



Pengaruh Waktu Ultrasonikasi terhadap Sifat Kapasitif Material *Reduced Graphene Oxide* sebagai Elektroda Superkapasitor

Haniffudin Nurdiansah¹, Diah Susanti², Dah-Shyang Tsai³, Hariyati Purwaningsih⁴, Lukman Noerochiem⁵

^{1,2,4,5}Departemen Teknik Material, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Indonesia

³Chemical Engineering Department, National Taiwan University of Science and Technology, Taiwan

INFORMASI ARTIKEL

Jurnal IPTEK – Volume 23
Nomer 1, Mei 2019

Halaman:
9–16

Tanggal Terbit :
31 Mei 2019

DOI:
10.31284/j.iptek.2019.v23i1
.425

ABSTRACT

The development of knowledge in the field of material technology is very rapid in recent years. The need for energy storage materials is a challenge. Along with the discovery of graphene material, research has developed regarding the application of graphene as a supercapacitor material because the value of the theoretical active surface area reaches 2,675 m²/g and the conductivity is also very good. Reduced Graphene Oxide (rGO) define as few or multiple layers of graphene resulting from chemical exfoliation. One of the influencing factors in the process of reduced graphene oxide synthesis is the ultrasonication process, where the function of this process is to convert graphite oxide into graphene oxide, which is described by exfoliation of graphene sheets to become thinner. In this study, the ultrasonication time of 1.5, 2 and 2.5 hours was used. Characterization tests carried out were XRD, SEM, Raman, and FTIR testing. From the test results, it was found that reduced graphene oxide material was successfully synthesized. Then electrochemical performance testing was carried out using Cyclic Voltammetry (CV). From the results of the CV test, it was found that the best performance was on the 1.5-hour ultrasonication process, i.e. the capacitance reached 195.15 F/gr.

Keywords: Ultrasonication; Reduced graphene oxide; Supercapacitor; Energy Storage Materials

EMAIL

haniffudin09@gmail.com
santiche@mat-eng.its.ac.id
hariyati@mat-eng.its.ac.id

PENERBIT

LPPM- Institut Teknologi
Adhi Tama Surabaya
Alamat:
Jl. Arief Rachman Hakim
No.100,Surabaya 60117,
Telp/Fax: 031-5997244

Jurnal IPTEK by LPPM-ITATS is licensed under a Creative Commons Attribution-ShareAlike 4.0 International License.

ABSTRAK

Perkembangan pengetahuan di bidang teknologi material sangat pesat dalam beberapa tahun terakhir. Kebutuhan akan material penyimpan energi menjadi sebuah tantangan tersendiri. Seiring dengan ditemukannya material *graphene*, berkembanglah penelitian mengenai aplikasi *graphene* sebagai material superkapasitor karena nilai luas permukaan aktif teoritisnya mencapai 2.675 m²/gr dan konduktivitas yang juga sangat baik. *Reduced Graphene Oxide* (rGO) adalah beberapa lapisan *graphene* yang diperoleh melalui proses pengelupasan kimia dari *graphite oxide*. Salah satu faktor yang memengaruhi proses sintesis rGO adalah proses ultrasonikasi. Fungsi dari proses ini adalah mengubah *graphite oxide* menjadi *graphene oxide* yang ditandai adanya pengelupasan (*exfoliation*) dari lembaran *graphene* sehingga menjadi lebih tipis. Dalam penelitian ini, digunakan waktu ultrasonikasi selama 1,5; 2; dan 2,5 jam. Pengujian karakterisasi yang dilakukan adalah pengujian XRD, SEM, Raman, dan FTIR. Dari hasil pengujian, didapatkan bahwa material rGO berhasil disintesis. Kemudian, dilakukan pengujian performa elektrokimia dengan menggunakan Cyclic Voltammetry (CV). Dari hasil pengujian CV, didapatkan bahwa performa terbaik terjadi pada proses ultrasonikasi selama 1,5 jam, yaitu kapasitansinya mencapai 195,15 F/gr.

Kata kunci: Ultrasonikasi; *Reduced graphene oxide*; Superkapasitor; Material penyimpan energi

PENDAHULUAN

Perkembangan teknologi material yang sangat pesat dalam beberapa tahun terakhir mengakibatkan penelitian di bidang material juga meningkat pesat. Sejak ditemukannya *graphene* oleh Andre K. Geim dan Novoselov tahun 2004, banyak sekali penelitian mengenai aplikasi *graphene* sebagai material untuk superkapasitor. Superkapasitor menjadi perhatian karena sifatnya yang baik, terutama densitas *power* yang tinggi, laju *charge/discharge* yang tinggi, serta memiliki *life cycle* yang panjang [1]. Biasanya, untuk superkapasitor yang berbahan karbon, digunakan material karbon yang memiliki luas permukaan aktif yang besar. Hal ini terkait dengan kemampuan dari karbon untuk menyerap dan menyimpan muatan di dalam pori-porinya. Material karbon yang sering digunakan untuk elektroda superkapasitor adalah karbon aktif. Akan tetapi, walaupun karbon aktif memiliki luas permukaan aktif yang besar, sayangnya memiliki impuritis berupa nitrogen, oksigen, dan atom lain yang menyebabkan nilai konduktivitasnya terbatas [2]. *Graphene* merupakan salah satu material yang bisa menjadi pengganti karbon aktif sebagai elektroda superkapasitor. *Graphene* adalah satu lapis dari grafit yang mengalami hibridisasi sp^2 dengan sifat yang sangat menonjol, misalnya ringan, sifat konduktivitas termal dan listrik yang bagus, luas permukaan aktif yang sangat besar (mencapai $2.675 \text{ m}^2/\text{gr}$), sifat mekanik yang kuat (mendekati 1 TPa) dan stabilitas kimia yang baik [3]. *Reduced Graphene Oxide* (rGO) adalah salah satu senyawa kimia turunan dari *graphene*. rGO lebih menjanjikan dari *graphene* sendiri karena bisa diproduksi secara massal dengan sifat yang mendekati sifat dari *graphene* murni. Biasanya, rGO dihasilkan dari proses reduksi kimia [4]. Salah satu proses yang penting dalam sintesis rGO adalah proses ultrasonikasi, yaitu pengelupasan lembaran-lembaran *graphite oxide* sehingga menjadi lebih tipis dan berkurang jumlah lembarannya dan menghasilkan senyawa *graphene oxide*. *Graphene oxide* inilah yang kemudian direduksi secara kimia sehingga dihasilkan rGO. Semakin lama waktu ultrasonikasi, *graphene oxide* yang dihasilkan lembarannya menjadi semakin tipis sehingga proses pengelupasannya menjadi lebih efektif [5]. Kenaikan waktu ultrasonikasi meningkatkan proses pengelupasan karena efek gaya geser seperti pada penelitian [6] pada rentang waktu 10–120 menit. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui lebih jauh pengaruh waktu ultrasonikasi terhadap performa elektrokimia material rGO sebagai elektroda superkapasitor dengan variasi waktu ultrasonikasi 1,5; 2; dan 2,5 jam.

TINJAUAN PUSTAKA

Reduced Graphene Oxide (rGO)

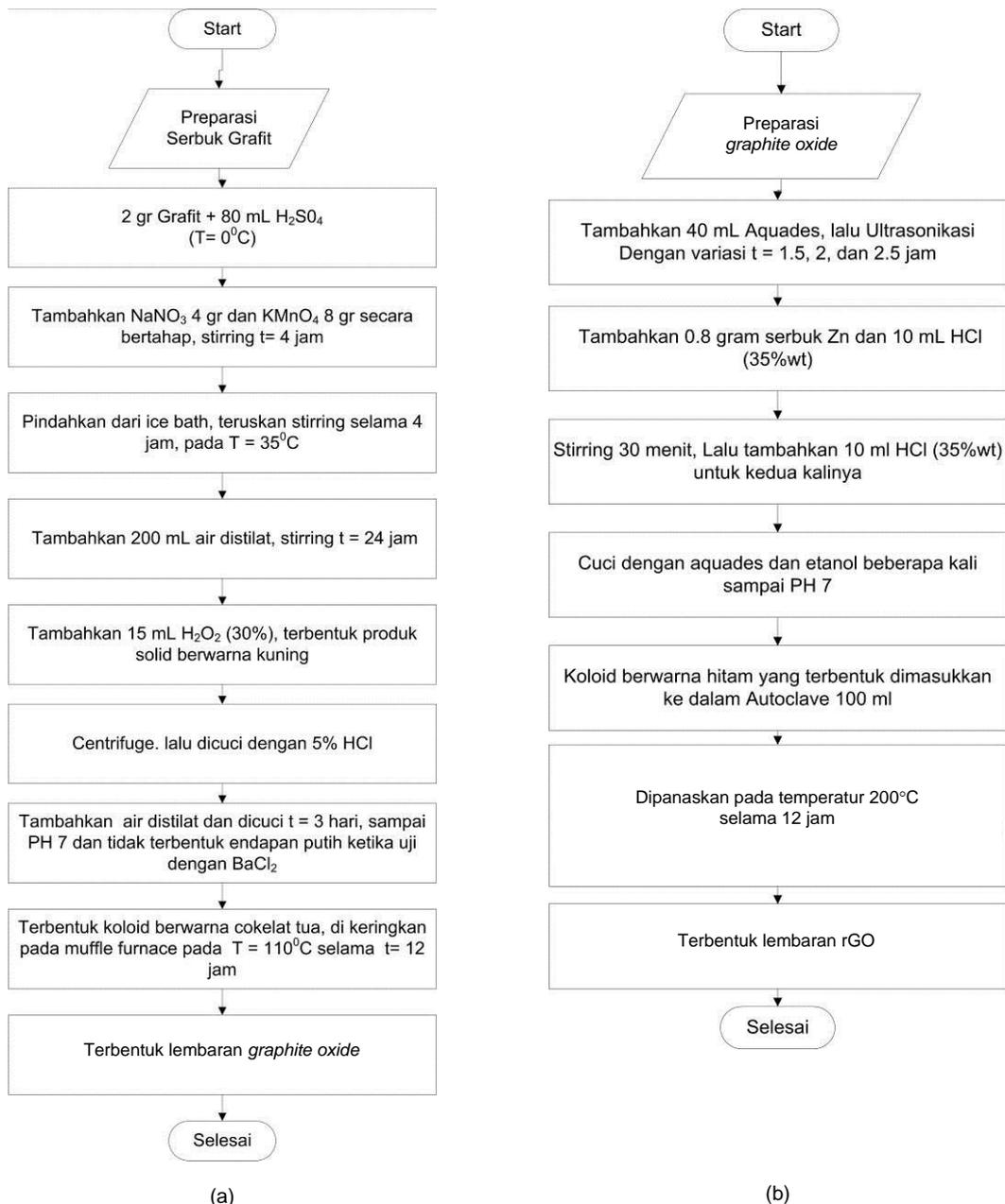
Reduced Graphene Oxide (rGO) adalah senyawa kimia turunan *graphene*. rGO disintesis dari grafit melalui beberapa langkah. Langkah pertama adalah mengoksidasi grafit menjadi *graphite oxide*. Proses oksidasi ini dimakan metode Hummer. Metode Hummer dilakukan dengan mereaksikan grafit dengan asam kuat H_2SO_4 dan oksidator KMnO_4 dan NaNO_3 [7]. Proses oksidasi ini mengakibatkan adanya gugus-gugus fungsional oksigen yang terikat dengan gugus C-C dan C=C. Struktur *graphite oxide* masih mirip dengan struktur grafit. Pada tahap ini terjadi peningkatan jarak *interlayer* dan menjadikan strukturnya bersifat hidrofilik. Selanjutnya, lapisan *graphite oxide* dilakukan proses ultrasonikasi untuk memecah *layer*-nya sehingga diperoleh struktur yang memiliki jumlah layer yang lebih sedikit, dinamakan *graphene oxide*. Sifat yang menarik dari *graphene oxide* ini adalah bisa direduksi (sebagian) sehingga terbentuk struktur reduksi baru yang dinamakan sebagai rGO. Metode reduksi kimia adalah metode yang paling umum digunakan untuk mereduksi. Salah satu jenis logam yang bisa digunakan adalah Zn. Zn memiliki kelebihan sebagai reduktor karena lebih murah, ramah lingkungan, cepat, dan dapat dilakukan dalam skala besar. Proses reduksi ini dilakukan pada kondisi asam selama 30 menit pada temperatur kamar [8]. Hasil proses reduksi ini adalah rGO.

Superkapasitor

Superkapasitor adalah piranti penyimpan muatan yang berfungsi melengkapi baterai sebagai alat penyimpan energi. Berdasarkan mekanisme penyimpanan energinya, superkapasitor dibagi menjadi dua, yaitu *Electric Double Layer Capacitor* (EDLC) dan *pseudocapacitor* [9].

EDLC memakai prinsip penyimpanan muatan yang terjadi pada antarmuka dari elektrolit dan elektroda sehingga dibutuhkan nilai luas permukaan aktif dan ukuran pori yang terkontrol serta peningkatan konduktivitas listrik agar diperoleh kapasitas penyimpanan yang besar [10]. Untuk *pseudocapacitor*, penyimpanan muatan dilakukan melalui proses transfer muatan *faradic* antara muatan elektrolit dan elektroda akibat adanya reaksi redoks *faradaic* yang melibatkan banyak elektron serta menghasilkan kapasitansi spesifik dan densitas energi yang lebih tinggi apabila dibandingkan dengan EDLC [11]. Superkapasitor dibagi menjadi tiga berdasarkan kurva *Cyclic Voltammetry*-nya, yaitu ideal, *resistive*, dan *pseudocapacitance*. Untuk superkapasitor ideal, bentuk kurvanya adalah *rectangular* yang menunjukkan bahwa proses *charging-discharging* berlangsung secara simultan. Untuk superkapasitor *resistive*, bentuk kurvanya adalah jajar genjang. Sedangkan superkapasitor *pseudocapacitance*, terdapat ciri khas berupa adanya *hump* yang menunjukkan adanya proses redoks yang menyertainya [12].

METODE



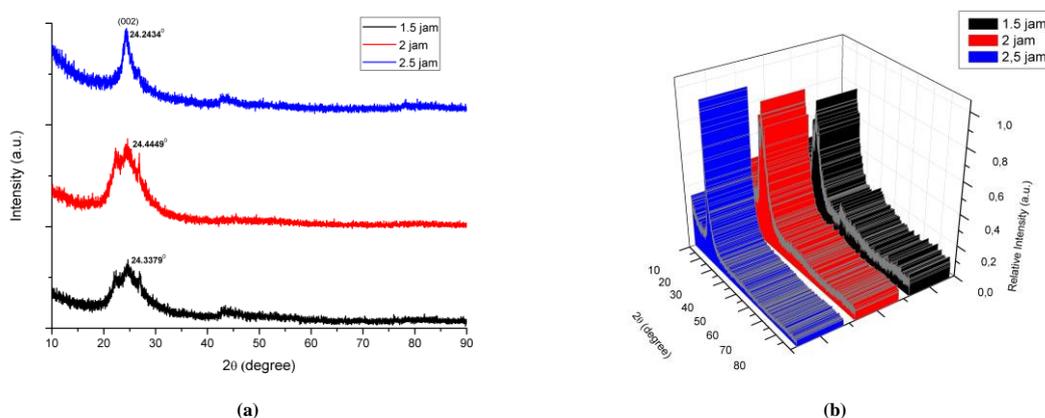
Gambar 1. Flowchart pembuatan (a) *Graphite Oxide* dan (b) *rGO*.

Graphite oxide disintesis dengan menggunakan metode Hummer. Proses dimulai dengan menimbang massa grafit sebesar 2 gram. Kemudian, dilanjutkan mempersiapkan H_2SO_4 98% sebanyak 98 ml. Selanjutnya, *ice bath* disiapkan. Grafit dimasukkan ke dalam *glass beaker*. Kemudian, dilanjutkan dengan penambahan H_2SO_4 . Selanjutnya, dilakukan proses *stirring* di atas *hot plate* selama 1 jam dengan menjaga temperatur konstan $0^\circ C$. Kemudian, dilakukan penambahan $KMnO_4$ sebanyak 8 gram dan $NaNO_3$ sebanyak 4 gram secara bertahap dalam kondisi tetap *stirring*. Proses *stirring* dilanjutkan sampai tepat 4 jam. Setelah itu, *glass beaker* dikeluarkan dari *ice bath*. Temperatur diatur pada $35^\circ C$ dan dilakukan penambahan *aquades* sebanyak 200 ml. Selanjutnya, *stirring* dilanjutkan lagi selama 24 jam. Setelah 24 jam *stirring*, diperoleh bentuk larutan yang bertambah kental dengan warna coklat. Kemudian, dilakukan penambahan H_2O_2 30% sebanyak 15 ml sampai larutan berubah warna dari coklat menjadi kuning. Selanjutnya, produk larutan kental berwarna kuning tersebut disaring dan di-*centrifuge* dengan kecepatan 3.000 rpm selama 1 jam. Hasil dari *centrifuge*, terbentuk endapan kuning pada bagian bawah tabung dan larutan bening pada bagian atas tabung. Larutan bening ini dibuang dan endapan kuningnya diambil. Proses selanjutnya adalah proses pencucian. Pertama, endapan dicuci dengan menggunakan HCl 5%. Kemudian, pencucian diteruskan dengan menggunakan *aquades* sampai pH netral. Proses *drying* dilakukan pada wadah *crucible alumina* 100 ml di dalam *muffle furnace* pada temperatur $110^\circ C$ dengan *holding time* 12 jam. Hasil dari proses *drying* adalah berupa lembaran *graphite oxide* berwarna hitam mengilat.

rGO disintesis dengan cara mereduksi *graphite oxide* menjadi *graphene oxide*. Kemudian, dilanjutkan dengan mereduksi *graphene oxide* menjadi rGO. Pembuatan *graphene oxide* dimulai dengan cara melarutkan *graphite oxide* (40 mg) ke dalam 40 ml *aquades*. Kemudian, di-*stirring* selama 2 jam untuk menguraikan lembarannya. Kemudian, dilakukan proses ultrasonikasi dengan berbagai variasi waktu ultrasonikasi, yaitu 1,5; 2; dan 2,5 jam. Setelah proses ultrasonikasi, terbentuk endapan hitam. Itulah yang disebut *graphene oxide*. Selanjutnya, *graphene oxide* direduksi dengan menggunakan serbuk Zinc untuk memperoleh rGO. Proses ini dilakukan dengan menambahkan 10 ml HCl (35%) ke dalam larutan *graphene oxide* dalam kondisi non-*stirring*. Kemudian, dilanjutkan dengan penambahan serbuk Zn sebesar 1,6 gram. Selanjutnya, dilakukan proses *stirring* 30 menit untuk homogenisasi larutan. Setelah itu, dilakukan penambahan HCl (35%) untuk kedua kalinya sebanyak 10 ml. Selanjutnya adalah proses pencucian. Proses pencucian pertama menggunakan HCl 5% dengan tujuan untuk menghilangkan sisa ion logam. Kemudian, dilanjutkan dengan menggunakan *aquades* sampai pH netral. Selanjutnya, dilakukan proses hidrotermal, endapan dimasukkan ke dalam *autoclave* kemudian dimasukkan ke dalam *muffle furnace* dan dipanaskan pada temperatur $200^\circ C$ dengan *holding time* 12 jam.

HASIL DAN PEMBAHASAN

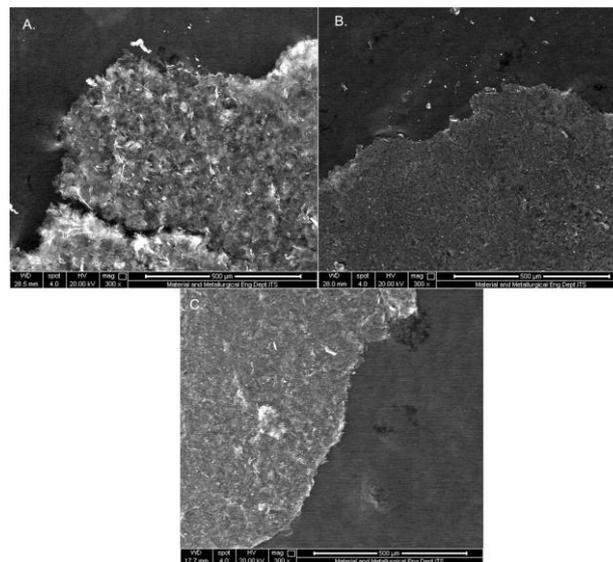
Pembahasan XRD



Gambar 2. (a) Hasil pengujian XRD untuk sampel rGO dengan variasi waktu ultrasonikasi dan (b) Nilai intensitas dengan variasi waktu ultrasonikasi.

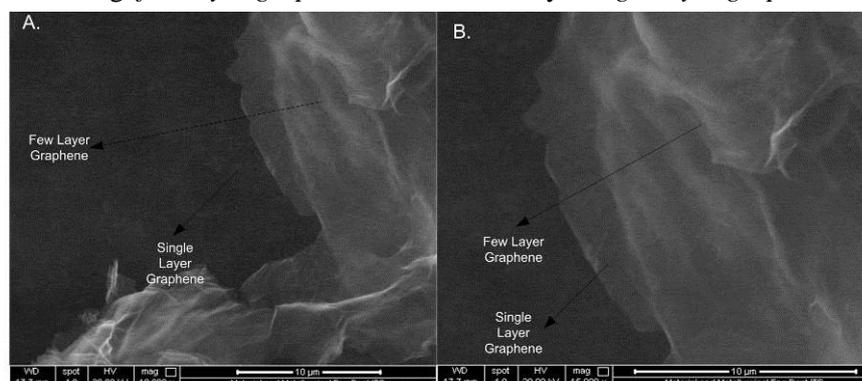
Gambar 2 menunjukkan hasil pengujian XRD untuk rGO. Hasil pengujian ini menunjukkan bahwa ketiga variasi waktu ultrasonikasi menghasilkan rGO sesuai dengan referensi. Berdasarkan perhitungan, diperoleh nilai interlayer distance untuk ketiga variasi adalah sebesar 3,66; 3,64; dan 3,67 Å, jauh lebih tinggi apabila dibandingkan dengan grafit sebesar 3,03 Å. Hal ini menunjukkan bahwa proses reduksi belum sepenuhnya selesai dan masih ada sisa gugus-gugus fungsi oksigen [13]. Jarak antar-layer dari rGO menurun pada saat peningkatan waktu ultrasonikasi dari 1,5 jam menjadi 2 jam. Kemudian, naik kembali pada saat ultrasonikasi 2,5 jam. Sementara itu, posisi 2θ mengalami kenaikan saat waktu ultrasonikasi naik dari 1,5 jam menjadi 2 jam. Kemudian, turun kembali pada saat ultrasonikasi naik menjadi 2,5 jam. Selain itu, nilai intensitas dari *peak* (002) mempunyai pola yang sama seperti ditunjukkan pada Gambar 2 (b). Dari gambar tersebut, dapat dilihat bahwa nilai intensitas semakin naik seiring dengan peningkatan waktu ultrasonikasi.

Pembahasan SEM



Gambar 3. Hasil pengujian SEM untuk sampel rGO dengan variasi waktu ultrasonikasi (a) 1,5 jam; (b) 2 jam; dan (c) 2,5 jam.

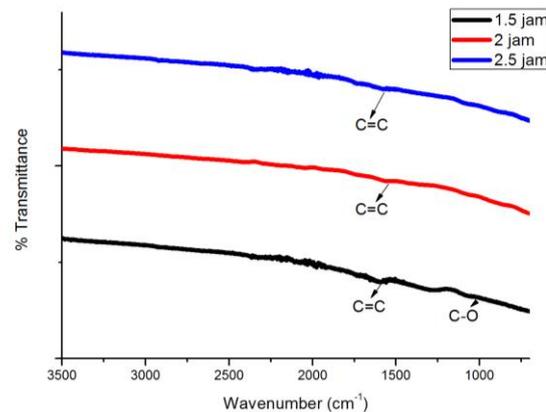
Dari hasil pengujian SEM untuk perbesaran rendah, seperti ditunjukkan oleh Gambar 3, terlihat bahwa semakin lama waktu ultrasonikasi, diperoleh lapisan lembaran rGO yang semakin tipis karena semakin lama waktu ultrasonikasi, semakin banyak pula *layer-layer* dari *graphite oxide* yang bisa terkelupas sehingga semakin tipis. Ketika SEM dilakukan pada perbesaran tinggi, seperti pada Gambar 4, dapat dilihat bahwa rGO mempunyai bentuk morfologi yang sama, yaitu berupa lembaran transparan tipis yang terdiri atas beberapa *layer graphene*. Selain itu, terlihat adanya *single layer* ataupun struktur *few* dan *multi layer* yang menunjukkan bahwa reduksi kimia menghasilkan morfologi *few layer graphene*, tidak bisa hanya *single layer graphene*.



Gambar 4. Hasil pengujian SEM untuk sampel rGO pada perbesaran (a) 10.000 \times dan (b) 15.000 \times .

Pembahasan FTIR

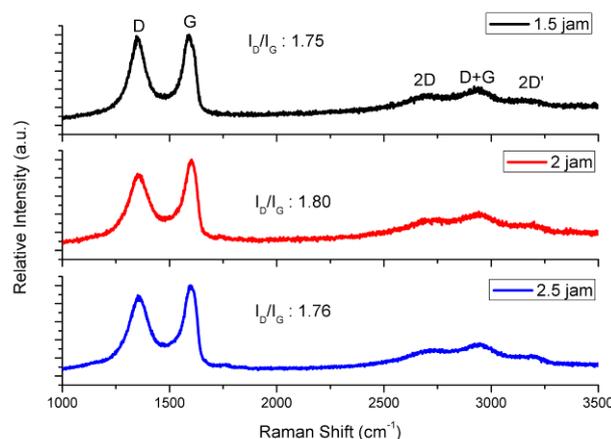
Graphite oxide mempunyai banyak gugus yang berisi O dan H yang menunjukkan masih banyaknya kandungan oksigen dan air di dalamnya. Hal yang paling nampak jelas membedakan antara rGO dengan *graphite oxide* adalah pola FTIR rGO, ikatan OH telah hilang sempurna yang mengindikasikan pengurangan jumlah atom O dan H di dalamnya. Artinya, terjadi peningkatan kemurnian. Berdasarkan Gambar 5, dapat dilihat bahwa pada waktu ultrasonikasi yang paling cepat, yaitu 1,5 jam, masih terdapat beberapa gugus C-O yang tersisa, sedangkan pada waktu ultrasonikasi 2 jam dan 2,5 jam, terlihat hampir semua gugus tersebut hilang, menyisakan gugus C=C saja. Hal ini menunjukkan bahwa proses reduksi berhasil menghilangkan gugus-gugus fungsional O dan H.



Gambar 5. Hasil pengujian FTIR untuk sampel rGO dengan variasi waktu ultrasonikasi 1,5 jam; 2 jam; dan 2,5 jam.

Pembahasan Raman Spectroscopy

Terdapat tiga *band* hasil pengujian Raman, yaitu *D-band*, *G-band*, dan *2D-band*. *D-band* yang berada pada *raman shift* sekitar 1.350 cm⁻¹ menunjukkan adanya cacat/defect yang terdapat pada material berupa gangguan pada ikatan sp² (bisa berupa *vacancies*, *heptagon*, dan *pentagon ring*, struktur *wrinkle*, dan juga adanya gugus fungsional lain seperti O dan H). *G-band* yang berada pada *raman shift* sekitar 1.590 cm⁻¹ menunjukkan adanya karakteristik grafitik dari material. Semua keluarga karbon mempunyai puncak ini. Puncak ini muncul akibat adanya pergerakan peregangan dari ikatan sp² pada atom karbon puncak yang berada pada *raman shift* sekitar 2.600 cm⁻¹, dikenal sebagai puncak 2D atau G'. Puncak ini merupakan tambahan (*overtone*) dari puncak D. Puncak 2D menunjukkan karakteristik dari graphene [14].

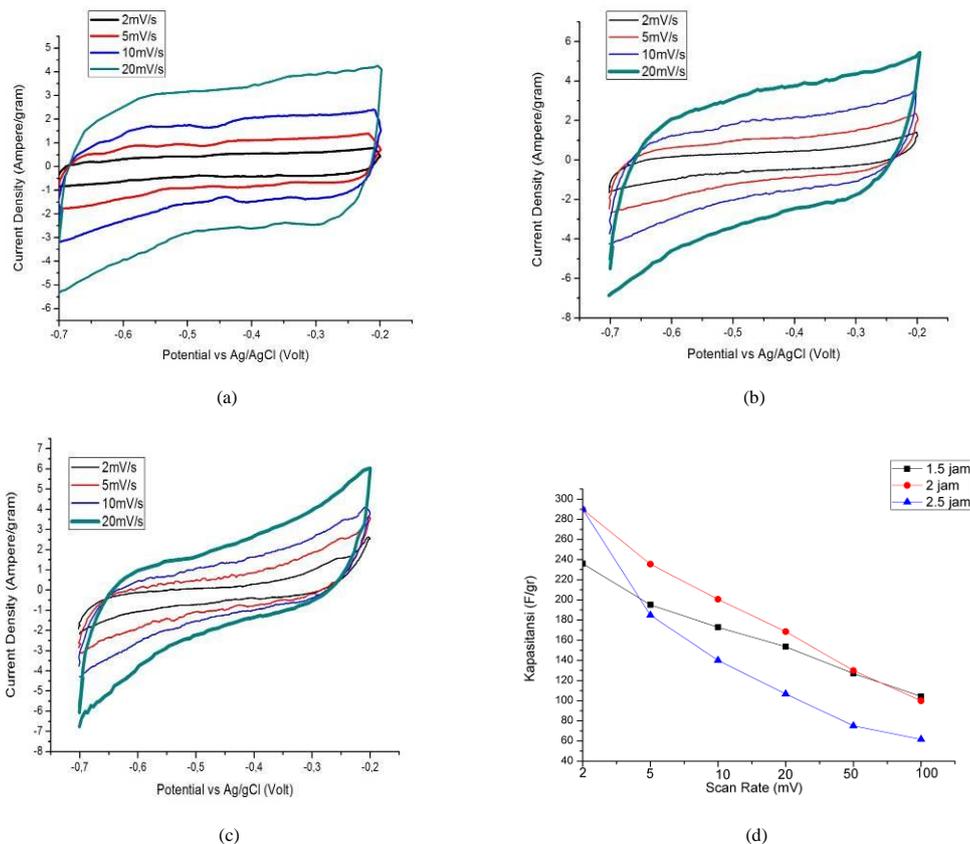


Gambar 6. Hasil Pengujian *Raman Spectroscopy* untuk Sampel rGO dengan Variasi Waktu Ultrasonikasi 1,5 jam; 2 jam; dan 2,5 jam

Untuk mengetahui adanya cacat pada rGO, dilakukan perhitungan rasio I_D/I_G . Nilai I_D/I_G yang besar menunjukkan bahwa tingkat kecacatan pada struktur rGO juga semakin besar. Berdasarkan Gambar 6, bisa dilihat semua variasi menunjukkan nilai kecacatan yang tinggi. Hal ini dikarenakan proses sintesis rGO yang menggunakan proses *chemical exfoliation* sehingga merusak struktur dari permukaan *graphene* dan mengakibatkan terbentuknya kecacatan.

Pembahasan *Cyclic Voltammetry*

Pengujian *Cyclic Voltammetry* (CV) dilakukan dengan menggunakan *set-up* 3 elektroda. Pada *potential window* -0.7 sampai -0.2 Volt, menggunakan larutan elektrolit Na_2SO_4 1M. Dari hasil pengujian CV, diperoleh kurva seperti ditunjukkan pada Gambar 7. Ketiga variasi waktu ultrasonikasi menunjukkan bentuk kurva yang mendekati rectangular, yang mengindikasikan bahwa terjadi mekanisme *double layer*, dan mendekati sifat superkapasitor ideal.



Gambar 7. Hasil pengujian *cyclic voltammetry* untuk sampel rGO dengan variasi waktu ultrasonikasi (a) 1,5 jam; (b) 2 jam; dan (c) 2,5 jam. (d) menampilkan plot kapasitansi terhadap *scan rate* untuk ketiga variasi.

Pada *scan rate* 5 mV, nilai kapasitansi tertinggi terjadi ketika waktu ultrasonikasi 2 jam, yaitu 235,45 F/gr. Hal ini juga dikuatkan dari bentuk kurva nya yang rectangular. Variasi waktu ultrasonikasi 1,5 jam juga menunjukkan kestabilan yang baik, ditandai nilai kapasitansinya 195,15 F/gr dan bentuk kurvanya yang rectangular. Variasi waktu ultrasonikasi 2,5 jam menunjukkan perilaku yang kurang stabil, yang terlihat dari adanya penurunan kapasitansi yang signifikan seiring dengan kenaikan *scan rate*, dan bentuk kurva nya yang paling kurang mendekati rectangular.

Berdasarkan grafik pada Gambar 7 (d), terlihat bahwa semakin besar *scan rate*, nilai kapasitansi dari ketiga variasi waktu ultrasonikasi semakin turun. Jika dilihat dari kestabilan penurunan kapasitansi, terlihat bahwa variasi waktu ultrasonikasi 2,5 jam menunjukkan ketidakstabilan, ditandai dengan laju pengurangan kapasitansi yang sangat signifikan dibandingkan dengan variasi waktu ultrasonikasi yang lain.

KESIMPULAN

rGO berhasil disintesis dari grafit dengan menggunakan metode Hummer dan diikuti reduksi dengan menggunakan serbuk zink dan proses hidrotermal pada temperatur 200°C. Variasi waktu ultrasonikasi terbaik adalah 1,5 jam yang ditunjukkan oleh pengujian *Cyclic Voltammetry* yang berbentuk *rectangular* dan memiliki kapasitansi sebesar 195,15 F/gr.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada Ibu Diah Susanti, Ph.D. yang sudah mendanai penulis selama pengerjaan penelitian dan selalu mendukung penulis dan Bapak Dah Shyang Tsai dari NTUST Taiwan yang telah memberikan ilmu berharga terkait riset *graphene*.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Liu C, Li F, Ma LP, Cheng HM. Advanced materials for energy storage. *Adv Mater* 2010; 22:E28–E62.
- [2] Wen Yang, Mei Ni, Xin Ren, Yafen Tian, Ning Li, Yuefen Su, Xiaoling Zhang. Graphene in Supercapacitor Application. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 2015; 20:416–428.
- [3] Wang X, Zhi LJ, Mullen K. Transparent, conductive graphene electrodes for dye-sensitized solar cells. *Nano Lett*. 2008; 8:323–327.
- [4] Eda G, Chhowalla M. Chemically derived graphene oxide: towards large-area thin-film electronics and optoelectronics. *Adv Mater*. 2010; 22(22):2392–415.
- [5] Lee Jin Ling, Chin Seik Yee, and Mariatti Jaafar. Effect of sonication time on the properties of multilayer graphene. *AIP Conference Proceedings 2017*, Volume 1865, Issue 110.1063/1.4993323 <https://doi.org/10.1063/1.4993323>
- [6] Zeeshan Baig, Othman Mamat, Mazli Mustapha, Asad Mumtaz, Khurram S. Munir, Mansoor Sarfraz. Investigation of tip sonication effects on structural quality of graphene nanoplatelets (GNPs) for superior solvent dispersion. *Ultrasonic-Sonochemistry* 45.2018:133–149.
- [7] W.S. Hummers, R.E. Offeman. Preparation of graphitic oxide. *J Am Chem Soc*, 1958; 80(6), 1339.
- [8] Panbo Liu, Ying Huang, Lei Wang. A facile synthesis of reduced graphene oxide with Zn powder under acidic condition. *Materials Letters* 91; 2013:125–128.
- [9] Jing Li, Xianke Huang, Linfan Cui, Nan Chen, Liangti Qu. Review : Preparation and supercapacitor performance of assembled graphene fiber and foam. *Progress in Natural Science : Materials International* 26.2016:212–220.
- [10] Shi W, Zhu J, Sim DH, Tay HH, Lu Z, Zhang X. Achieving high specific charge capacitances in Fe₃O₄/reduced graphene oxide nanocomposites. *J Mater Chem*. 2011; 21:3422–3427.
- [11] Ke YK, Tsai YS, Huang YS. Electrochemical capacitors of RuO₂ nanophase grown on LiNbO₃ (100) and sapphire(0001) substrates. *J Mater Chem*. 2005;15:2122–2127.
- [12] Elzbieta Frackowiak, Francois Beguin. Review: Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. *Carbon* 39. 2001:937–950.
- [13] Fatima Tuz Johra, Jee-Wook Lee, Woo-Gwang Jung. Facile and safe graphene preparation on solution based platform. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20. 2014:2883–2887.
- [14] R. Saito, M. Hofmann, G. Dresselhaus, A. Jorio & M. S. Dresselhaus. Raman spectroscopy of graphene and carbon nanotubes, *Advances in Physics*. 2011; 60:3, 413-550.