

에어로졸 분무열분해법을 이용한 코발트페라이트-그래핀 복합체 분말 제조 및 슈퍼커패시터 응용

이충민^{1,2)} · 장한권^{1,2)} · 장희동^{1,2)}*

¹⁾한국지질자원연구원 자원활용연구센터

²⁾과학기술연합대학원대학교 나노재료공학전공

(2017년 3월 10일 투고, 2017년 3월 16일 수정, 2017년 3월 22일 게재확정)

Preparation of CoFe₂O₄-Graphene Composites using Aerosol Spray Pyrolysis for Supercapacitors Application

Chongmin Lee^{1,2)} · Hankwon Chang^{1,2)} · Hee Dong Jang^{1,2)}*

¹⁾*Resources Utilization Research Center, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources*

²⁾*Department of Nanomaterials Science and Engineering, University of Science and Technology*

(Received 10 March 2017; Revised 16 March 2017; Accepted 22 March 2017)

Abstract

Cobalt-iron oxides have emerged as alternative electrode materials for supercapacitors because they have advantages of low cost, natural abundance, and environmental friendliness. Graphene loaded with cobalt ferrite (CoFe₂O₄) nanoparticles can exhibit enhanced specific capacitance. In this study, we present three-dimensional (3D) crumpled graphene (CGR) decorated with CoFe₂O₄ nanoparticles. The CoFe₂O₄-graphene composites were synthesized from a colloidal mixture of GO, iron (III) chloride hexahydrate (FeCl₃ · 6H₂O) and cobalt chloride hexahydrate (CoCl₂ · 6H₂O) respectively, via one step aerosol spray pyrolysis. Size of CoFe₂O₄ nanoparticles was ranged from 5 nm to 10 nm when loaded onto 500 nm CGR. The electrochemical performance of the CoFe₂O₄-graphene composites was examined. The CoFe₂O₄-graphene composite electrode showed the specific capacitance of 253 F g⁻¹.

Keywords: aerosol spray pyrolysis, CoFe₂O₄, nanoparticles, graphene, supercapacitor

* Corresponding author.

Tel : +82-42-868-3612; Fax: +82-42-86-3415

E-mail : hdjang@kigam.re.kr

1. 서론

신재생에너지 산업이 발달함에 따라 차세대 에너지 저장장치의 개발이 중요한 과제로 주목 받고 있다. 현재 활발하게 연구가 진행 중인 에너지 저장장치 중 슈퍼커패시터(supercapacitors)는 전극과 전해질 계면에서의 이온흡착이나 전기화학적 반응에 의해 에너지를 저장하는 장치로서 기존 배터리에 비해서 높은 출력밀도, 빠른 충전 및 긴 수명특성으로 인해 중요한 에너지 저장 장치로 주목 받고 있다(Zhang et al., 2009). 슈퍼커패시터의 성능은 주로 전극 재료의 성질에 의해 결정된다(Chen et al., 2014). 지금까지 탄소 재료, 전이 금속 산화물 및 전도성 고분자 세 종류의 전극 재료가 주로 연구되고 있다(Xia et al., 2008).

그 중에서도 전이 금속 산화물은 잠재적으로 높은 비정전용량 및 높은 에너지 밀도 때문에 의사커패시터(pseudocapacitors)의 전극재료로 널리 연구되고 있으며, 특히 코발트산화물(Co_3O_4)은 높은 이론용량(1100 F/g), 친환경성 및 낮은 단가로 인하여 차세대 의사커패시터용 전극 소재로 각광받고 있다(Zhi et al., 2013). 하지만 단일 금속산화물 기반의 전극 물질들은 낮은 전기전도도로 인하여 출력 및 수명특성이 낮은 단점이 있다(Kumbhar et al., 2012). 최근 혼합 전이 금속 산화물(mixed transition metal oxides, MTMOs)을 합성하여 단일 전이 금속 산화물의 전기전도도와 비정전용량을 향상시킨 연구가 보고되고 있으며, 슈퍼커패시터 전극 소재로 사용하기 위해 연구된 다양한 MTMOs 중에서도 철-코발트 이원 금속 산화물이 주목을 받고 있다(Wu et al., 2013). 또한, 철-코발트 산화물의 전기 화학적 이점을 더 향상시키기 위해 다른 탄소 물질과 복합화에 대한 연구가 수행되고 있다(Sahoo et al., 2016). 이전 연구에서, Xiao 등은 Li-ion 배터리에서 양극 재료로서 높은 Li-ion 저장 용량을 나타내는 코발트페라이트(CoFe_2O_4)-그래핀 나노복합체 전극소재를 보고 한 바 있으며 슈퍼커패시터 전극으로도 적용될 수 있음을 시사하였다(Xiao et al., 2014). He 등은 CoFe_2O_4 -그래핀 복합체를 합성하여 슈퍼커패시터 전극으로 도입하였으며, RGO 및 CoFe_2O_4 에 비해 비정전용량이 크게 향상되었음을 보여주었다(He et al., 2013).

금속산화물/그래핀 복합체 분말을 얻기 위해서 기상법(Soofivand et al., 2015), 수열합성법(Liang et al., 2011), 침전법(Li et al., 2010), 고상연소법(Rai et al., 2013), 기계화학적 방법(Sun et al., 2012), 졸-겔법(Liu et al., 2012), 가스응축법(Yermakov et al., 2013) 등 다양한 방법들이 시도되었다. 그 중에서 액상법이 가장 많이 사용되며, 나노 입자의 크기 제어가 가능한 방법으로 알려져 있다. 하지만 액상법은 제조 단가가 높으며, 그래핀 시트의 심각한 응집으로 인해 이온 확산 거동이 불량 해져 슈퍼커패시터 성능이 저하되는 것으로 알려져 있다. 또한 후 열처리 과정이 필요하기 때문에 금속산화물 나노입자의 응집으로 인해 입자의 크기가 커지는 문제점이 있어 아직 많은 개선이 필요한 것으로 알려져 있다. 반면에 기상법의 하나인 에어로졸 분무열분해 공정은 기존 공정에 비해 방법이 간단하면서 연속 공정이 가능하고 제조된 그래핀의 응집도가 낮고 생성된 나노입자의 크기가 유지되는 장점을 가지고 있다(Wu et al., 2012).

본 연구에서는 에어로졸 분무열분해(aerosol spray pyrolysis; ASP) 공정을 이용하여 철-코발트 산화물이 부착된 구겨진 종이공 형상의 그래핀 복합체 분말을 합성 하였다. CoFe_2O_4 -그래핀 복합체 분말 제조를 위한 공정 변수로써 분무열분해 공정의 반응 온도를 조절하였다. 반응온도에 따른 CoFe_2O_4 -그래핀 복합체의 형상 및 결정상을 FE-SEM, XRD 분석을 통하여 관찰하였으며, 슈퍼커패시터 전극 소재로 적용 가능성을 확인하기 위한 전기화학 특성을 순환전압전류법(Cyclic Voltammetry; CV), 정전압 충전/방전법(Galvanostatic Charge/Discharge; GCD), 전기화학적 임피던스 분광법(Electrochemical Impedance Spectroscopy; EIS)을 통하여 관찰하였다.

2. 실험방법

2.1 CoFe_2O_4 /그래핀 복합체 분말을 제조

그래핀 산화물(GO)는 개선된 Hummers 방법에 따라 제조한 후 증류수에 분산시켜 준비하였다(Hummers et al., 1958). CoFe_2O_4 -그래핀 복합체를 제조하기 위한 출발용액으로서 상기 GO 콜로이드 용액과 금속 전구체($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)를 혼합하여 준비하였다.

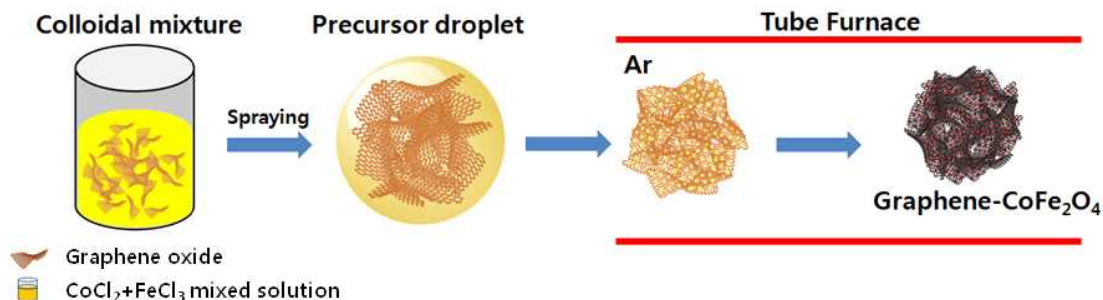


Figure 1. Schematic illustration of the formation of CoFe₂O₄-graphene composites from colloidal mixture of metal precursor and graphene oxide via aerosol spray pyrolysis.

이때 GO의 농도는 0.5 wt%로 고정하고, 금속전구체/GO의 무게비가 0.3 되도록 준비하였다. 이 콜로이드 용액을 반응기 온도 400°C, 운반 공기 유량 10 l/min의 조건하에 ASP 공정으로 CoFe₂O₄-그래핀 복합체를 제조하였다. ASP공정에 의한 CoFe₂O₄-그래핀 복합체 제조 공정의 개략도는 Figure 1에 나타내었다. CoFe₂O₄-그래핀 복합체 제조를 위한 에어로졸 분무열분해 실험 장치는 전구체를 분무시키는 초음파 액적 분무 장치, 열처리 반응기, 필터로 구성되어 있으며, 초음파 액적 분무 장치로는 1.7 MHz 진동자 6개가 부착된 산업용 가습기를 사용하였다. 액적이 분무되는 동안에 진동자에서 발생하는 열을 방지해주기 위해서 냉각수를 일정한 유량(20 mL/min)으로 흘려주며 온도를 20°C 이하로 유지하였다. 열처리 반응기는 원통형으로 지름과 길이는 각각 70 mm, 1400 mm인 석영관을 사용하였다. GO와 금속 전구체(FeCl₃ · 6H₂O, CoCl₂ · 6H₂O)가 혼합된 콜로이드 용액이 분무되어 생성된 마이크론 크기의 액적 내부에는 GO와 금속 전구체가 공존하게 된다. 이 액적들은 열처리 반응기를 지나면서 액적 내부의 용매인 물이 증발하고, 금속 전구체의 자기 조립 및 GO 시트의 구겨짐(crumpling)이 일어난다. ASP공정은 복합체를 제조할 때 한번의 연속공정으로 쉽고 빠르게 대량생산이 가능하며, CoFe₂O₄-그래핀 복합체를 제조할 때 가해지는 열에 의해서 GO의 환원반응이 이루어지므로 환원제가 필요 없다는 장점을 갖고 있다. 따라서 고온에서 GO와 금속 전구체(FeCl₃ · 6H₂O, CoCl₂ · 6H₂O)가 환원과 산화가 동시에 진행되어 그래핀과 CoFe₂O₄ 나노입자들이 생성되면서 최종적으로 CoFe₂O₄ 나노입자들이 구겨진 그래핀의 표면에 부착된 CoFe₂O₄-그래핀 복합체가 생성된다.

2.2. 슈퍼커패시터 전극제작

슈퍼커패시터의 전기화학 특성평가를 위하여 합성된 CoFe₂O₄-그래핀복합체 분말을 전극 활물질로 하고 바인더로서 Polyvinylidene difluoride(PVDF)를 사용하였으며, 복합체와 PVDF 분말을 9:1 무게비율로 혼합하고 n-methyl-2-pyrrolidone(NMP) 용매에 분산시킨 뒤 20분 동안 교반하여 슬러리를 제조하였다. 제조된 슬러리를 Doctor Blade법으로 carbon paper에 코팅하였으며, 80°C 진공오븐에서 2시간 동안 건조 후 직경 14mm의 크기로 천공하여 전극으로 사용하였다. 같은 종류의 두 전극을 맞대고 사이에 분리막(Waterman, GF/C)을 넣어 2전극인 HS FLAT CELL(HOHSEN Corp., Japan) 이용하여 슈퍼커패시터 셀을 조립하였다.

2.3. 분석

본 연구에서 제조한 CoFe₂O₄-그래핀 복합체의 형상을 관찰하기 위해 Field-Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM; Sirion, FEI)을 이용하였으며, X-ray Diffractometer (XRD; RTP 300 RC, Rigaku)를 이용하여 복합체의 결정상을 확인하였다. CoFe₂O₄-그래핀 복합체로 구성된 슈퍼커패시터 전극의 전기화학 특성평가를 위해 Potentiostat (VSP, Bio-logics)을 이용한 순환전압전류(Cyclic Voltammetry; CV), 정전압 충전/방전(Galvanostatic Charge/Discharge; GCD), 전기화학적 임피던스(Electrochemical Impedance Spectroscopy; EIS)를 측정하였다. 전기화학특성은 5 M KOH 전해질 하에서 2 전극 시스템을 이용하여 -0.2에서 0.8 V의 전위 범위를 스캔 함으로서 측정되었으며, 충전/방전 거동 측정으로부터 각 전류밀도에서의 전극 활물질에 대한 비정전용량(specific capacitance, C)는 전극의 방전 곡

정을 기반으로 하여 계산되었다. 비정전용량의 계산을 위한 식 (1)은 다음과 같다.

$$C = \frac{2 \times I \times \Delta t}{m \times \Delta V} \quad (1)$$

이 식에서, I는 전류(A), m은 CoFe₂O₄-그래핀 복합체 분말의 무게 (g), ΔV는 방전 과정 동안에서의 전위범위(V), 그리고 Δt는 방전 시간(s)을 의미한다 (Mastragostino et al., 2002).

3. 결과 및 고찰

3.1. CoFe₂O₄-그래핀 전극의 전기화학적 특성

ASP 이용하여 제조된 CoFe₂O₄-그래핀 복합체 분말의 SEM 결과를 Figure 2에 나타내었다. 제조된 복합체의 SEM 사진을 통해 형상을 관찰한 결과, Ar 반응분위기에서 제조된 CoFe₂O₄-그래핀 복합체 분말은 3차원의 구겨진(Crumpled) 입자 형상으로 나타났으며, 복합체의 평균입자 크기는 약 600 nm로 확인되었다. 또한 구겨진 종이공 형상의 그래핀 표면에 약 5~10 nm 크기의 CoFe₂O₄ 나노입자들이 부착되어 있는 것을 확인하였다. ASP 반응온도가 증가함에 따라 그래핀 표면에 성장된 CoFe₂O₄ 나노입자

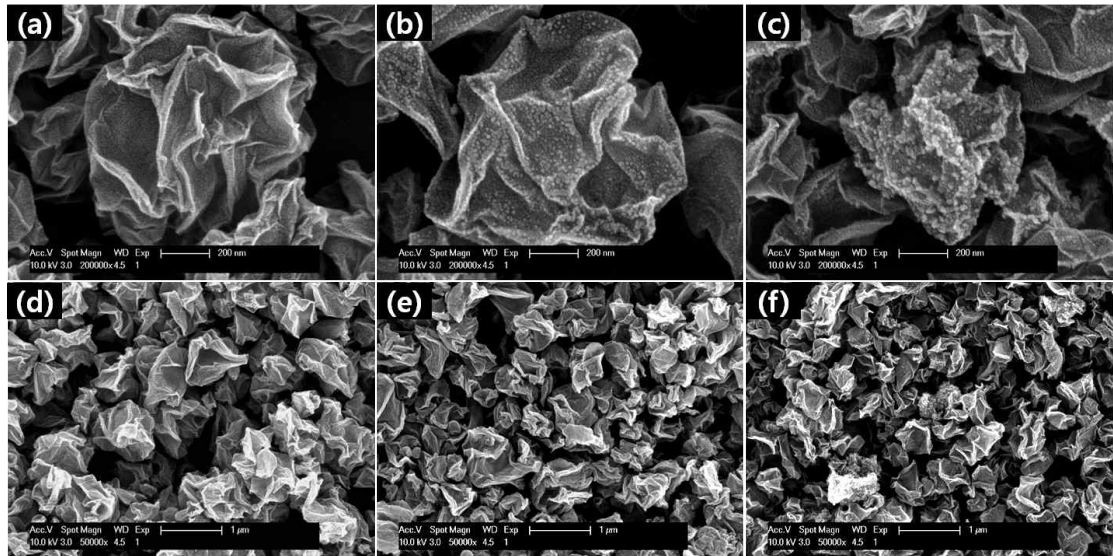


Figure 2. SEM images of the CoFe₂O₄-graphene composites prepared at different reaction temperature of 300 °C (a,d), 400 °C (b,e) and 500 °C (c,f).

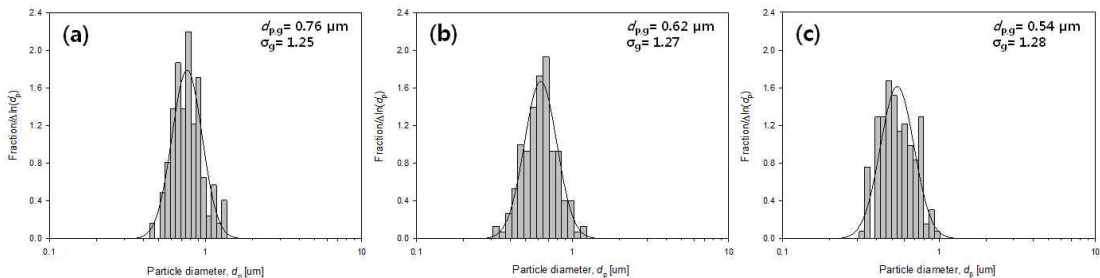


Figure 3. Size distributions of CoFe₂O₄-graphene composites at different reaction of 300 °C (a,d), 400 °C (b,e) and 500 °C (c,f).

의 크기가 증가하였다. SEM 사진으로부터 CoFe_2O_4 -그래핀 복합체의 크기분포를 계산하여 Figure 3에 나타내었다. 반응온도가 증가할수록 CoFe_2O_4 -그래핀 복합체의 평균 입자 크기가 760 nm에서 540 nm로 감소하는 것을 확인하였다. 구겨진 종이공 형상의 그래핀 입자는 모세관 압력에 의해 크기가 조절될 수 있다. 반응온도가 증가할수록 액적 내부에 존재하는 수분의 증발속도가 빨라지며 그에 따라 모세관 압력도 증가하게 된다. 따라서 반응온도가 증가할수록 CoFe_2O_4 -그래핀 복합체 입자의 크기가 작아지는 것으로 판단되었다(Wang et al., 2012).

Figure 4는 ASP공정으로 제조된 CoFe_2O_4 -그래핀 복합체의 XRD 분석결과를 보여준다. 복합체의 XRD 분석결과로부터 cobalt ferrite (CoFe_2O_4) 결정상이 나타났으며, ASP 반응온도가 증가함에 따라 cobalt ferrite 결정상에 해당하는 피크의 세기가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 또한 약 23.5° 와 42.9° 부근에서 넓게 나타난 피크는 Graphite 피크가 왼쪽으로 이동된 전형적인 그래핀 결정형에 해당하는 피크로 판단된다. ASP 반응온도가 증가함에 따라 그래핀에 해당하는 XRD 피크는 Graphite의 피크 보다 왼쪽으로 이동하는 경향성을 보여주고 있는데, 이는 cobalt ferrite 나노입자가 그래핀 표면에 도입되면서 복합체의 면 간격(interlayer spacing)의 증가로 인한 것으로 판단되었다.

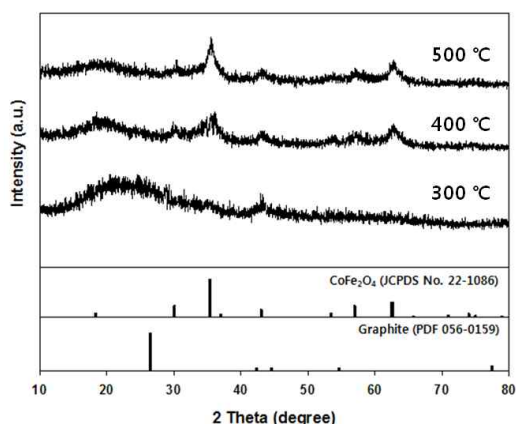


Figure 4. X-ray diffraction patterns of the CoFe_2O_4 -graphene composites prepared at different reaction temperature.

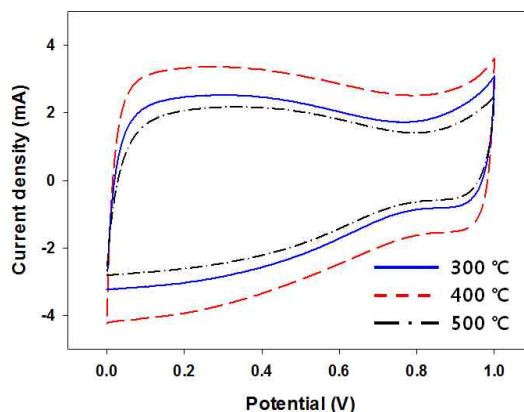


Figure 5. Cyclic Voltammetry curves of the CoFe_2O_4 -graphene composites prepared at different reaction temperature.

3.2. CoFe_2O_4 -그래핀 전극의 전기화학적 특성

전극 활물질인 CoFe_2O_4 -그래핀 복합체와 전해질의 계면에서의 반응 및 전기화학적 특성을 알아보기 위해, 300, 400, 500 $^\circ\text{C}$ 반응온도에서 각각 제조된 CoFe_2O_4 -그래핀 복합체 분말을 이용하여 전극을 제작하고 5M KOH 전해액에 함침 후 2전극을 이용한 순환전압전류(Cyclic voltammogram; CV) 시험 결과를 Figure 5에 나타내었다. 이때 전위주사속도(Scan rate)는 10 mV/s, 전압범위는 0 - 1 V에서 측정하였다. CoFe_2O_4 -그래핀 복합체 분말을 도입한 전극은 0.4 V 부근에서 넓은 폭의 피크가 약하게 나타났으며, 이는 그래핀 표면에 부착된 CoFe_2O_4 나노입자의 산화-환원 반응에 의해 나타난 것으로 판단하였다. CV 시험 결과로부터 CoFe_2O_4 -그래핀 복합체 전극은 의사커패시터의 전기화학적 거동을 보이는 것으로 판단되었다.

Figure 6 (a)는 -0.2에서 0.8 V의 전위 범위에서 5 M KOH 전해질에서 측정된 CoFe_2O_4 -그래핀 복합체 전극의 충방전 거동 측정(galvanostatic charge/discharge; GCD) 그래프이다. 전류밀도를 증가 시킴에 따라 측정된 CoFe_2O_4 -그래핀 복합체 전극의 GCD를 비교해보면 각 반응온도에서 제조된 복합체 전극은 대칭적인 삼각형에 가까운 형태를 보여주었다. 또한 각 전류밀도에 대한 GCD로부터 300, 400, 500 $^\circ\text{C}$ 반응온도에서 제조한 CoFe_2O_4 -그래핀 복합체 전극의 비정전용량을 식 (1)을 이용하여 계산하였으며 Figure 6 (b)에 나타내었다. 전류밀도 0.1 A/g에서 CoFe_2O_4 -

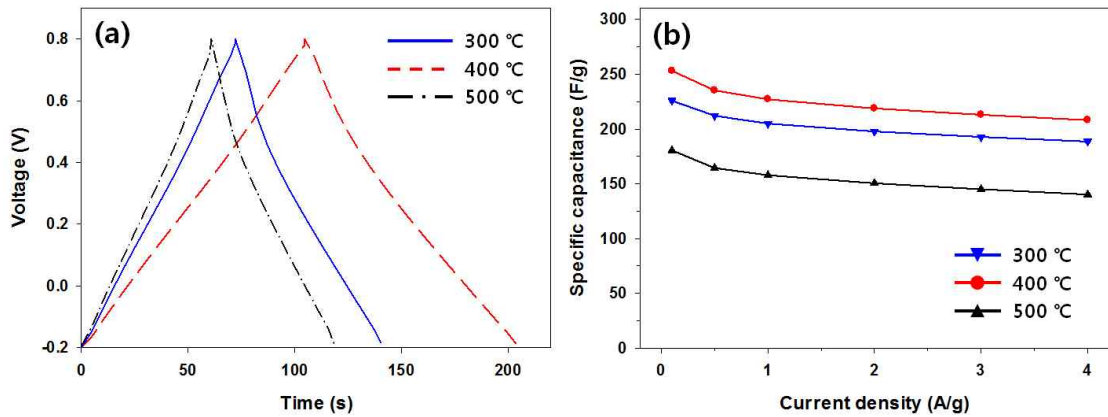


Figure 6. Galvanostatic charge/discharge curves of the CoFe_2O_4 -graphene composites prepared at different reaction temperature.

그래핀 복합체의 비정전용량은 반응온도 400 °C에서 253 F/g으로 가장 높은 특성을 나타냈다. 반응온도 500 °C에서는 181 F/g으로 가장 낮은 비정전용량을 보이는데 이는 반응온도가 증가함에 따라 그래핀 표면에 성장된 CoFe_2O_4 나노입자의 크기가 커지면서 CoFe_2O_4 -그래핀 복합체의 비표면적과 전기전도도를 감소시켜 나타난 결과라고 판단된다. 또한 반응온도 300 °C에서 제조된 CoFe_2O_4 -그래핀 복합체는 다른 조건과 비교했을 때 CoFe_2O_4 나노입자의 크기가 가장 작음에도 불구하고 비정전용량이 400 °C 반응온도 조건에서 보다 낮게 나타났다. 그 이유는 ASP 공정에서 300 °C 반응조건이 그래핀산화물을 환원시키는데 부족하여 그래핀 표면에 남은 수산기와 같은 기능기로 인해 CoFe_2O_4 -그래핀 복합체의 전기전도도를 감소시키기 때문이라고 판단되었다.

Figure 7는 전기화학적 임피던스 분광법(Electrochemical Impedance Spectroscopy; EIS)를 이용하여 측정한 Nyquist plot이다. 안쪽에 삽입된 그래프는 높은 frequency 부분 semi-circle을 확대한 그래프이며 반원과 실수축이 만나는 부분은 series resistance로 전극의 전기전도도와 관련이 있으며 반원의 지름은 charge transfer resistance로 반응 site의 면적과 관련이 있다. ASP 반응온도가 증가함에 따라 series resistance의 증가하는 것이 관찰되었으며 이는 전기전도도가 감소되는 것을 알 수 있었다. 또한 반원 지름의 증가도 관찰되며 이로부터 반응 site가 감소함도 알 수 있었다. 이는 반응온도가 증가함에 따라

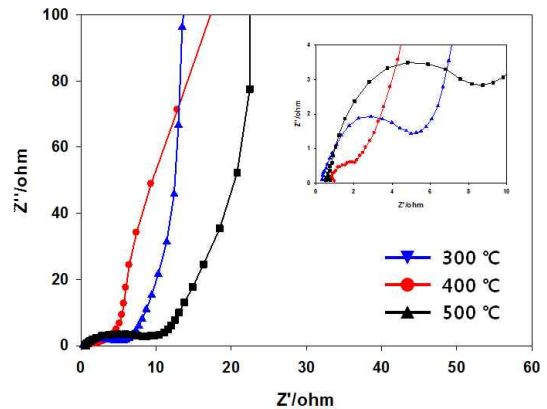


Figure 7. Nyquist plot of the CoFe_2O_4 -graphene composites prepared at different reaction temperature.

그래핀 표면에 성장된 CoFe_2O_4 나노입자의 크기가 증가함으로써 복합체 분말의 전기전도도가 감소한 것으로 판단되었다(Xu et al., 2013).

4. 결론

ASP 공정을 이용하여 CoFe_2O_4 -그래핀 복합체 분말을 성공적으로 합성하였다. FE-SEM 분석결과 CoFe_2O_4 -그래핀 복합체 분말은 3차원의 구겨진 (Crumpled) 입자 형상으로 나타났으며, ASP 반응온도가 증가함에 따라 CoFe_2O_4 -그래핀 복합체의 구겨짐 정도가 증가하였다. 그래핀 표면에 부착된 금속

산화물 나노입자의 결정상은 코발트페라이트 (CoFe_2O_4)로 확인되었으며, ASP 반응온도가 증가했을 때 결정크기도 증가하였다. CoFe_2O_4 -그래핀 복합체 분말을 슈퍼커패시터의 전극활물질로 사용하여 전기화학 특성을 분석한 결과 ASP 반응온도 400°C 에서 제조된 CoFe_2O_4 -그래핀 복합체 전극은 0.1 A/g 의 전류 밀도에서 가장 높은 253 F/g 의 정전용량을 얻었으며 4 A/g 의 전류 밀도에서도 80.5%의 용량 유지율을 나타내었다. CoFe_2O_4 나노입자와 그래핀의 나노복합체 전극이 슈퍼커패시터로의 응용에서 이온 및 전기전도도를 향상시킴으로써 정전용량, 충방전 효율의 전기화학적 특성이 향상됨을 알 수 있었다. 이로부터 CoFe_2O_4 -그래핀 복합체 분말은 슈퍼커패시터 전극소재로 이용 가능성을 보여주었다.

감사의 글

본 연구는 한국지질자원연구원의 기본연구사업인 “흑연을 이용한 그래핀계 에너지저장소재 제조 실증화 기술개발”로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

Reference

- Zhang, L. L., & Zhao, X. S. (2009). Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. *Chemical Society Reviews*, 38(9), 2520-2531.
- Chen, H., Hu, L., Chen, M., Yan, Y., & Wu, L. (2014). Nickel-Cobalt Layered Double Hydroxide Nanosheets for High-performance Supercapacitor Electrode Materials. *Advanced Functional Materials*, 24(7), 934-942.
- Xia, K., Gao, Q., Jiang, J., & Hu, J. (2008). Hierarchical porous carbons with controlled micropores and mesopores for supercapacitor electrode materials. *Carbon*, 46(13), 1718-1726.
- Mastragostino, M., Arbizzani, C., & Soavi, F. (2002). Conducting polymers as electrode materials in supercapacitors. *Solid state ionics*, 148(3), 493-498.
- Jiang, J., Li, Y., Liu, J., Huang, X., Yuan, C., & Lou, X. W. D. (2012). Recent advances in metal oxide-based electrode architecture design for electrochemical energy storage. *Advanced materials*, 24(38), 5166-5180.
- Xu, J., Gao, L., Cao, J., Wang, W., & Chen, Z. (2010). Preparation and electrochemical capacitance of cobalt oxide (Co_3O_4) nanotubes as supercapacitor material. *Electrochimica Acta*, 56(2), 732-736.
- Zhi, M., Xiang, C., Li, J., Li, M., & Wu, N. (2013). Nanostructured carbon-metal oxide composite electrodes for supercapacitors: a review. *Nanoscale*, 5(1), 72-88.
- Kumbhar, V. S., Jagadale, A. D., Shinde, N. M., & Lokhande, C. D. (2012). Chemical synthesis of spinel cobalt ferrite (CoFe_2O_4) nano-flakes for supercapacitor application. *Applied Surface Science*, 259, 39-43.
- Wu, H. B., Pang, H., & Lou, X. W. D. (2013). Facile synthesis of mesoporous $\text{Ni}_{0.3}\text{Co}_{2.7}\text{O}_4$ hierarchical structures for high-performance supercapacitors. *Energy & Environmental Science*, 6(12), 3619-3626.
- Sahoo, S., & Shim, J. J. (2016). Facile Synthesis of Three-Dimensional Ternary ZnCo_2O_4 /Reduced Graphene Oxide/NiO Composite Film on Nickel Foam for Next Generation Supercapacitor Electrodes. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*.
- Xiao, Y., Li, X., Zai, J., Wang, K., Gong, Y., Li, B., ... & Qian, X. (2014). CoFe_2O_4 -graphene nanocomposites synthesized through an ultrasonic method with enhanced performances as anode materials for Li-ion batteries. *Nano-Micro Letters*, 6(4), 307-315.
- He, P., Yang, K., Wang, W., Dong, F., Du, L., & Deng, Y. (2013). Reduced graphene oxide- CoFe_2O_4 composites for supercapacitor electrode. *Russian Journal of Electrochemistry*, 49(4), 359-364.
- Wu, Z. S., Zhou, G., Yin, L. C., Ren, W., Li, F., & Cheng, H. M. (2012). Graphene/metal oxide composite electrode materials for energy storage. *Nano Energy*, 1(1), 107-131.

- Hummers Jr, W. S., & Offeman, R. E. (1958). Preparation of graphitic oxide. *Journal of the American Chemical Society*, 80(6), 1339-1339.
- Liang, Y., Li, Y., Wang, H., Zhou, J., Wang, J., Regier, T., & Dai, H. (2011). Co_3O_4 nanocrystals on graphene as a synergistic catalyst for oxygen reduction reaction. *Nature materials*, 10(10), 780-786.
- Li, Y., Hasin, P., & Wu, Y. (2010). $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$ nanowire arrays for electrocatalytic oxygen evolution. *Advanced materials*, 22(17), 1926-1929.
- Rai, A. K., Gim, J., Anh, L. T., & Kim, J. (2013). Partially reduced Co_3O_4 /graphene nanocomposite as an anode material for secondary lithium ion battery. *Electrochimica Acta*, 100, 63-71.
- Liu, M. C., Kong, L. B., Lu, C., Li, X. M., Luo, Y. C., & Kang, L. (2012). A sol-gel process for fabrication of $\text{NiO}/\text{NiCo}_2\text{O}_4/\text{Co}_3\text{O}_4$ composite with improved electrochemical behavior for electrochemical capacitors. *ACS applied materials & interfaces*, 4(9), 4631-4636.
- Soofivand, F., & Salavati-Niasari, M. (2015). Co_3O_4 /graphene nanocomposite: pre-graphenization synthesis and photocatalytic investigation of various magnetic nanostructures. *RSC Advances*, 5(79), 64346-64353.
- Yermakov, A. Y., Boukhalov, D. W., Uimin, M. A., Lokteva, E. S., Erokhin, A. V., & Schegoleva, N. N. (2013). Hydrogen Dissociation Catalyzed by Carbon-Coated Nickel Nanoparticles: Experiment and Theory. *ChemPhysChem*, 14(2), 381-385.
- Sun, Z., & Lu, X. (2012). A solid-state reaction route to anchoring $\text{Ni}(\text{OH})_2$ nanoparticles on reduced graphene oxide sheets for supercapacitors. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(30), 9973-9979.
- Wang, W. N., Jiang, Y., & Biswas, P. (2012). Evaporation-induced crumpling of graphene oxide nanosheets in aerosolized droplets: confinement force relationship. *The journal of physical chemistry letters*, 3(21), 3228-3233.