответствует малослойным графенам, максимальная концентрация полученных растворов

составила 2,7 мг/мл, а наибольший выход наночастиц 22%.

Статья издана при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-03-20012.

## ЛИТЕРАТУРА

1. **Chung D.D.L.** Review graphite. *J. Mater. Sci.* 2002. 37. P. 1475-1489. DOI: 10.5402/2012/852405.
2. **Zheng Q.** Transparent conductive films consisting of ultra-large graphene sheets produced by Langmuir-Blodgett assembly. *ACS Nano*. 2011. V. 5. N 7. P. 6039–6051. DOI: 10.1021/nn2018683.
3. **Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Firsov A.A.** Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*. 2004. V. 306. N 5696. P. 666-669. DOI: 10.1126/science.1102896.
4. **Novoselov K.S., Jiang D., Schedin F., Booth T.J., Khotkevich V.V., Morozov S.V., Geim A.K.** Two-dimensional atomic crystals. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 2005. V. 102. N 30. P. 10451-10453. DOI: 10.1073/pnas.0502848102.
5. **Meyer J.C., Geim A.K., Katsnelson M.I., Novoselov K.S., Booth T.J., Roth S.** The structure of suspended graphene sheets. *Nature*. 2007. V. 446. N 7131. P. 60-63. DOI: 10.1038/nature05545.
6. **Park S., Ruoff R.S.** Chemical methods for the production of graphenes. *Nat. Nanotechnol.* 2009. V. 4. N 4. P. 217-224. DOI: 10.1038/nnano.2009.58.
7. **Hass J., de Heer W.A., Conrad E.H.** The growth and morphology of epitaxial multilayer graphene. *J. Phys.: Condens. Matter*. 2008. V. 20. P. 323202. DOI: 10.1088/0953-8984/20/32/323202.
8. **Paredes J.I., Villar-Rodil S., MartõÁñez-Alonso A., Tascon J.M.D.** Graphene oxide dispersions in organic solvents. *Langmuir*. 2008. V. 24. N 19. P. 10560-10564. DOI: 10.1021/la801744a.
9. **Zhu Y., Stoller M.D., Cai W., Velamakanni A., Piner R.D., Chen D., Ruoff R.S.** Exfoliation of graphite oxide in propylene carbonate and thermal reduction of the resulting graphene oxide platelets. *ACS Nano*. 2007. V. 4. N 2. P. 1227-1233. DOI: 10.1021/nn901689k.
10. **Park S., An J., Jung I., Piner R.D., An S.J., Li X., Velamakanni A., Ruoff R.S.** Colloidal suspensions of highly reduced graphene oxide in a wide variety of organic solvents. *Nano Lett.* 2009. V. 9. N 4. P. 1593-1597. DOI: 10.1021/nl803798y.
11. **Liang Y., Wu D., Feng X., MuÈllen K.** Dispersion of graphene sheets in organic solvent supported by ionic interactions. *Adv. Mater.* 2009. V. 21. N 17. P. 1679-1683. DOI: 10.1002/adma.200803160.
12. **Liu J.** Improved synthesis of graphene flakes from the multiple electrochemical exfoliation of graphite rod. *NanoEnergy*. 2013. V. 2. P. 377-386. DOI: 10.1016/nn201211003.
13. **Stoller D.M.** Best practice methods for determining an electrode material's performance for ultracapacitors. *Energ. Environ. Sci.* 2010. V. 3. P. 1294 - 1301. DOI: 10.1039/C0EE00074D.
14. **Parvez, K.** Electrochemically exfoliated graphene as solution-processable, highly conductive electrodes for organic electronics. *ACS Nano*. 2013. V. 7. P. 3598-3606. DOI: 10.1021/nn400576v.

## REFERENCES

1. **Chung D.D.L.** Review graphite. *J. Mater. Sci.* 2002. 37. P. 1475-1489. DOI: 10.5402/2012/852405.
2. **Zheng Q.** Transparent conductive films consisting of ultra-large graphene sheets produced by Langmuir-Blodgett assembly. *ACS Nano*. 2011. V. 5. N 7. P. 6039–6051. DOI: 10.1021/nn2018683.
3. **Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Firsov A.A.** Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*. 2004. V. 306. N 5696. P. 666-669. DOI: 10.1126/science.1102896.
4. **Novoselov K.S., Jiang D., Schedin F., Booth T.J., Khotkevich V.V., Morozov S.V., Geim A.K.** Two-dimensional atomic crystals. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 2005. V. 102. N 30. P. 10451-10453. DOI: 10.1073/pnas.0502848102.
5. **Meyer J.C., Geim A.K., Katsnelson M.I., Novoselov K.S., Booth T.J., Roth S.** The structure of suspended graphene sheets. *Nature*. 2007. V. 446. N 7131. P. 60-63. DOI: 10.1038/nature05545.
6. **Park S., Ruoff R.S.** Chemical methods for the production of graphenes. *Nat. Nanotechnol.* 2009. V. 4. N 4. P. 217-224. DOI: 10.1038/nnano.2009.58.
7. **Hass J., de Heer W.A., Conrad E.H.** The growth and morphology of epitaxial multilayer graphene. *J. Phys.: Condens. Matter*. 2008. V. 20. P. 323202. DOI: 10.1088/0953-8984/20/32/323202.
8. **Paredes J.I., Villar-Rodil S., MartõÁñez-Alonso A., Tascon J.M.D.** Graphene oxide dispersions in organic solvents. *Langmuir*. 2008. V. 24. N 19. P. 10560-10564. DOI: 10.1021/la801744a.
9. **Zhu Y., Stoller M.D., Cai W., Velamakanni A., Piner R.D., Chen D., Ruoff R.S.** Exfoliation of graphite oxide in propylene carbonate and thermal reduction of the resulting graphene oxide platelets. *ACS Nano*. 2007. V. 4. N 2. P. 1227-1233. DOI: 10.1021/nn901689k.
10. **Park S., An J., Jung I., Piner R.D., An S.J., Li X., Velamakanni A., Ruoff R.S.** Colloidal suspensions of highly reduced graphene oxide in a wide variety of organic solvents. *Nano Lett.* 2009. V. 9. N 4. P. 1593-1597. DOI: 10.1021/nl803798y.
11. **Liang Y., Wu D., Feng X., MuÈllen K.** Dispersion of graphene sheets in organic solvent supported by ionic interactions. *Adv. Mater.* 2009. V. 21. N 17. P. 1679-1683. DOI: 10.1002/adma.200803160.
12. **Liu J.** Improved synthesis of graphene flakes from the multiple electrochemical exfoliation of graphite rod. *NanoEnergy*. 2013. V. 2. P. 377-386. DOI: 10.1016/nn201211003.
13. **Stoller D.M.** Best practice methods for determining an electrode material's performance for ultracapacitors. *Energ. Environ. Sci.* 2010. V. 3. P. 1294 - 1301. DOI: 10.1039/C0EE00074D.
14. **Parvez, K.** Electrochemically exfoliated graphene as solution-processable, highly conductive electrodes for organic electronics. *ACS Nano*. 2013. V. 7. P. 3598-3606. DOI: 10.1021/nn400576v.

15. **Cooper A.J., Wilson N.R., Kinloch I.A., Dryfe R.A.W.** Single stage electrochemical exfoliation method for the production of few-layer graphene via intercalation of tetraalkylammonium cations. *Carbon*. 2014. V. 66. P. 340-350. DOI: 10.1016/j.carbon.2013.09.009.
16. **Alanyahoğlu M., Segura J.J., Oró-Solè J., Casañ-Pastor N.** The synthesis of graphene sheets with controlled thickness and order using surfactant-assisted electrochemical processes. *Carbon*. V. 50. I. 1. P. 142-152. DOI: 10.1016/j.carbon.2011.07.064.
17. **Najafabadi A.N., Gyenge E.** High-yield graphene production by electrochemical exfoliation of graphite: Novel ionic liquid (IL)-acetonitrile electrolyte with low IL content. *Carbon*. V. 71. P. 58-69. DOI: 10.1016/j.carbon.2014.01.012.
18. **Zhang K.** Engineering graphene for high-performance supercapacitors: Enabling role of colloidal chemistry. *J. Energ. Chem.* 2018. V. 27. Iss. 1. P. 1-5. DOI: 10.1016/j.jechem.2017.11.027.
19. **Братков И.В., Юдина Т.Ф., Мельников А.Г., Ершова Т.В., Филимонов Д.А.** Электрофоретическое осаждение диспергированного графита и электрохимические свойства полученных пленок. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2017. Т. 60. Вып. 3. С. 77-82. DOI: 10.6060/tcct.2017603.5451.
20. **Stobinski L., Lesiak B., Malolepszy A., Mazurkiewicz M., Mierzwa B., Zemek J., Jiricek P., Bieloshapka I.** Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 2014. V. 195. P. 145-54. DOI: 10.1016/j.elspec.2014.07.003.
15. **Cooper A.J., Wilson N.R., Kinloch I.A., Dryfe R.A.W.** Single stage electrochemical exfoliation method for the production of few-layer graphene via intercalation of tetraalkylammonium cations. *Carbon*. 2014. V. 66. P. 340-350. DOI: 10.1016/j.carbon.2013.09.009.
16. **Alanyahoğlu M., Segura J.J., Oró-Solè J., Casañ-Pastor N.** The synthesis of graphene sheets with controlled thickness and order using surfactant-assisted electrochemical processes. *Carbon*. V. 50. I. 1. P. 142-152. DOI: 10.1016/j.carbon.2011.07.064.
17. **Najafabadi A.N., Gyenge E.** High-yield graphene production by electrochemical exfoliation of graphite: Novel ionic liquid (IL)-acetonitrile electrolyte with low IL content. *Carbon*. V. 71. P. 58-69. DOI: 10.1016/j.carbon.2014.01.012.
18. **Zhang K.** Engineering graphene for high-performance supercapacitors: Enabling role of colloidal chemistry. *J. Energ. Chem.* 2018. V. 27. Iss. 1. P. 1-5. DOI: 10.1016/j.jechem.2017.11.027.
19. **Bratkov I.V., Yudina T.F., Mel'nikov A.G., Yershova T.V., Filimonov D.A.** Electrophoretic deposition of dispersed graphite and electrochemical properties of the obtained films. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2017. V. 60. N 3. P. 77-82 (in Russian). DOI: 10.6060/tcct.2017603.5451.
20. **Stobinski L., Lesiak B., Malolepszy A., Mazurkiewicz M., Mierzwa B., Zemek J., Jiricek P., Bieloshapka I.** Graphene oxide and reduced graphene oxide studied by the XRD, TEM and electron spectroscopy methods. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 2014. V. 195. P. 145-54. DOI: 10.1016/j.elspec.2014.07.003.

Поступила в редакцию 09.07.2018

Принята к опубликованию 17.10.2018

Received 09.07.2018

Accepted 17.10.2018