

سنتز نانوکامپوزیت $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RGO}$ و بررسی خواص الکتروشیمیایی آن برای استفاده در ابرخازن‌ها

فاطمه هدایتی^۱، میثم جلالی^{۱*}، سمیرا محمدی^۲ و سید مرتضی موسوی خوشدل^۲

۱- گروه نانوفناوری، دانشکده فناوری‌های نوین، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

۲- دانشکده شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران، ایران

(تاریخ دریافت: ۱۴۰۲/۱۱/۲؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۱/۱۴)

چکیده: امروزه، ذخیره انرژی یک چالش مهم برای بشر محسوب می‌شود. ابرخازن‌ها به دلیل مزایای فراوانی که دارند گزینه پیشنهاد شده امیدوارکننده‌ای برای ذخیره انرژی هستند. در این پژوهش مواد الکتروکاتالیست نانوکامپوزیتی $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RGO}$ با ظرفیت ویژه بالا، عملکرد الکتروشیمیایی و پایداری چرخه‌ای مناسب برای کاربردهای الکتروشیمیایی، به روش هیدروترمال یک مرحله‌ای روی فوم نیکل رسوب داده شد و با نانوذرات اکسید کبالت مقایسه شد. نمونه‌های ساخته شده با استفاده از روش‌های مختلف، از جمله طیفسنجی پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی، طیفسنجی پراش انرژی پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی عبوری، و طیفسنجی تبدیل فوریه فرسرخ مشخصه‌یابی شدند. به منظور بررسی الکتروشیمیایی، نانومواد سنتز شده، در یک سیستم سه الکترودی با الکترولیت هیدروکسید پتاسیم شش مولار، مورد بررسی قرار گرفتند. در این بررسی از آزمون‌های ولتامتری چرخه‌ای و شارژ-دشارژ گالوانواستاتیک استفاده شد. ظرفیت ویژه برای نمونه نانوکامپوزیت اکسید کبالت- گرافن $634/8$ فاراد بر گرم در چگالی جریان $1/5$ آمپر بر گرم به دست آمد. این مقدار برای نمونه نانوذرات اکسید کبالت، $206/1$ فاراد بر گرم بود که افزایش ظرفیت فوق‌العاده‌ای را برای نمونه هیبریدی نشان می‌دهد. عملکرد الکتروشیمیایی مناسب نشان داده شده به دلیل مورفولوژی نانو ساختار، ترکیب هیبریدی و طراحی بدون چسب مواد الکتروکاتالیست آماده شده می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: ابرخازن، نانوکامپوزیت، اکسید کبالت، گرافن.

* مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: maisam_jalaly@iust.ac.ir

Synthesis of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RGO}$ Nanocomposite and Investigation of its Electrochemical Properties for Supercapacitor Applications

F. Hedayati¹, M. Jalaly¹, S. Mohammadi² and S. M. Mousavi-Khoshdel²

1- Nanotechnology Department, School of Advanced Technologies, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran

2- School of Chemistry, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran

ABSTRACT

Nowadays, energy storage has become a crucial challenge for humanity. Supercapacitors have emerged as a promising option for energy storage due to their numerous advantages. In this study, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RGO}$ nanocomposite electrode materials with high specific capacity and favorable electrochemical performance and cycling stability for electrochemical applications were synthesized via a one-step hydrothermal method on a nickel foam substrate and compared with cobalt oxide nanoparticles. The synthesized samples were characterized using various techniques, including X-ray diffraction, field-emission scanning electron microscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy, transmission electron microscopy, and Fourier-transform infrared spectroscopy. For electrochemical evaluation, the synthesized nanostructures were examined in a three-electrode system with a 6 M KOH electrolyte. Cyclic voltammetry and galvanostatic charge-discharge tests were performed. The obtained specific capacity for the hybrid sample was 634.8 F/g at a current density of 1.5 A/g. In contrast, the specific capacity for the cobalt oxide nanoparticle sample was obtained to be 206.1 F/g, indicating a significant capacity enhancement for the hybrid sample. The demonstrated favorable electrochemical performance could be attributed to the nanoscale morphology and hybrid composition.

Keywords: Supercapacitor, Nanocomposite, Cobalt oxide, Graphene.

۱- مقدمه

نیاز انسان به انرژی در دنیای امروز امری بدیهی است که به تدریج در حال افزایش است. این نیاز باعث می شود بشریت به دنبال جستجوی راهکارهای جدید استفاده از انرژی های تجدیدپذیر و روش های نوین ذخیره انرژی باشد. بنابراین، امروزه ذخیره انرژی تولید شده از منابع انرژی تجدیدپذیر اهمیت پیدا کرده است (۱ و ۲).

در حال حاضر، جوامع علمی بر توسعه دستگاه های ذخیره انرژی جدید متمرکز شده اند که می توانند انرژی تولید شده از منابع انرژی تجدیدپذیر را تبدیل و ذخیره کنند. به عنوان یک روش مؤثر می توان از باتری ها و ابرخازن ها برای ذخیره انرژی الکتروشیمیایی استفاده کرد. در باتری ها، فناوری های مبتنی بر لیتیوم و اسید سرب از محبوب ترین انواع هستند. با این حال، ذخایر لیتیوم به تدریج در سراسر جهان در حال کاهش است و فرآوری و استفاده از لیتیوم یک فرآیند پرهزینه است. از طرف دیگر، باتری های سرب اسیدی به دلیل استفاده از سرب در

سیستم، اثرات مضر بر محیط زیست دارند (۲ و ۳).

در بین دستگاه های مختلف ذخیره انرژی، ابرخازن ها به دلیل کارایی بهتر و طبیعت دوست دار محیط زیست مورد توجه جوامع علمی قرار گرفته اند. ابرخازن ها توسط بسیاری از محققان مورد تحقیق قرار گرفته و در بعضی موارد به عنوان یک سیستم ذخیره انرژی جایگزین استفاده می شوند. دستگاه های ذخیره انرژی مانند باتری ها و ابرخازن ها بر اساس تبدیل های الکتروشیمیایی هستند. می توان از مزایای ابرخازن نسبت به باتری ها مانند چگالی توان بالاتر، سرعت شارژ/دشارژ سریع، عمر چرخه ای طولانی و محدوده دمای عملیاتی وسیع تر اشاره کرد. همچنین ابرخازن ها دستگاه هایی هستند که می توانند نرخ توان بالایی را در مقایسه با باتری ها مدیریت کنند (۲، ۴ و ۵). ابرخازن ها یا خازن های الکتروشیمیایی، فاصله بین خازن های سنتی که چگالی توان بالا اما ذخیره انرژی ضعیفی ارائه می دهند و باتری های لیتیومی که چگالی انرژی بالا اما توان ضعیفی ارائه می دهند را پر می کنند. بنابراین، ابرخازن ها توانسته اند طیف

های مبتنی بر اکسید گرافن پتانسیل زیادی در ذخیره انرژی و کاربردهای حفاظت از محیط زیست نشان می‌دهند. اکسید گرافن احیا شده به‌طور گسترده در کاربردهای ابرخازن برای افزایش رسانایی الکتریکی اکسید گرافن و افزایش رفتار شبه خازنی استفاده می‌شود (۲).

نانوساختارهای اکسید کبالت به‌ویژه Co_3O_4 ، در میان مواد الکتروکاتالیست گزارش شده به دلیل مزایای بی‌نظیر ظرفیت نظری بالا، هزینه کم، فعالیت اکسیداسیون و احیا قابل توجه و پایداری حرارتی و شیمیایی فوق‌العاده، به‌عنوان مواد الکتروکاتالیست امیدوارکننده برای کاربردهای مختلف الکتروشیمیایی، به‌ویژه برای ابرخازن‌ها در نظر گرفته می‌شوند. این ماده اگرچه دارای این مزایا می‌باشد اما کاستی‌هایی نیز دارد که می‌توان آن‌ها را بهبود بخشید (۱۰).

می‌توان از طریق طراحی نانوساختار مناسب، طول عمر را طولانی‌تر کرد و عملکرد چرخه بهتری را ارائه داد. علاوه بر نانوساختار کردن اکسید کبالت راهکار دیگر، رفع بزرگترین نقص آن‌ها یعنی رسانایی الکتریکی پایین، با ترکیب با برخی از اجزای فعال شیمیایی و رسانایی بالا برای تشکیل نانوکامپوزیت‌ها است. اگر این مواد با نانومواد دیگری همچون گرافن ترکیب شوند، خواص الکتروشیمیایی آن‌ها را می‌توان از نظر ظرفیت ویژه برگشت‌پذیر خازن، نرخ‌پذیری و پایداری چرخه‌ای افزایش داد. تحقیقات نشان داده است که گرافن با ادغام با نانوساختارهای اکسید کبالت، عملکرد بهتر الکتروشیمیایی را در ابرخازن‌ها به‌عنوان مواد الکتروکاتالیست ارائه کرده است. همچنین بررسی‌های مختلفی در مورد سنتز نانوساختارهای مختلف اکسید کبالت با روش‌های سنتز مختلف برای این کاربرد گزارش شده است، زیرا عملکرد ابرخازن به مورفولوژی و ساختار مواد الکتروکاتالیست بستگی دارد (۱۰). با توجه به عملکرد عالی نانوکامپوزیت هیبریدی اکسید کبالت/گرافن، این ترکیب دارای مزایا و پتانسیل مناسبی برای کاربرد ابرخازنی است؛ بنابراین مطالعه خواص آن با ایجاد تغییرات در روش‌های تولید، مورفولوژی و ... را بسیار ارزشمند ساخته است. هوانگ

وسعی از دستگاه‌های الکترونیکی قابل حمل، وسایل نقلیه الکتریکی هیبریدی و سیستم‌های پشتیبان را تأمین کنند. محققان برای حل نقطه ضعف ابرخازن‌ها، یعنی چگالی انرژی کمتر که سبب محدودتر شدن کاربردهای گسترده آن‌ها می‌شود، توسعه مواد الکتروکاتالیست به‌منظور رسیدن به خروجی با کارایی بالا را در جهت بهبود چگالی انرژی انجام داده‌اند. مزایای ابرخازن‌ها آن‌ها را از بسیاری جهات نسبت به سایر دستگاه‌های ذخیره‌سازی معمولی برتری می‌دهد. با مقایسه تفاوت‌ها و اشکالات آن‌ها، استفاده از ابرخازن نسبت به سایر دستگاه‌های ذخیره‌سازی مناسب به نظر می‌رسد (۶ و ۷).

به‌طور کلی، مکانیسم ذخیره انرژی در ابرخازن‌ها بر اساس تجمع بار یا واکنش‌های ردوکس برگشت‌پذیر است. ابرخازن‌ها با توجه به مکانیسم‌های ذخیره انرژی به سه دسته اصلی تقسیم‌بندی می‌شوند: (۱) خازن‌های دو لایه الکتریکی^۱، (۲) شبه خازن‌ها (۳) ابرخازن‌های هیبریدی که ترکیبی از دو نوع قبلی محسوب می‌شود (۲). EDLCها (کربن فعال، گرافن و غیره) روی مکانیسم ذخیره بار الکترواستاتیکی غیرفارادایی در رابط الکتروکاتالیست کار می‌کنند، درحالی‌که شبه خازن‌ها (پلیمرهای رسانا، اکسیدهای فلزی، سولفیدها و غیره) روی مکانیسم ذخیره بار فارادایی توسط واکنش‌های ردوکس^۲ کار می‌کنند (۶ و ۸). در مقایسه با EDLCها، شبه خازن‌ها ظرفیت ویژه و چگالی انرژی بالاتری دارند. این نوع خازن‌ها چگالی انرژی بالا و ظرفیت خازنی ۱۰ تا ۱۰۰ برابر بیش‌تر از خازن‌های معمولی دارند (۹).

مواد الکتروکاتالیست مبتنی بر کربن، مانند کربن‌های فعال، گرافن، نانولوله‌های کربنی، کربن‌های مبتنی بر کاربید و سایر مشتقات کربن، مواد کلیدی برای بهبود فرآیندهای انتقال الکترون در EDLC هستند. اخیراً، گرافن ساختاری دو بعدی به دلیل خواص فیزیکی و شیمیایی عالی، به‌عنوان مثال، رسانایی حرارتی و الکتریکی بالا، مساحت سطح بالا، استحکام مکانیکی مناسب و پایداری شیمیایی عالی، به‌عنوان یک ماده برجسته ظاهر شده است (۹). با توجه به خواص عالی اکسید گرافن و کامپوزیت-

پیشین رشد قابل توجهی دارد و می‌تواند به‌عنوان نوآوری عملکردی برای آن محسوب گردد.

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- سنتز نمونه‌های نانوذرات اکسید کبالت و نانو

کامپوزیت $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RGO}$

برای انجام تحقیق حاضر، مواد اولیه زیر از منابع مذکور تهیه شدند: کلرید کبالت ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ، ۹۸٪) از شرکت مرک، هیدروکسید سدیم (NaOH ، ۹۹٪) از شرکت قطران شیمی، هیدروکسید پتاسیم (KOH ، ۹۹٪) از شرکت مرک، و اکسید گرافن (GO ، ۹۹٪) از شرکت نانومواد گستران پارس.

در این بررسی نانوذرات اکسید کبالت و نانوکامپوزیت با استفاده از روش هیدروترمال تک-مرحله‌ای نانوذرات اکسید کبالت سنتز شدند. ابتدا مراحل آماده‌سازی فوم نیکل انجام شد. به این صورت که ورق فوم نیکل با ابعاد مشخصی بریده شده و برای پاک‌سازی آن از هرگونه آلودگی، تحت فرآیند شستشو قرار گرفت. در این فرایند، فوم‌های برش داده شده درون محلول اسید کلریدریک با غلظت ۱۲ مولار به مدت حداقل ۵ دقیقه، در حمام آلتراسونیک قرار داده شدند. سپس فرایند شست‌وشو با استفاده از اتانول و آب مقطر ادامه یافت. در نهایت، فوم نیکل به مدت ۳۰ دقیقه در دمای 80°C در آن خشک شد.

برای آماده‌سازی نمونه اکسید کبالت، مقدار 0.945 g از پیش ماده $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ در 4 cc آب مقطر حل شد. سپس با استفاده از 0.317 g از هیدروکسید سدیم جامد و 4 cc آب مقطر، محلول NaOH آماده شد. محلول آماده شده به‌صورت قطره قطره به محلول کلرید کبالت اضافه شده و به مدت 15 min با استفاده از همزن مغناطیسی هم زده شد. سپس محلول به‌دست آمده درون یک اتوکلاو با حجم 100 ml ریخته شده و به مدت 5 h در دمای 150°C در آن قرار گرفت.

همچنین برای آماده کردن نانوکامپوزیت $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RGO}$ ، از مقدار 5 cc سوسپانسیون اکسید گرافن با غلظت 4 g/l استفاده شد. سپس 0.378 g کلرید کبالت به آن افزوده شد و سپس به

و همکاران (۱۱) با استفاده از روش هیدروترمال کامپوزیت اکسید کبالت-گرافن را با سه نسبت وزنی اکسید کبالت به گرافن ۵، ۹ و ۱۳ سنتز کرده و برای کاربرد ابرخازنی مورد استفاده قرار دادند. نتایج آن‌ها نشان داد که مقدار ظرفیت ویژه این کامپوزیت با نسبت وزنی اکسید کبالت به گرافن برابر ۹ از سایر نمونه‌ها بیش‌تر بود و به مقدار 443 F/g در چگالی جریان 5 A/g می‌رسد که به‌طور قابل توجهی در مقایسه با اکسید تقویت‌نشده بهبود یافته بود. همچنین مواد نانوکامپوزیتی دوتایی متشکل از نانوکریستال‌های اکسید کبالت (Co_3O_4) تعبیه‌شده در نانوصفحات اکسید گرافن احیا شده^۳ با استفاده از روش هیدروترمال یک مرحله‌ای ساخته شد. ولتاژتری چرخه‌ای و اندازه‌گیری‌های شارژ/دشارژ در الکترولیت آبی هیدروکسید پتاسیم دو مولار نشان داد که کامپوزیت $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RGO}$ عملکرد ابرخازنی الکتروشیمیایی مناسبی را با ظرفیت ویژه 487 F/g در نرخ روبش 5 mV/s نشان می‌دهند (۱۲). در سال ۲۰۲۳ در یک بررسی که توسط موتو و همکاران (۱۳) انجام شد، نانوکامپوزیت‌های اکسید گرافن/ Co_3O_4 با نسبت وزنی ۱:۱ با استفاده از روش هیدروترمال سنتز شدند. عملکرد الکتروشیمیایی نانوکامپوزیت تهیه‌شده با استفاده از آزمون ولتاژتری چرخه‌ای^۴ مورد آزمایش قرار گرفت. نتایج الکتروشیمیایی نشان داد که این نانوکامپوزیت ماده خوبی برای الکتروود ابرخازن است. مقدار ظرفیت خازنی ویژه محاسبه شده در کامپوزیت $105/8\text{ F/g}$ در 0.5 A/g حاصل شد.

با توجه به مطالب مذکور و پژوهش‌های انجام شده در این رابطه و همچنین اهمیت مواد الکتروود ابرخازن‌ها و لزوم ارتقا آن‌ها، در این پژوهش نانوکامپوزیت نانوذرات اکسید کبالت-گرافن با درصد مشخص 20 wt.\%RGO با استفاده از روش ساده و تک مرحله‌ای هیدروترمال و با روش بدون چسب، در جهت رسیدن به عملکرد مطلوب الکتروشیمیایی و بیش‌ترین مقدار ظرفیت ویژه، برای استفاده در الکتروود ابرخازن‌ها سنتز شده و خواص الکتروشیمیایی آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به‌دست آمده در پژوهش حاضر در مقایسه با تحقیقات

آزمایش‌های ولتامتری چرخه‌ای با استفاده از دستگاه پتانسیواستات/گالوانوستات Autolab PGSTAT204 که توسط نرم‌افزار Nova 2.1 کنترل می‌شود، انجام شد. تست‌های شارژ/دشارژ گالوانوستاتیک^۱ در پنجره پتانسیل به دست آمده با ولتامتری چرخه‌ای و با استفاده از دستگاه تست باتری KimiaStat مدل ۱۲۶ گرفته شد. در نهایت با استفاده از همین تست، ظرفیت ویژه الکتروود کار یعنی مواد سنتز شده، با استفاده از رابطه (۱) محاسبه شد:

$$C_s = \frac{I\Delta t}{m\Delta V} \quad (1)$$

که در آن، C_s ظرفیت ویژه (F/g)، I جریان شارژ و دشارژ (A/g)، Δt زمان دشارژ (s)، ΔV پنجره پتانسیل (V)، m جرم ماده فعال (g) می‌باشد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- نتایج مشخصه‌یابی

ترکیب شیمیایی نمونه‌ها با استفاده از پراش پرتو ایکس بررسی شد. طیف XRD به دست آمده از آنالیز نمونه‌های RGO، Co₃O₄، نانوکامپوزیت Co₃O₄/RGO و مقایسه آن‌ها در شکل (۱) قابل مشاهده است. نتایج حاصل از آنالیز XRD با استفاده از نرم‌افزار Expert Highscore Plus مورد تحلیل و بررسی قرار گرفت. نتایج اکسید کبالت خالص با نمونه مرجع کد 00-009-0418 تطبیق داده شد. حضور تمام پیک‌های اکسید کبالت مرجع و عدم حضور هیچ پیک اضافی، نشان داد که سیستم بلوری با فرمول شیمیایی Co₃O₄ به درستی تشکیل شده است و این پیک‌های مشخص در این نمونه را می‌توان به پراش Co₃O₄ با ساختار اسپینل دارای سیستم کریستالی مکعبی مرتبط دانست.

همچنین در مقایسه، نانوکامپوزیت Co₃O₄/RGO تمام پیک‌های پراش اصلی Co₃O₄ مکعبی را داشته و نشان می‌دهد که فرآیند تشکیل نانوکامپوزیت، فاز نمونه Co₃O₄ را تغییر نمی‌دهد و علاوه بر پیک‌های اکسید کبالت، یک برآمدگی گسترده‌تر در ناحیه مشخص شده در شکل و در حدود زاویه

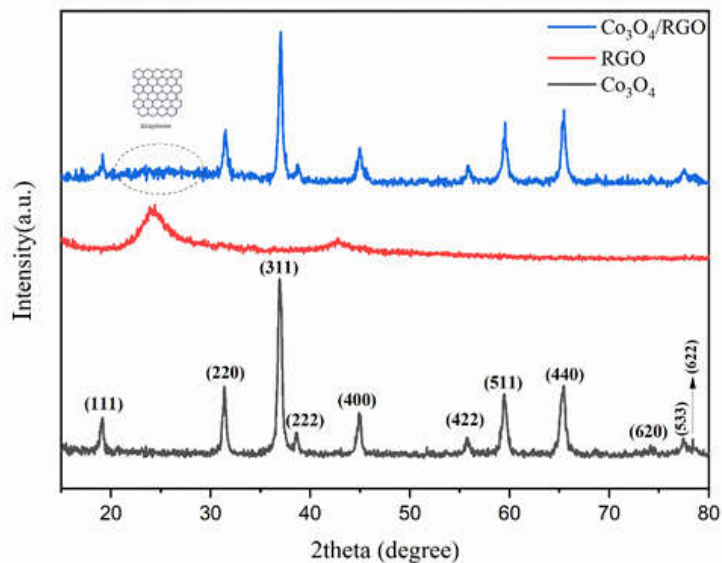
مدت ۱۵ min با همزن مغناطیسی هم زده شد. سپس مقدار ۰/۱۲۸ هیدروکسید سدیم با ۲ cc آب مقطر محلول شده و به صورت قطره‌ای و مطابق قبل به محلول یاد شده اضافه شد و به مدت ۱۵ min روی همزن مغناطیسی قرار گرفت. در مرحله بعدی، محلول آماده شده همراه با فوم نیکل به اتوکلاو انتقال داده شده و در زمان ۵ h تحت دمای ۱۵۰ °C در آون قرار گرفت. مقادیر انتخاب شده برای رسیدن به درصد مشخص نانوکامپوزیت Co₃O₄-۲۰ wt.% می‌باشد. برای بررسی و مقایسه اکسید گرافن احیا شده در آنالیزهای مشخصه‌یابی، اکسید گرافن در مسیر سنتز استفاده شده برای نانوکامپوزیت قرار گرفت.

۲-۲- روش‌های مشخصه‌یابی

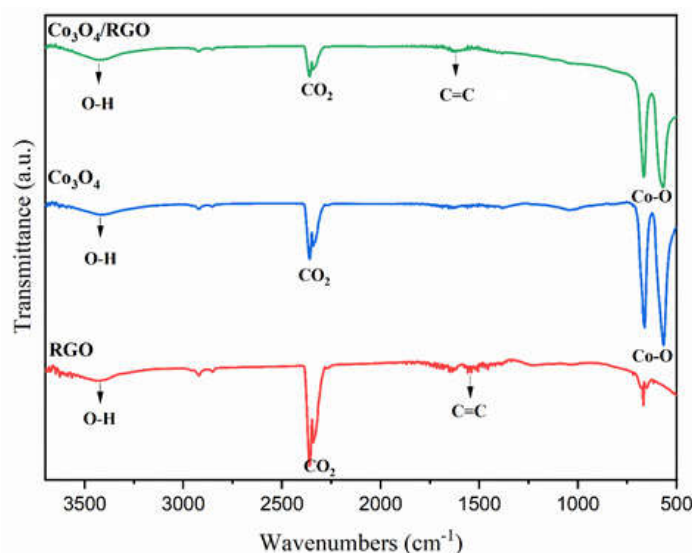
ساختارهای کریستالی با استفاده از پراش پرتو ایکس^۵، با استفاده از دستگاه Asenware مدل Aw-XDM300 شناسایی می‌شوند. به منظور بررسی گروه‌های عاملی در نمونه‌های سنتز شده و مقایسه آن‌ها از دستگاه طیف‌سنج تبدیل فوریه فرسوخ^۶ مدل Nicolet Nexus 670 استفاده شد. به منظور مشخصه‌یابی عنصری، نتایج تجزیه و تحلیل طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس^۷ با دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی^۸ مجهز به آشکارساز EDX ساخت شرکت KYKY مدل EM8000 به دست آمد. مشاهده مورفولوژی نمونه‌ها توسط میکروسکوپ الکترونی عبوری^۹ مدل Philips EM208S 100KV انجام شد.

۳-۳- اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی

رفتار الکتروشیمیایی نمونه‌های آماده شده در یک سل الکتروشیمیایی در سیستمی با پیکربندی سه الکتروود مورد بررسی قرار گرفت. از پلاتین به عنوان الکتروود شمارنده، از الکتروود کالومل اشباع به عنوان الکتروود مرجع و مواد فعال سنتز شده به عنوان الکتروود کار و برای بستر الکتروود کار از فوم نیکل استفاده شد. در این بررسی الکتروولیت هیدروکسید پتاسیم^۶ مولار بود. ارزیابی عملکرد الکتروشیمیایی الکتروود کار با



شکل ۱- نتایج XRD نمونه‌های مختلف.

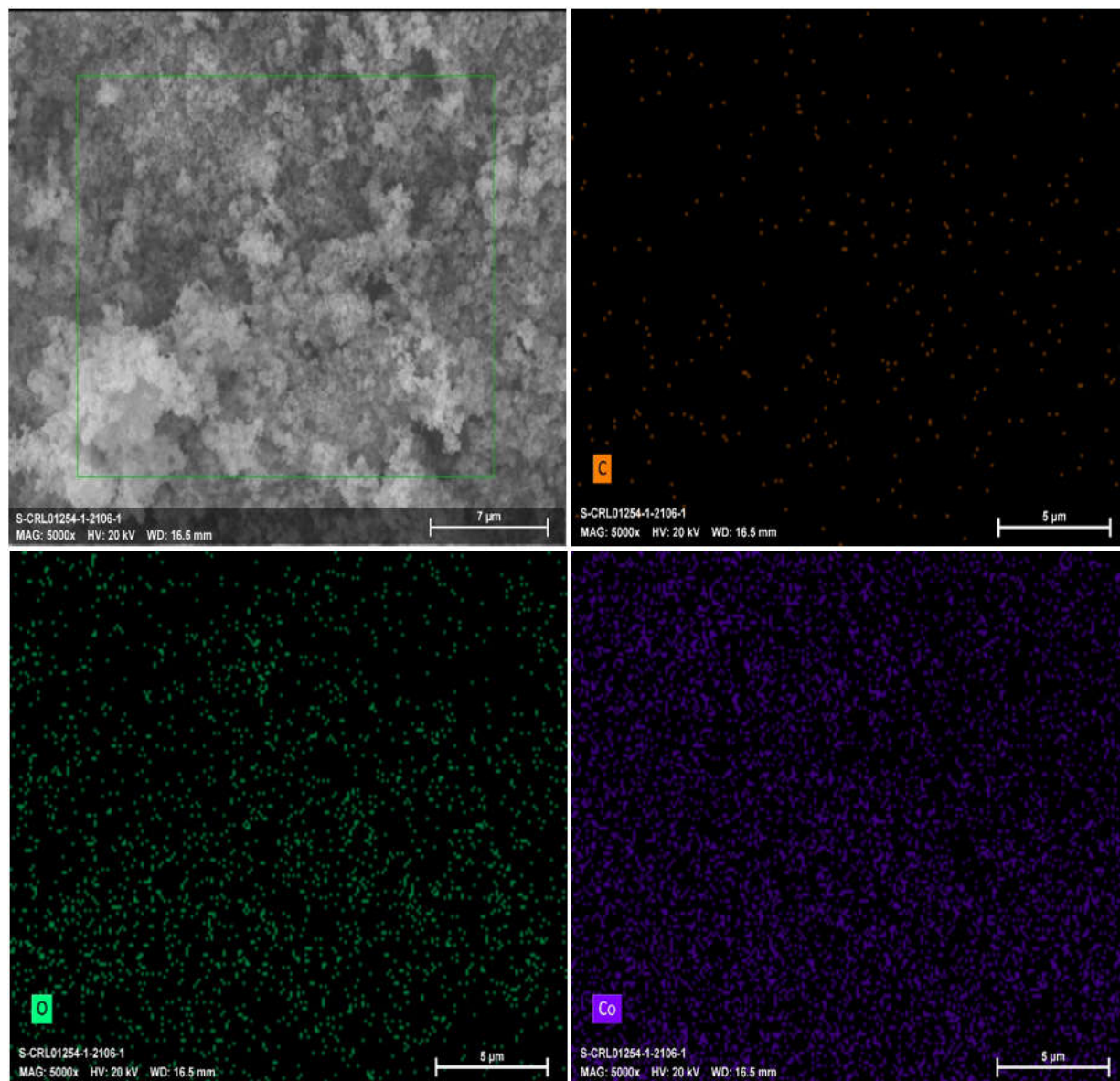


شکل ۲- نتایج حاصل از طیف‌سنجی FTIR برای نمونه‌های مختلف.

مشخص در نمونه‌های اکسید کبالت و نانوکامپوزیت در 565 cm^{-1} و 661 cm^{-1} مشاهده کرد که جذب ارتعاش کششی گروه Co-O را نشان می‌دهند و بیانگر سنتر اکسید کبالت می‌باشد (۵). در ضمن، در همه نمونه‌ها ارتعاش کششی پیوند O-H در 3421 cm^{-1} قابل مشاهده است که با توجه به میزان کم این پیک و همچنین عدم حضور تقریبی پیوندهای جذبی C=O و C-O در نمونه‌ها، می‌توان دریافت که GO در طی سنتر به‌خوبی احیا

$24^\circ = 2\theta$ را می‌توان مشاهده کرد که می‌توان آن را مربوط به صفحات RGO (0.02°) دانست که وجود صفحات گرافن را در نانوکامپوزیت نهایی سنتر شده تأیید می‌کند (۵ و ۱۴).

برای ارزیابی گروه‌های عاملی اکسید گرافن احیا شده، اکسید کبالت و نانوکامپوزیت سنتر شده از طیف‌سنجی FTIR استفاده شد. نتایج مربوط به هر یک از مواد در شکل (۲) قابل مشاهده است. با توجه به نتایج به‌دست آمده می‌توان دو پیک



شکل ۳- تصویر FESEM و نقشه پراکندگی عناصر کربن، اکسیژن و کبالت در نمونه نانوکامپوزیت $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RGO}$.

در شکل (۳) نقشه پراکندگی عنصری برای نمونه نانوکامپوزیت در تصویر FESEM نشان شده است. تصویر بالا سمت چپ نشان دهنده ناحیه‌ای از ماده نانوکامپوزیت است که نقشه عنصری روی آن مشخص شده است. در تصاویر بعدی، پراکندگی عناصر کربن، اکسیژن و کبالت قابل مشاهده است. همان‌طور که مشخص است مقادیر کربن کمتر از دو عنصر دیگر می‌باشد که به دلیل غلظت پایین گرافن در ترکیب کامپوزیت است. تصاویر مذکور همچنین نشان‌دهنده پراکندگی همگن اکسید کبالت و گرافن هستند.

شده است (۱۷-۱۵). در نمونه هیبریدی و نمونه اکسید گرافن احیا شده، در 1615 cm^{-1} پیک پیوند $\text{C}=\text{C}$ را می‌توان در طیف-های موجود در شکل مشاهده کرد. در نهایت می‌توان نتیجه گرفت نتایج حاصل با نتایج سایر مقالات مشابه مطابقت دارد (۵، ۱۵ و ۱۷). همچنین در طیف‌های مذکور ناخالصی‌هایی از جمله دو پیک در حدود 2360 cm^{-1} و 2342 cm^{-1} وجود دارد که در هر سه طیف مشاهده می‌شود و می‌توان آن‌ها را به پیوند CO_2 نسبت داد (۱۷ و ۱۸).

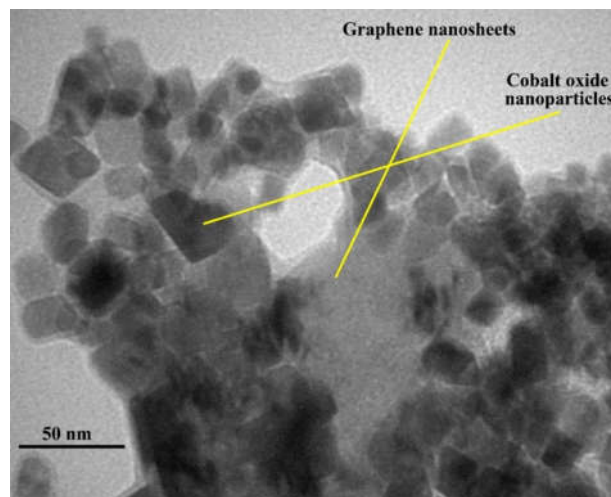
الکتريکی نانوکامپوزيت نهايي را نيز بهبود مي بخشد. اثرات هم افزايي دو ماده الکترو د شيميائي متفاوت (شبه خازني و غير شبه خازني) با ايجاد کامپوزيت آن ها امکان پذير است زيرا کامپوزيت ترکيب فزيکی دو يا چند گونه مختلف است بنا بر اين ويژگي - هاي تمام مواد تشکيل دهنده خود را حفظ مي کند (۳ و ۱۹).

۳-۲- بررسی رفتار الکتروشيميائي

نتايج تست CV براي نانوذرات اکسيد کبالت خالص در شکل (۵) قابل مشاهده است. اين اندازه گيري ها براي تجزيه و تحليل ماهيت نمونه هاي مختلف انجام شد که بر ظرفيت تأثير خواهند داشت. منحنی های CV در سرعت های روبش مختلف از ۵ تا 100 mVs^{-1} در محدوده پتانسيل ۰ تا 0.5 V نشان داده شده اند (شکل ۵-الف). همچنين در شکل (۵-ب) منحنی CV مربوط به اکسيد کبالت در همان محدوده پتانسيل و سرعت روبش 10 mVs^{-1} مشخص است.

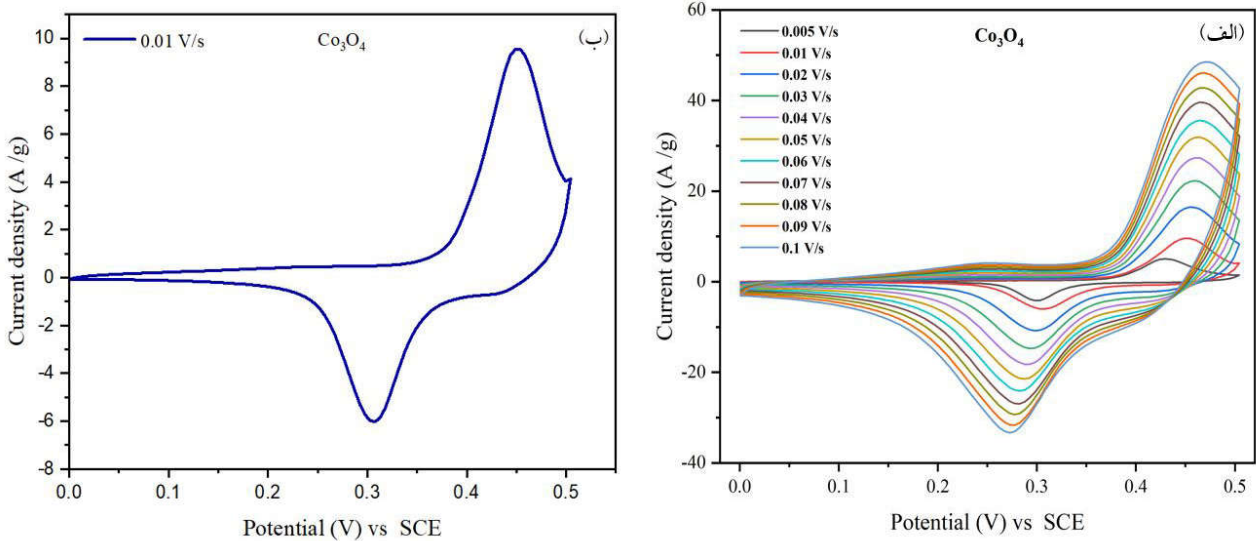
همان طور که در نمودارها می توان مشاهده کرد، با افزايش نرخ روبش، اندازه سطح داخل منحنی به طور منظم افزايش می يابد. در منحنی CV نمونه ها، به خصوص در سرعت روبش پايين تر، پیک های ردوکس در نمودار ديده می شوند. در نرخ روبش پايين تر، یون های الکتروليت زمان کافي براي برهم کنش الکترو د-الکتروليت پيدا می کنند، از اين رو آن ها به عمق بيش تری از مواد الکترو د فعال نفوذ می کنند و احتمال واکنش ردوکس را افزايش می دهند. همچنين منحنی ها متقارن هستند که نشان دهنده برگشت پذيري الکتروشيميائي آن ها است.

در شکل (۵-ب) برآمدگی های ردوکس اول و دوم را می توان با تبديل های $\text{CoOOH} \leftrightarrow \text{CoO}_2$ و $\text{Co}_3\text{O}_4 \leftrightarrow \text{CoOOH}$ در طی واکنش های ردوکس برگشت پذير مرتبط کرد که نشان دهنده یک مکانيسم شبه خازني براي ذخيره بار است. واکنش ردوکس قابل برگشت فارادی در سطح مشترک الکترو د-الکتروليت را می توان به صورت واکنش های (۲) و (۳) نشان داد (۳ و ۲۰):



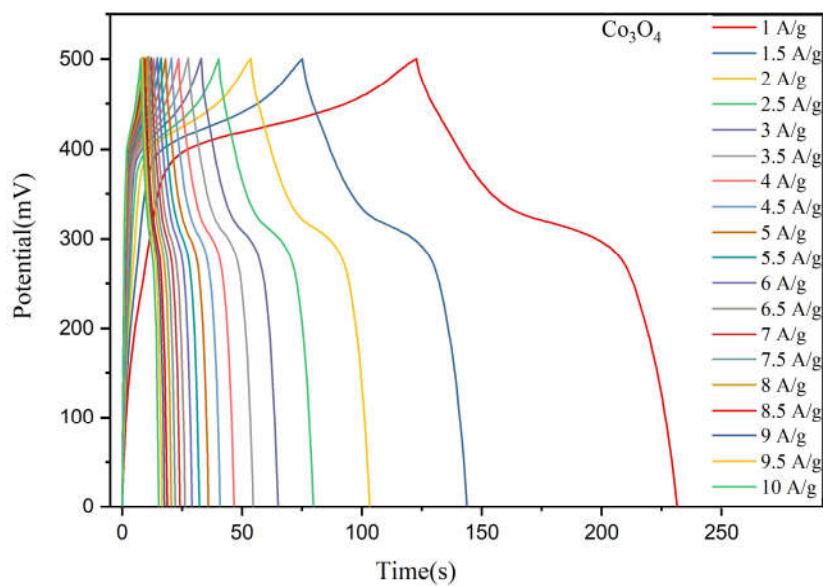
شکل ۴- تصوير TEM نمونه $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RGO}$.

مورفولوژی نانوکامپوزيت $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RGO}$ به وسيله میکروسکوپ الکتروني عبوري (TEM) در شکل (۴) قابل مشاهده است. در تصوير کاملاً نانوذرات اکسيد کبالت مشخص بوده و حضور اين نانوذرات بر روی صفحات گرافن قابل مشاهده است. اين تصوير شکل و اندازه ذرات اکسيد کبالت را نشان داده و وجود نانوصفات RGO در نمونه نانوکامپوزيتي را تأييد می کند. سنتز نانوساختار Co_3O_4 با اندازه ذرات کوچک تر و سطح ویژه بزرگ تر می تواند سطح غير قابل در دسترس در الکترو د را کاهش داده و مسير انتشار جريان الکتريکی را کوتاه تر کند، که در نتيجه باعث افزايش ظرفيت ویژه می گردد. اما کوچک شدن بيش از حد نانوذرات می تواند آگلومره شدن آن ها را در پی داشته باشد که منجر به ايجاد مواد حجيم با سطح محدود و محدوديت در انتشار می شود. مطابق مطالعات انجام شده به نظر می رسد تشکيل نانوکامپوزيت Co_3O_4 با صفحات RGO می تواند رويکردی مؤثر براي جلوگيري از تجمع نانوذرات باشد. ساختار لايه ای دوبعدی ورقه های RGO سطح تماس آن را با نانوذرات Co_3O_4 افزايش می دهد و تجمع آن ها را کمتر می کند. همچنين رفتار الکتريکی نانوذرات Co_3O_4 را می توان با تشکيل نانوکامپوزيت آن ها با مواد بسيار رسانا مانند گرافن افزايش داد. تماس سطحی خوب بين نانوذرات و نانوصفات RGO نه تنها براي افزايش ناحيه سطحی مفيد به نظر می رسد، بلکه رسانايی



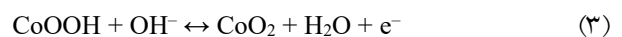
شکل ۵- (الف) نمودار CV نمونه اکسید کبالت خالص در سرعت‌های مختلف روبش؛

(ب) نمودار CV نمونه اکسید کبالت خالص در سرعت روبش ۱۰ mV s⁻¹.

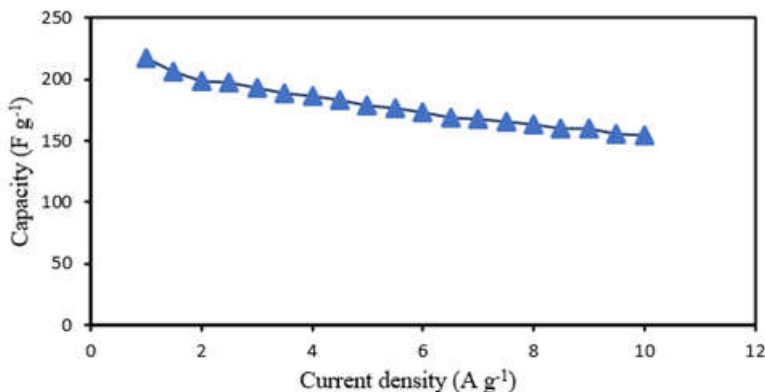


شکل ۶- منحنی‌های شارژ-دشارژ (GCD) نمونه اکسید کبالت خالص در چگالی جریان‌های مختلف.

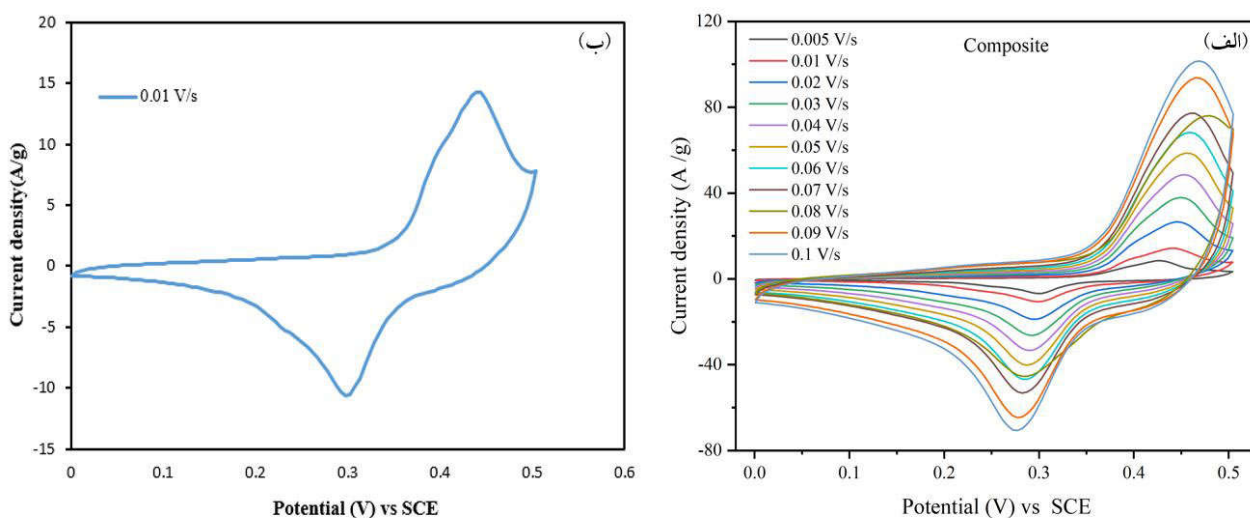
که شباهت خوبی با پیک‌های ردوکس مشاهده شده در منحنی-های CV خود دارند. مشخص است که با افزایش چگالی جریان در محدوده پتانسیل ذکر شده، زمان دشارژ و همچنین ظرفیت ویژه کمتر می‌شود. تغییرات میزان ظرفیت ابرخازن با افزایش چگالی جریان در شکل (۷) دیده می‌شود. بیش‌ترین ظرفیت ویژه برای اکسید کبالت در چگالی جریان ۱ A/g،



منحنی GCD نمونه نانوذرات اکسید کبالت به‌دست‌آمده در چگالی‌های جریان مختلف ۱ تا ۱۰ A/g، در محدوده پتانسیل ۰ تا ۰/۵ V در شکل (۶) نشان داده شده است. همان‌طور که قابل مشاهده است، منحنی‌های GCD به‌دست‌آمده از نمونه اکسید کبالت غیر خطی هستند و یک جفت برآمدگی را نشان می‌دهند



شکل ۷- نمودار تغییرات ظرفیت بر حسب چگالی جریان نمونه اکسید کبالت.



شکل ۸- (الف) نمودار CV برای نمونه نانوکامپوزیت اکسید کبالت- گرافن در سرعت‌های روبش مختلف؛

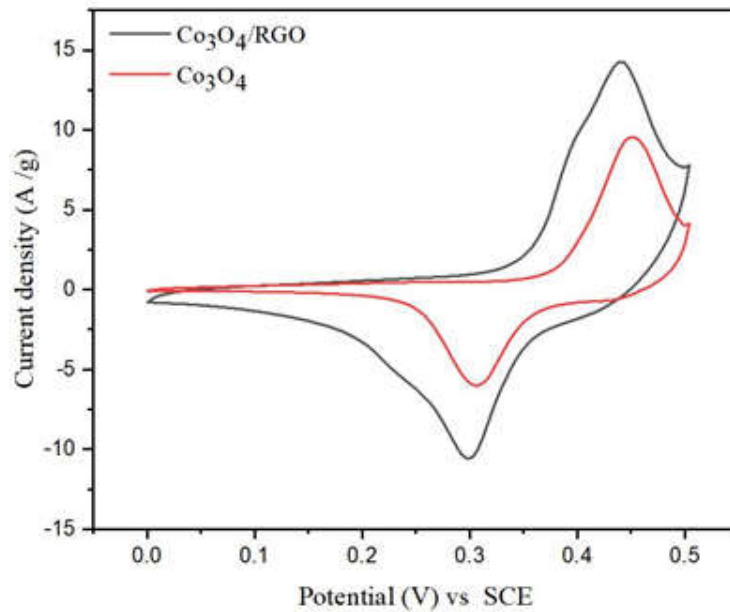
(ب) نمودار CV در سرعت روبش 10 mV s^{-1} .

نمودارها دیده می‌شود، مشابه منحنی اکسید کبالت، منحنی‌های CV پیک‌های ردوکس را به‌خصوص در سرعت‌های روبش پایین‌تر، هم در قسمت اکسیداسیون و هم در قسمت احیا نشان می‌دهد که بیانگر حضور عملکرد شبه خازنی علاوه بر EDLC است. همچنین مشابه قبل، نمودار برگشت‌پذیری مناسبی از خود نشان می‌دهد و با افزایش سرعت روبش در ولتاژتری چرخه‌ای، سطح داخل منحنی افزایش پیدا می‌کند.

شکل (۹) نمودار CV برای نمونه‌های اکسید کبالت خالص و نانوکامپوزیت را در سرعت روبش 10 mV s^{-1} مقایسه کرده است. مطابق نمودار ترسیم شده کاملاً قابل مشاهده است که

عدد $217/6 \text{ F/g}$ به‌دست آمد و این ظرفیت تا مقدار حدود 154 F/g در چگالی 10 A/g کاهش یافت که معادل $70/6$ درصد نگهداشت ظرفیت برای این الکتروود است.

به‌منظور بررسی رفتار الکتروشیمیایی نمونه نانوکامپوزیتی اکسید کبالت- گرافن آزمون CV مورد بررسی قرار گرفت. شکل (۸-الف) نتایج به‌دست آمده از این تست را در سرعت‌های روبش مختلف از 5 تا 100 mVs^{-1} در محدوده پتانسیل $0/5 \text{ V}$ نشان می‌دهد. همچنین شکل (۸-ب) برای بررسی دقیق‌تر، منحنی CV این نمونه را در همان محدوده پتانسیل و سرعت روبش 10 mVs^{-1} ترسیم می‌کند. همان‌طور که در



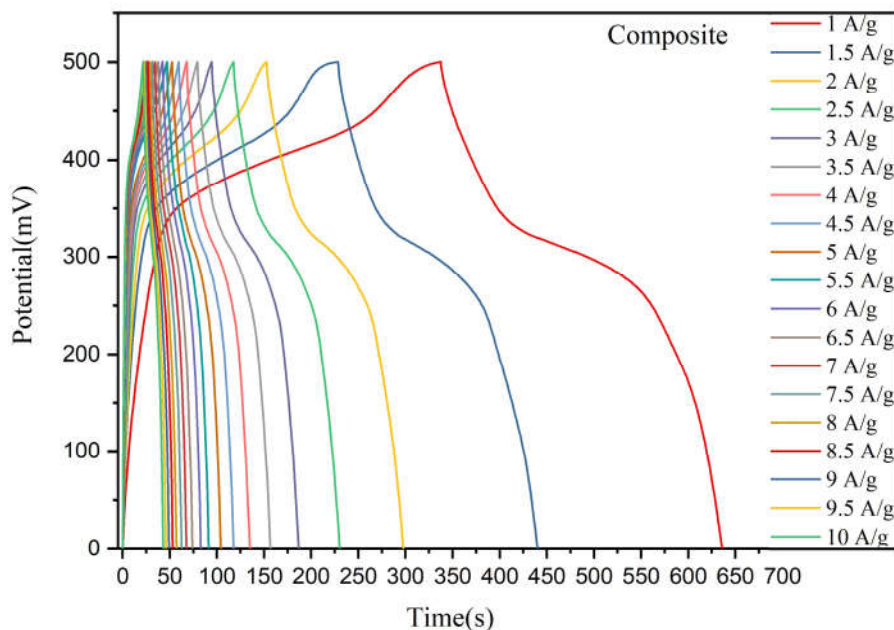
شکل ۹- نمودار مقایسه نتایج CV نمونه اکسید کبالت و نمونه هیبریدی در سرعت روبش 10 mV s^{-1} .

و ظرفیت ویژه کمتر می‌شود. به منظور مقایسه دقیق‌تر در شکل (۱۱) نمودار تغییرات ظرفیت ویژه بر اساس چگالی جریان آورده شده است. ظرفیت ویژه نمونه کامپوزیتی از حدود 426 F/g در 10 A/g 597 در چگالی جریان 1 A/g به حدود 426 F/g در 10 A/g کاهش یافت. این امر نشان می‌دهد که نمونه کامپوزیتی $71/3$ درصد نگهداشت ظرفیت نشان می‌دهد که در این پارامتر نیز وضعیت نسبت به اکسید خالص بهبود یافته است.

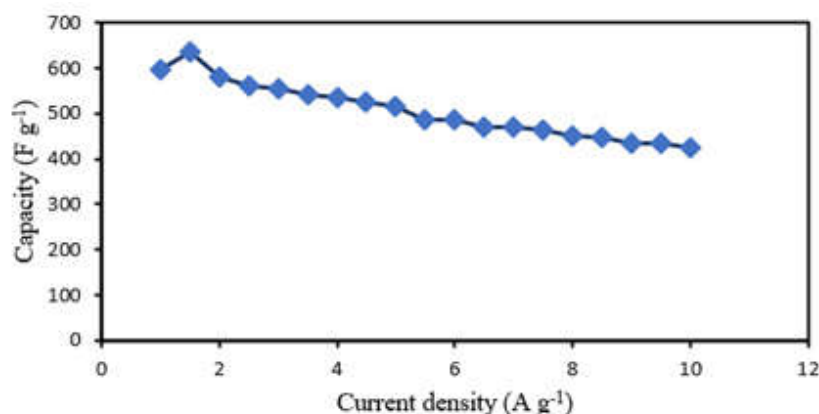
همانند نمونه اکسید کبالت، پیک‌های ردوکس در منحنی‌ها قابل مشاهده است که نشان می‌دهد علاوه بر مکانیزم خازن دو لایه الکترونیکی، رفتار شبه خازنی در نمودارها دیده می‌شود که در نتیجه نشان می‌دهد نانوکامپوزیت سنتز شده سبب افزایش ظرفیت شده است. رفتار شبه خازنی ناشی از واکنش‌های ردوکس فارادیک برگشت‌پذیر بین یون‌های الکترولیت (OH^-) و مکان‌های الکتروفعال نانوذرات Co_3O_4 می‌باشد. در چگالی جریان اعمال شده کمتر (مانند چگالی جریان 1 Ag^{-1})، نمودارهای مثلثی شکل در امتداد محور زمان کشیده می‌شوند و متقارن‌تر به نظر می‌رسند. زیرا در چگالی جریان کمتر، یون‌های الکترولیت زمان کافی برای شرکت در واکنش‌های فارادی را دارند.

سطح داخل منحنی با افزودن گرافن اکسید احیا شده افزایش یافته است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت، استفاده از روش هیبرید کردن نمونه نانوذرات اکسید کبالت، تأثیر مناسبی داشته و سبب رسیدن به حالت ایده‌آل‌تری از ابرخازن می‌شود و می‌تواند ظرفیت ویژه بالاتری را ارائه دهد، زیرا ظرفیت ویژه متناسب با سطح داخلی منحنی CV می‌باشد. در این حالت ترکیبی از خازن دو لایه الکترونیکی و شبه خازن خواهیم داشت. سطح افزایش یافته به دلیل افزایش نرخ واکنش الکتروشیمیایی است که منجر به تعداد بیش‌تر چرخه اکسیداسیون-احیا در همان مدت زمان می‌شود. این امر باعث می‌شود که مساحت زیر نمودار به دلیل عبور بیش‌تر بار در هر چرخه، افزایش یابد. با این حال، افزایش مساحت سطح داخل نمودار صرفاً نشان‌گر بهبود عملکرد سیستم الکتروشیمیایی نیست، زیرا عوامل دیگری نیز بر شکل و اندازه نمودار ولتامتری مؤثرند.

نتایج تست شارژ-دشارژ برای نمونه نانوکامپوزیت $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{RGO}$ در چگالی جریان‌های مختلف (1 تا 10 A/g) و پنجره پتانسیل 0 تا 0.5 V در شکل (۱۰) قابل مشاهده است. به‌طور کلی می‌توان دریافت که مشابه نمونه اکسید کبالت خالص، با افزایش چگالی جریان در محدوده پتانسیل مذکور، زمان دشارژ



شکل ۱۰- نتایج حاصل از تست GCD نمونه هیبریدی.



شکل ۱۱- تغییرات ظرفیت ویژه بر حسب چگالی جریان برای نمونه نانوکامپوزیت اکسید کبالت- گرافن.

عملکرد فوق العاده الکتروود نانوکامپوزیتی به اثرات هم افزایی کامپوزیت، اندازه کوچک و فعالیت ردوکس خوب ذرات نانوذرات اکسید کبالت همراه با هدایت الکترونیکی بالای صفحات RGO نسبت داده می شود (۲۱). در واقع، نانوصفحات RGO نانوذرات Co_3O_4 را می پوشانند، تجمع آن ها را از بین می برند، سطح ویژه و رسانایی نانوکامپوزیت را افزایش می دهند که مسیر انتشار یون را کوتاه تر می کند و در به حداکثر رساندن درصد نگهداری خازن سرعت می بخشد. همچنین ظرفیت های ذکر شده، نتایج به دست آمده از آزمون CV را تأیید می کند.

نتایج به دست آمده از نمونه هیبریدی به طور واضحی افزایش عملکرد الکتروشیمیایی نمونه سنتز شده را نسبت به نمونه نانوذرات اکسید کبالت نشان می دهد. زمان دشارژ مشخصاً افزایش یافته است که با ظرفیت ویژه رابطه مستقیم دارد؛ از این رو نشان دهنده افزایش ظرفیت در نمونه کامپوزیتی می باشد. مطابق این نتایج می توان مشاهده کرد در چگالی جریان A/g مقدار ظرفیت در نمونه اکسید خالص از $206/1 \text{ F/g}$ به $634/8 \text{ F/g}$ در نمونه نانوکامپوزیت افزایش یافته است که افزایش بیش از سه برابری ظرفیت ویژه را نشان می دهد.

جدول ۱- مقایسه مطالعات پیشین و بررسی حاضر

مرجع	روش سنتز	ظرفیت ویژه نمونه بهینه (F g ⁻¹)	چگالی جریان (A g ⁻¹) یا نرخ روبش (mV s ⁻¹)	نسبت [RGO]:[Co ₃ O ₄]	مواد فعال الکتروود
[۱۳]	هیدروترمال	۱۰۶	۰/۵A g ⁻¹	۱:۱	GO/Co ₃ O ₄
[۱۵]	رسوب دهی	۱۱۵	۲mV s ⁻¹	۱:۲	RGO/Co ₃ O ₄
[۲۵]	هیدروترمال	۲۷۸	۰/۲A g ⁻¹	-	Co ₃ O ₄ nanocubes/ RGO
[۱۶]	هیدروترمال	۳۳۵	۵A g ⁻¹	-	nitrogen doping graphene based Co ₃ O ₄ nanocomposite
[۲۶]	هیدروترمال	۴۳۰	۱ A g ⁻¹	-	Co ₃ O ₄ @graphene nanocomposite
[۱۱]	هیدروترمال	۴۴۳	۵ A g ⁻¹	۱:۹	Graphene/Co ₃ O ₄ nanocomposites
[۱۲]	هیدروترمال	۴۸۷	۵mV s ⁻¹	-	Co ₃ O ₄ /RGO
پژوهش حاضر	هیدروترمال	۶۳۵	۱/۵ A g ⁻¹	۱:۵	Co ₃ O ₄ /RGO nanocomposite

نمونه اکسید کبالت خالص، ۳ برابر افزایش ظرفیت ابرخازن نشان داد. در چگالی جریان ۱/۵ A/g، مقدار ظرفیت برای نمونه نانوکامپوزیت ۶۳۵ F/g به دست آمد که مقدار بسیار مطلوبی نسبت به سایر پژوهش‌های می‌باشد. این نمونه توانست حدود ۷۱/۳ درصد از ظرفیت خود را با افزایش چگالی جریان از ۱ به ۱۰ A/g حفظ نماید. در نتیجه ماده سنتز شده خواص الکتروشیمیایی مناسبی از خود نشان داده و برای کاربرد در ابرخازنی بسیار مناسب است.

تشکر و سپاسگزاری

این تحقیق حمایت خاصی از مؤسسات عمومی، صنعتی و غیرانتفاعی دریافت نکرده است.

تضاد منافع

نویسندگان مقاله اذعان دارند هیچ نوع تضاد منافی با شخص، شرکت یا سازمانی برای این پژوهش ندارند.

به‌طور کلی در کاربردهای ابرخازن نقش RGO در نانوکامپوزیت Co₃O₄/RGO مؤثر بوده است، زیرا می‌تواند رسانایی زمینه را افزایش دهد. بنابراین نرخ انتقال بار افزایش می‌یابد. در نتیجه سبب بهبود خواص الکتروشیمیایی آن خواهد شد (۳).

جدول (۱) مقایسه‌ای بین عملکرد الکترودهای ابرخازنی تهیه شده در پژوهش حاضر و سایر تحقیقات پیشین مبتنی بر نانوذرات اکسید کبالت را نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد، بر اساس آخرین یافته‌ها، پژوهش حاضر به عملکرد عالی الکتروشیمیایی و ظرفیت بسیار مناسبی در مقایسه با سایر پژوهش‌های مشابه دست یافته است.

۴- نتیجه گیری

در این پژوهش نانوکامپوزیت Co₃O₄/RGO با استفاده از روش هیدروترمال یک-مرحله‌ای سنتز شد و خواص الکتروشیمیایی آن مورد بررسی قرار گرفت. مطابق نتایج به دست آمده نمونه نانوکامپوزیت Co₃O₄ حاوی ۲۰ درصد وزنی گرافن نسبت به

واژه‌نامه

1. electric double layer capacitor (EDLC)
2. redox
3. reduced graphene oxide (RGO)
4. cyclic voltammetry (CV)
5. X-ray powder diffraction (XRD)
6. Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR)
7. energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX)
8. field emission scanning electron microscopy (FESEM)
9. transmission electron microscopy (TEM)
10. galvanostatic charge discharge (GCD)

مراجع

1. Şahin ME, Blaabjerg F, Sangwongwanich A. A Comprehensive review on supercapacitor applications and developments. *Energies*. 2022; 15: 674. <https://doi.org/10.3390/en15030674>
2. Arvas MB, Gürsu H, Gencten M, Sahin Y. Preparation of different heteroatom doped graphene oxide based electrodes by electrochemical method and their supercapacitor applications. *J Energy Storage*. 2021; 35:102328. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.102328>
3. Aadil M, Warsi MF, Agboola PO, Aly Aboud MF, Shakir I. Direct decoration of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{r-GO}$ nanocomposite on nickel foam for electrochemical energy storage applications. *Ceram Int*. 2021; 47:9008–9016. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.12.023>
4. Hu X, Wei L, Chen R, Wu Q, Li J. Reviews and perspectives of Co_3O_4 -based nanomaterials for supercapacitor application. *ChemistrySelect*. 2020; 5:5268–5288. <https://doi.org/10.1002/slct.201904485>
5. Kumar R, Kim HJ, Park S, Srivastava A, Oh IK. Graphene-wrapped and cobalt oxide-intercalated hybrid for extremely durable super-capacitor with ultrahigh energy and power densities. *Carbon*. 2014; 79:192–202. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.07.059>
6. Gopalakrishnan A, Badhulika S. Effect of self-doped heteroatoms on the performance of biomass-derived carbon for supercapacitor applications. *J Power Sources*. 2020; 480:228830. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228830>
7. González A, Goikolea E, Barrena JA, Mysyk R. Review on supercapacitors: technologies and materials. *Renew Sustain Energy Rev*. 2016; 58:1189–1206. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.249>
8. Wang G, Zhang L, Zhang J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors. *Chem Soc Rev*. 2012; 41:797–828. <https://doi.org/10.1039/C1CS15060J>
9. Lee SJ, Theerthagiri J, Nithyadharseni P, Arunachalam P, Balaji D, Madan Kumar A, et al. Heteroatom-doped graphene-based materials for sustainable energy applications: A review. *Renew Sustain Energy Rev*. 2021; 143:110849. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.110849>
10. Mei J, Liao T, Ayoko GA, Bell J, Sun Z. Cobalt oxide-based nanoarchitectures for electrochemical energy applications. *Prog Mater Sci*. 2019; 103:596–677. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.03.001>
11. Huang S, Jin Y, Jia M. Preparation of graphene/ Co_3O_4 composites by hydrothermal method and their electrochemical properties. *Electrochim Acta*. 2013; 95:139–145. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.01.045>
12. Sengottaiyan C, Jayavel R, Bairi P, Shrestha RG, Ariga K, Shrestha LK. Cobalt oxide/reduced graphene oxide composite with enhanced electrochemical supercapacitance performance. *Bull Chem Soc Jpn*. 2017; 90:955–962. <https://doi.org/10.1246/bcsj.20170092>
13. Muthu MS, Ajith P, Agnes J, Selvakumar MS, Presheth M, Anand DP. Hydrothermal synthesis and characterisation of nano graphene oxide/cobalt oxide ($\text{GO}/\text{Co}_3\text{O}_4$) nanocomposite suitable for supercapacitor applications. *J Mater Sci Mater Electron*. 2023; 34:1766. <https://doi.org/10.1007/s10854-023-11085-3>
14. Aadil M, Warsi MF, Agboola PO, Aly Aboud MF, Shakir I. Direct decoration of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{r-GO}$ nanocomposite on nickel foam for electrochemical energy storage applications. *Ceram Int*. 2021; 47:9008–9016. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.12.023>
15. Ates M, Yoruk O, Bayrak Y. Binary nanocomposites of reduced graphene oxide and cobalt (II, III) oxide for supercapacitor devices. *Mater Technol*. 2022; 37: 1168–1182. <https://doi.org/10.1080/10667857.2021.1926810>
16. Zhang S, Gao H, Huang M, Zhou J. One-step hydrothermal synthesis of nitrogen doping graphene based cobalt oxide and its supercapacitive properties. *J Alloys Compds*. 2017; 705:801–805. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.02.169>
17. Vinodhkumar G, Ramya R, Potheher IV, Vimalan M, Peter AC. Synthesis of reduced graphene oxide/ Co_3O_4 nanocomposite electrode material for sensor application. *Res Chem Intermed*. 2019; 45:3033–3051. <https://doi.org/10.1007/s11164-019-03777-5>
18. Sudesh, Kumar N, Das S, Bernhard C, Varma GD. Effect of graphene oxide doping on superconducting properties of bulk MgB_2 . *Supercond Sci Technol*.

- 2013; 26:095008. <https://doi.org/10.1088/0953-2048/26/9/095008>
19. Vilian ATE, Dinesh B, Rethinasabapathy M, Hwang SK, Jin CS, Huh YS, et al. Hexagonal Co_3O_4 anchored reduced graphene oxide sheets for high-performance supercapacitors and non-enzymatic glucose sensing. *J Mater Chem A*. 2018; 6:14367–14379. <https://doi.org/10.1039/C8TA04941F>
20. He C, Liang Y, Gao P, Cheng L, Shi D, Xie X, et al. Bioinspired $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{graphene}$ layered composite films as self-supported electrodes for supercapacitors. *Compos B Eng*. 2017; 121:68–74. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2017.03.025>
21. Yao Y, Yang Z, Sun H, Wang S. Hydrothermal synthesis of Co_3O_4 -graphene for heterogeneous activation of peroxymonosulfate for decomposition of phenol. *Ind Eng Chem Res*. 2012; 51:14958–14965. <https://doi.org/10.1021/ie301642g>
22. Wang B, Wang Y, Park J, Ahn H, Wang G. In situ synthesis of $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{graphene}$ nanocomposite material for lithium-ion batteries and supercapacitors with high capacity and supercapacitance. *J Alloys Compds*. 2011; 509:7778–7783. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.04.152>
23. Wang X, Liu S, Wang H, Tu F, Fang D, Li Y. Facile and green synthesis of Co_3O_4 nanoplates/graphene nanosheets composite for supercapacitor. *J Solid State Electrochem*. 2012; 16:3593–3602. <https://doi.org/10.1007/s10008-012-1744-1>
24. Xiang C, Li M, Zhi M, Manivannan A, Wu N. A reduced graphene oxide/ Co_3O_4 composite for supercapacitor electrode. *J Power Sources*. 2013; 226:65–70. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.10.064>
25. Numan A, Duraisamy N, Saiha Omar F, Mahipal YK, Ramesh K, Ramesh S. Enhanced electrochemical performance of cobalt oxide nanocube intercalated reduced graphene oxide for supercapacitor application. *RSC Adv*. 2016; 6: 34894–34902. <https://doi.org/10.1039/C6RA00160B>
26. He G, Li J, Chen H, Shi J, Sun X, Chen S, et al. Hydrothermal preparation of $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{graphene}$ nanocomposite for supercapacitor with enhanced capacitive performance. *Mater Lett*. 2012; 82:61–63. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.05.048>