

# İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİT-ÇİNKO OKSİT-TİTANYUM DİOKSİT KOMPOZİT MALZEME ÜRETİMİ VE UYGULAMASI

**Süleyman KERLİ\***

*Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü, Elbistan Teknoloji Fakültesi, Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Kahramanmaraş, Türkiye*

*Geliş / Received: 04.05.2016*

*Düzeltilmelerin gelişi / Received in revised form: 13.07.2016*

*Kabul / Accepted: 15.07.2016*

## ÖZ

Bu çalışmada, indirgenmiş grafen oksit/çinko oksit (RGO/ZnO) ve indirgenmiş grafen oksit/titanyum dioksit (RGO/TiO<sub>2</sub>) kompozit malzemeleri hidrotermal yöntem kullanılarak üretilmiştir. TiO<sub>2</sub> nanoparçacıkları hazırlanan RGO/ZnO kompozit malzemesine karıştırılarak RGO/ZnO/TiO<sub>2</sub> kompozit malzemesi elde edilmiştir. Grafen oksit (GO) Hummers metodu kullanılarak sentezlenmiştir. RGO/ZnO/TiO<sub>2</sub> kompozit malzemesinin fiziksel özellikleri XRD ve SEM kullanılarak incelenmiştir. Elde edilen bu kompozit malzemeler kullanılarak süper kapasitör uygulamaları için elektrot yapımı gerçekleştirilmiştir. Üretilen elektrotların elektrokimyasal ölçümleri döngüsel voltametri (CV) ile gerçekleştirilmiş ve elektrotların kapasitans değerleri ve empedans spektrumları belirlenmiştir. Hesaplamalar sonucunda, spesifik kapasitans değerleri sırasıyla TiO<sub>2</sub>, RGO/TiO<sub>2</sub>, RGO/ZnO ve RGO/ZnO/TiO<sub>2</sub> 3,29 F/g, 19,58 F/g, 24,15 ve 14,36 F/g olarak bulunmuştur

**Anahtar Kelimeler:** İndirgenmiş grafen oksit, titanyum dioksit, çinko oksit, süper kapasitör

## PRODUCTION AND APPLICATION OF REDUCED GRAPHENE OXIDE-ZINC OXIDE-TITANIUM DIOXIDE COMPOSITE MATERIAL

### ABSTRACT

In this study, reduced graphene oxide/zinc oxide (RGO/ZnO) and reduced graphene oxide/titanium dioxide (RGO/TiO<sub>2</sub>) composite materials were produced by hydrothermal method. RGO/ZnO/TiO<sub>2</sub> composite materials were fabricated by adding TiO<sub>2</sub> nanoparticles to RGO/ZnO composite materials. Graphene oxide (GO) was synthesized by Hummers method. The physical properties of RGO/ZnO/TiO<sub>2</sub> composite materials were analysed by XRD and SEM. Using these obtained composites materials, electrode was fabricated for supercapacitor applications. Electrochemical properties of produced composites were analysed by cyclic voltammetry (CV) and capacitance plots and impedance spectrums of electrodes were determined. As a result of the calculations, specific capacitance values were found to be 3.29 F/g, 19.58 F/g, 24.15 and 14.36 F/g for TiO<sub>2</sub>, RGO/TiO<sub>2</sub>, RGO/ZnO and RGO/ZnO/TiO<sub>2</sub>, respectively.

**Keywords:** Reduced graphene oxide, titanium dioxide, zinc oxide, supercapacitor

## 1. GİRİŞ

Süperkapasitör uygulama çalışmaları son yıllarda giderek artmaktadır. Süperkapasitörler yüksek enerji uygulamaları, hibrit ve elektrikli araçlar, güç kalite sistemleri gibi geniş bir alanda kullanılmaktadırlar. Enerji depolama aygıtları arasında farklı metotlar, teknikler ve ekonomik gereklilikleri karşılamak üzere birçok enerji

\*Corresponding author / Sorumlu yazar. Tel.: +90 344 300 4090; e-mail/e-posta: suleymankerli@ksu.edu.tr

## İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİT-ÇİNKO OKSİT-TİTANYUM DİOKSİT KOMPOZİT MALZEME ÜRETİMİ VE UYGULAMASI

sistemi mevcuttur. Süper kondansatörler elektrostatik ve elektrolit kondansatörlerle kıyaslandığında çok yüksek sığaya sahiptirler. Depolama kapasitesini daha da arttırmak için çeşitli malzemeler kullanılmaktadır. Literatürde kapasite arttırmak için farklı iyonik sıvı elektrolitler de kullanılmıştır [1,2]. Elektrokimyasal kapasitörlerden olan pseudokondansatörler geçiş metali oksitleri ve iletken polimerler gibi şarj depolayabilir, yüzeyde veya yüzeye yakın olarak Faradaysal reaksiyon yoluyla yüksek enerji uygulamalarında kapasiteyi arttırmak için geliştirilmiştir [2].

Pseudokondansatörler (südokondansatörler) veya redoks süper kondansatörler, hızlı ve tersinir yüzey redoks reaksiyonu esasına dayanırlar. Bu tip kondansatörlerde yükleme (veya boşalma) elektrokimyasal olarak aktif madde üzerinde yük transferi şeklinde gerçekleşir [3,4]. Anlaşılabacağı üzere yüzey alanının büyüklüğü önemlidir ve grafende geniş yüzey alanına sahiptir.

Bazı süperkapasitör uygulamalarında grafen ve indirgenmiş grafen oksit kullanımı görülmektedir [5-9]. Karbon elementinin bal peteği örgülü yapıları olan grafen, iki boyutlu düzlemsel yapıların çok ender örneklerinden biri olarak kabul edilir. Kullandığımız kurşun kalemlerin içindeki grafit, grafen tabakalarının üst üste binmesinden oluşmaktadır. Grafen düşük maliyetli olarak üretme, grafen oksit (GO) kimyasal olarak ve tavlama ile modifiye edilebilir [10,11]. GO ve RGO çeşitli elektronik uygulamalarda, örneğin güneş pili, organik diyot vb. kullanılır, [12-15].

Bu çalışmada GO, Hummers metodu ile hazırlandı. RGO/ZnO ve RGO/TiO<sub>2</sub> hidrotermal yöntemle elde edildi. RGO/ZnO/TiO<sub>2</sub> kompozit malzemesi elde etmek içinse RGO/ZnO ile TiO<sub>2</sub> parçacıkları eşit kütlelerde karıştırıldı ve çalışmada CV ölçümleri 6 M KOH çözeltisi içinde 0,1 V/s tarama hızı ile alındı.

## 2. MATERYAL VE METOT

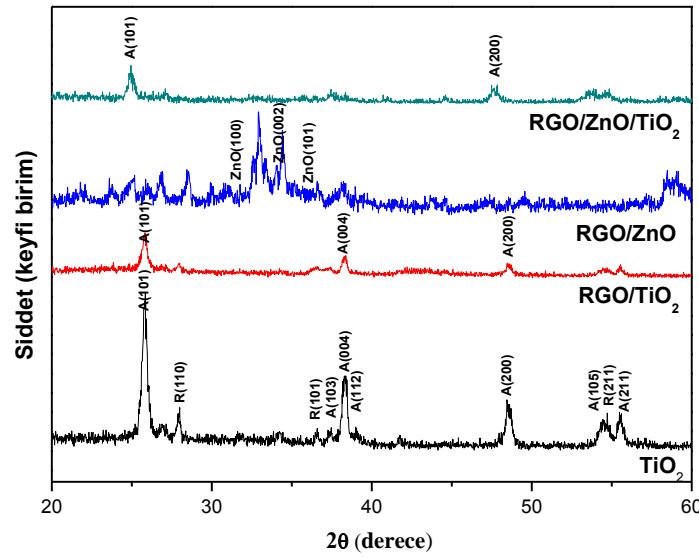
Grafen oksit (GO), Hummers metodu kullanılarak üretildi [16]. 2 g grafit tozu, buz banyosu içinde bulunan sıcaklığı yaklaşık 3°C de tutulan 20 mL sülfürik aside (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) eklendi. Çözelti koyu gri renkte yoğun bir kıvamda gelene kadar 30 dakika manyetik karıştırıcı da karıştırıldı. Daha sonra 8 g potasyum permanganat (KMnO<sub>4</sub>) ilave edildi. Sonra çözelti 35°C'deki su banyosu içerisinde bırakıldı ve 1 saat boyunca karıştırıldı. Çözelti 100 mL ultra saf su ile seyreltildi (sülfürik aside su eklendiğinde karışımın sıcaklığı arttığından bu işlem buz banyosu içerisinde ve saf suyu yavaş yavaş ekleyerek gerçekleştirildi). Ekleme sırasında çözeltinin sıcaklık değeri, 40°C ile 60°C arasında değiştiği gözlemlendi. Saf su ekleme işleminden sonra çözeltinin rengi kahverengine dönüştü ve son olarak çözeltinin sıcaklığı 35°C olarak ölçüldü. Bu aşamada çözelti önceden hazırlanan 95°C'deki su banyosuna konularak, burada 15 dakika bekletildi. Çözeltinin sıcaklığı da 95°C'ye ulaştığında çözelti 300 mL ultra saf su ile tekrar seyreltildi. Çözeltinin rengi sarıya dönmeye başladı ve çözeltinin sıcaklığı 65°C olarak ölçüldü. Daha sonra karışıma 20 mL %30'luk hidrojen peroksit (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) ilave edilerek artık KMnO<sub>4</sub>'in tamamen indirgenmesi sağlandı. Bekleme sonucunda çözeltide çökme gözlemlendi. Daha sonra çözelti süzgeç kâğıdından süzüldü. Elde edilen çözelti içerisindeki metal iyonlardan kurtulmak için %5'lik hidroklorik asit (HCl) içeren 800 mL'lik sulu çözelti ile yıkandı. Süzülen karışımı, içerisindeki asitten kurtarmak için 1 L'lik ultra saf su ile tekrar yıkandı. Sonra çözelti tekrar süzüldü. Elde edilen çözeltinin koyu kıvamda (çamurumsu) kahverengi olduğu gözlemlendi ve sonra çamurumsu kıvamdaki çözelti oda sıcaklığında kurutulmuş GO elde edildi. RGO/TiO<sub>2</sub> kompozit malzemesi üretilirken kullanılan çözelti için 0,1 M Hummers metoduyla üretilmiş GO'ye 20 mL saf su ve 10 mL etanol eklendi. Oluşan bu çözelti GO'in iyice çözülmesi için ultrasonik banyoda 1 saat bekletildi. Daha sonra bu çözeltiye 0,1 M TiO<sub>2</sub> eklendi ve oluşan bu karışım tekrar 1 saat ultrasonik banyoda bekletildi. TiO<sub>2</sub> (P25) nanoparçacığı Degussa firmasından (Hanau, Germany) alınmıştır. Ardından oluşan çözelti teflon kaba alınıp ağzı hava almayacak şekilde teflon bantla kapatılıp paslanmaz çelik otoklav içerisinde yerleştirildi. Otoklav, ısıtıcının içerisinde yerleştirildikten sonra ısıtıcının sıcaklığı 150°C'ye ayarlandı ve 3 saat boyunca ısıtıcıda bekletilerek RGO/TiO<sub>2</sub> kompozit malzemesi üretildi. Hidrotermal yöntemle RGO/ZnO kompozit malzemesi üretilirken yine kullanılan çözelti için 0,1 M Hummers metoduyla üretilmiş GO'ye 20 mL saf su ve 10 mL etanol eklendi. Oluşan bu çözelti GO'in iyice çözülmesi için ultrasonik banyoda 1 saat bekletildi. Daha sonra bu çözeltiye 0,1 M Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O eklendi ve oluşan bu karışım tekrar 1 saat ultrasonik banyoda bekletildi. Ardından oluşan çözelti teflon kaba alınıp ağzı hava almayacak şekilde teflon bantla kapatılıp paslanmaz çelik otoklav içerisinde yerleştirildi. Otoklav, ısıtıcının içerisinde yerleştirildikten sonra ısıtıcının sıcaklığı 150°C'ye ayarlandı ve 3 saat boyunca ısıtıcıda bekletilerek RGO/ZnO kompozit malzemesi üretildi. Üretilen kompozit madde daha sonra behere alınarak kurutuldu. RGO/ZnO/TiO<sub>2</sub> kompozit malzemesi için eşit kütlelerde RGO:ZnO ve TiO<sub>2</sub> parçacıkları alınarak saf suda 3 saat boyunca manyetik karıştırıcıda karıştırılmış ve daha sonra oda sıcaklığında kurutulmuştur. Elektrotlar yapılırken karışımda ağırlıkça %70 oranında RGO/ZnO, %20 oranında grafit tozu, %10 oranında poli tetra florin etilen (PTFE) kullanılmıştır. Hazırlanan karışım 2-butanol damlatılarak macun kıvamına getirilmiştir. Daha sonra elektrot olarak kullanılacak olan nikel foamlar 1×3 cm<sup>2</sup> ebadında kesildi ve ağırlıkları ölçülmüştür. Elde edilen macun kıvamındaki karışım

S. KERLİ

nikel foam üzerinde  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  lik alana sürülmüştür. Hazırlanan bu filmlerin döngüsel voltametri (CV) analizleri  $0,1 \text{ V/s}$  hızında,  $6 \text{ M}$  potasyum hidroksit (KOH) çözeltisi içerisinde elektrot (kompozit malzemeler), karşıt elektrot olarak platin ve kalomel elektrotu yerleştirilerek incelenmiştir. Numunelerin SEM fotoğrafları Zeiss EVO LS-10 cihazı (Zeiss, Germany) ile XRD ölçümleri içinse Philips X'pert PRO marka cihaz (PANalytical, Netherlands) kullanılarak elde edilmiştir.

### 3. BULGULAR VE TARTIŞMA

Nanoparçacıkların ve kompozit malzemelerin kırınım deseni X-ışını difraksiyon (XRD) cihazı kullanılarak ölçülmüştür. Kullanılan PhilipsX'pert PRO marka XRD cihazı, çalışma aralığı  $40 \text{ kV}$ ,  $30 \text{ mA}$  olarak ayarlanmış ve ölçümler monokromatik  $\text{CuK}\alpha$  radyasyonu ( $\lambda = 0,154056 \text{ nm}$ ) kullanılarak yapılmıştır. Cihazın ölçüm aralığı  $20^\circ$ 'den  $60^\circ$ 'ye, adım aralığı  $0,02^\circ$  artacak ve her bir adımda bekleme süresi  $0,5$  saniye olacak şekilde ayarlanmıştır. Şekil 1'de;  $\text{TiO}_2$ 'e ait kırınım deseninde anataz ve rutil fazları görülmektedir. Genel olarak bu fazların oranı %75 anataz ve %25 rutil olarak bilinmektedir. Bu indislerin belirlenmesinde PhilipsXpert PRO marka XRD cihazının kütüphanesinde bulunan Anataz için PDF-2 reference code: 00-021-1272, Rutil için PDF-2 reference code 00-021-1276 adlı dosya dikkate alınmıştır. RGO/ $\text{TiO}_2$  kompozit malzemesinin XRD deseninde RGO'ye ait  $20$ - $30$  derece arasındaki geniş ve yayvan pikin yanı sıra  $\text{TiO}_2$ 'e ait pikler gözlemlendi. RGO/ $\text{ZnO}$  kompozit malzemesinde özellikle  $\text{ZnO}$ 'e ait (100), (002) ve (101) pikler ve  $\text{ZnO}$ 'in hidroksitli yapılarının piklerinin baskın olduğu görülmektedir. RGO/ $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$  kompozit malzemesinin XRD deseninde ise  $\text{TiO}_2$  piklerinin baskın olduğu gözlenmektedir. Bunun nedeni kompozitteki  $\text{TiO}_2$  oranının kütlece %50 olması nedeniyle piklerinin baskın olması ve diğerlerinin piklerinin daha sönük kalmasıdır.

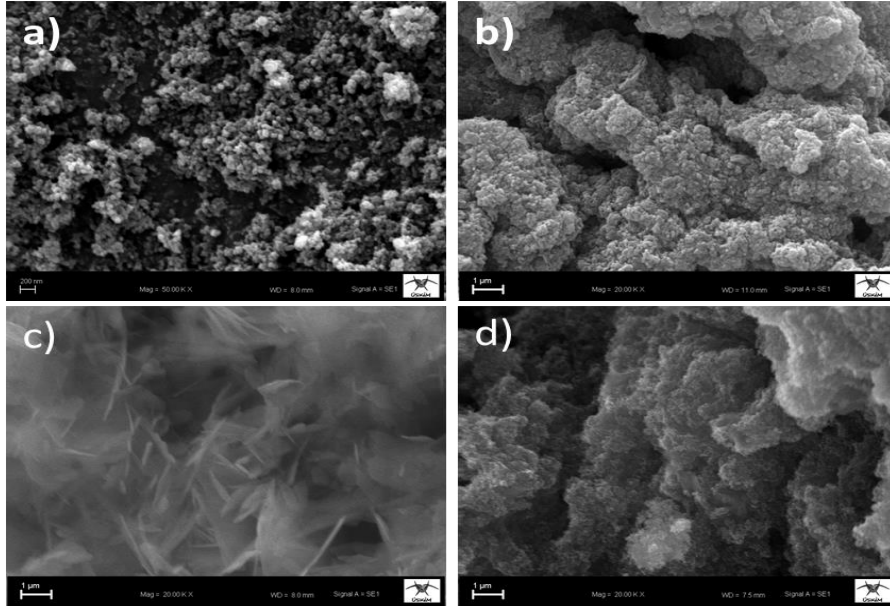


Şekil 1. Numunelerin XRD desenleri

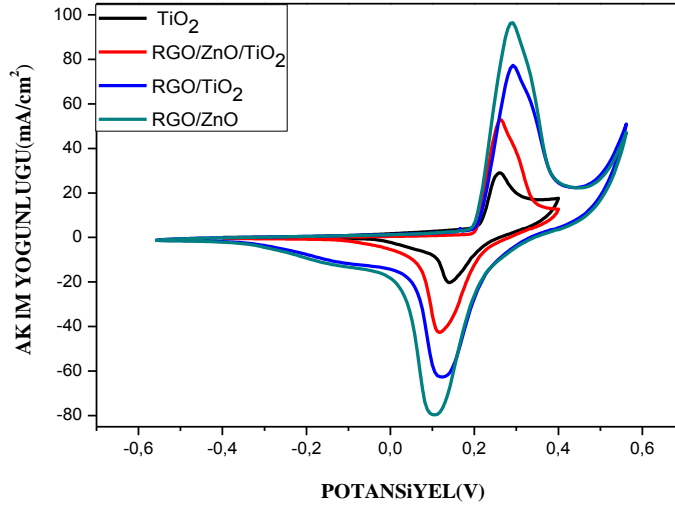
Şekil 2'de parçacıkların ve kompozit malzemelerin SEM görüntüleri bulunmaktadır. Şekil 2a'da,  $\text{TiO}_2$ 'in nano düzeyde ve  $90 \text{ nm}$ 'den küçük olduğu, Şekil 2b'de ise RGO: $\text{TiO}_2$  malzemesinde kümelenmelerin olduğu gözlenmektedir. RGO/ $\text{ZnO}$  (Şekil 2c) kompozit malzemelerin SEM görüntüleri incelendiğinde, RGO yaprakları arasına  $\text{ZnO}$  parçacıklarının yerleştiği gözlemlenmektedir. RGO/ $\text{ZnO}/\text{TiO}_2$  (Şekil 2d) malzemesine ait SEM görüntüsünde ise  $\text{TiO}_2$  parçacıklarının daha belirgin olduğu görülmektedir. RGO/ $\text{ZnO}$  kompozit malzemesi üretim sürecinde,  $\text{Zn}^{+2}$  öncelikle grafen oksit karboksilat anyonları tarafından tutulmuş ve grafen oksitin yaprakları arasına yerleşmiştir [17]. Bu durum hem  $\text{ZnO}$ 'in kümelenmesini hem de RGO'nin katmanlarının yığılmasını önlemiştir.

Elektrotların kapasitans ve empedans eğrileri incelenerek elektrokimyasal özellikleri araştırılmıştır. Şekil 3'te eğriler farklı redoks pik çiftleri olan, südokondansatör özellikleri gösteren grafiklerdir [18]. CV eğrisi altında kalan en küçük alanın  $\text{TiO}_2$ , en büyük alanın ise RGO/ $\text{ZnO}$  elektrotuna ait olduğu grafikte görülmektedir. Diğer bir deyişle RGO/ $\text{ZnO}$ 'in kapasitif performansı daha iyidir. Bu şekilden de görüldüğü üzere CV eğrisi altında kalan alanlar, ortalama akım değerleriyle ilişkilidir.

## İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİT-ÇİNKO OKSİT-TİTANYUM DİOKSİT KOMPOZİT MALZEME ÜRETİMİ VE UYGULAMASI



Şekil 2. Numunelerin SEM görüntüleri. a) TiO<sub>2</sub> nanoparçacığı, b) RGO/TiO<sub>2</sub> kompozit malzemesi, c) RGO/ZnO kompozit malzemesi, d) RGO/ZnO/TiO<sub>2</sub> kompozit malzemesi



Şekil 3. Elektrotların 0,1 V/s tarama hızında döngüsel voltamogram grafikleri

Elektrotların kapasitans değerleri,  $C=i/\nu \cdot m$  formülü ile hesaplanmıştır. Bu eşitlikte  $i$  ortalama akımı,  $\nu$  tarama hızını ve  $m$  nikel köpük üzerine kaplanan kompozit maddenin kütesini temsil etmektedir. Tablo 1’de RGO’in özellikle kapasitans değerine katkısının oldukça büyük olduğu hesaplanmıştır. En büyük kapasitans değerinin RGO/ZnO elektrotuna ait olduğu hesaplamalar sonucu ortaya çıkmıştır. Bunun nedeni ZnO parçacıklarının RGO tabakaları arasına girerek yığılmayı önlediği böylece kapasite için daha büyük spesifik alan sağladığı ve hızlı elektrik iletimi olduğu düşünülmektedir [18-19]. RGO/ZnO/TiO<sub>2</sub> elektrotunda ise karışımında RGO miktarı azaldığından kapasitans değerinde düşme görülmüştür.

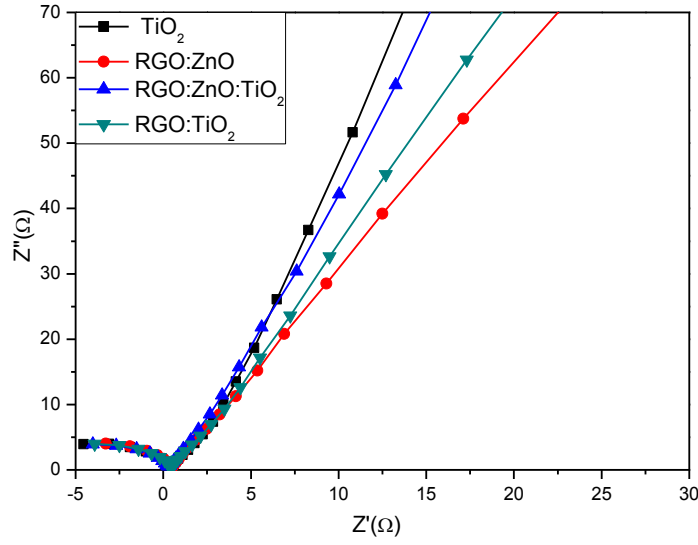
Elektrotların elektrokimyasal empedans değerlerini gösteren Nyquist grafikleri Şekil 4’te verilmiştir. Nyquist grafikleri, üretilen elektrotların reel ve imajinal empedans değerlerini göstermektedir. Empedans ölçümleri 0,01 Hz ile 100 KHz’lik frekans aralığında gerçekleştirilmiştir. Yüksek frekansta, Nyquist grafiğinin reel eksenini (x-ekseni) kestiği nokta elektrotun eşdeğer seri direncini (ESR) verir. Eşdeğer seri direnç elektrolit sıvısı (KOH), elektrot direnci ve elektrot ile akım taşıyıcı tellerin kontak direncini içerir [20]. Şekil 4’te gösterilen Nyquist

S. KERLİ

grafiklerinden  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{RGO}/\text{TiO}_2$ ,  $\text{RGO}/\text{ZnO}$  ve  $\text{RGO}/\text{ZnO}/\text{TiO}_2$  elektrotların ESR değerleri sırayla 0,4, 0,5, 0,5 ve 0,3  $\Omega$  civarında ölçülmüştür. Sonuçlar eşdeğer seri dirençlerin (ESR) birbirinden çok farklı olmadığını göstermektedir.

**Tablo 1.** Elektrotların spesifik kapasitans değerleri

Numune	Ortalama akım (mA)	Kütle (g)	Tarama hızı (mV/s)	Kapasitans (F/g)
$\text{TiO}_2$	4,243	0,0129	100	3,29
$\text{RGO}/\text{TiO}_2$	22,125	0,0113	100	19,58
$\text{RGO}/\text{ZnO}$	24,396	0,0101	100	24,15
$\text{RGO}/\text{ZnO}/\text{TiO}_2$	18,955	0,0132	100	14,36



**Şekil 4.** Elektrotların Nyquist empedans spektrumları

#### 4. SONUÇLAR

Çalışmamızda Hummers metodu ile GO üretilmiştir. Bu GO kullanılarak hidrotermal yöntemle  $\text{RGO}/\text{ZnO}$  ve  $\text{RGO}/\text{TiO}_2$  elde edilmiştir. Elde edilen  $\text{RGO}/\text{ZnO}$  ile  $\text{TiO}_2$  eşit kütlelerde karıştırılarak  $\text{RGO}/\text{ZnO}/\text{TiO}_2$  malzemesi üretilmiştir. Bu numunelerin XRD ve SEM sonuçları incelenmiştir.  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{RGO}/\text{TiO}_2$ ,  $\text{RGO}/\text{ZnO}$  ve  $\text{RGO}/\text{ZnO}/\text{TiO}_2$  kompozit malzemeleri kullanılarak süperkapasitör uygulamaları için elektrotlar yapılmış ve incelenmiştir.

Hidrotermal yöntemle  $150^\circ\text{C}$ 'de üretilen kompozit malzemelerin XRD sonuçları incelendiğinde,  $\text{RGO}/\text{ZnO}$  kompozit malzemesinde çinko oksit yapısı ve çinkonun hidroksitli yapıları görülmüştür. RGO pikinin belirgin olmadığı gözlenmiştir. Bunun nedeni, RGO'nun pik şiddetinin diğer yapıların pik şiddetlerine göreli büyüklüğünden kaynaklandığı düşünülmektedir.  $\text{RGO}/\text{TiO}_2$ 'e ise genel olarak  $\text{TiO}_2$  pikleri,  $\text{RGO}/\text{ZnO}$  ve  $\text{TiO}_2$  malzemeleri karışımında kütlece 1:1 oranında olduğundan, pik şiddetlerinde  $\text{TiO}_2$  in bazı fazları görülmektedir.  $\text{RGO}/\text{ZnO}$  kompozit malzemesinin SEM görüntülerinde, ZnO parçacıklarının grafen tabakaları arasına yerleştiği görülmüş ve  $\text{RGO}/\text{ZnO}/\text{TiO}_2$  kompozit maddesinde  $\text{TiO}_2$ 'in yoğunluğu dikkati çekmektedir. Elektrotların CV analizleri incelendiğinde, 0,1 V/s tarama hızında döngüsel voltagram ölçümü sonucu en büyük kapasitans değerinin  $\text{RGO}/\text{ZnO}$  elektrotunun sahip olduğu bulunmuştur.

#### TEŞEKKÜR

Bu çalışma Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi, Bilimsel Araştırma Projeleri birimi tarafından desteklenmiştir (Proje No: BAP-2014/4-32M).

## İNDİRGENMİŞ GRAFEN OKSİT-ÇİNKO OKSİT-TİTANYUM DİOKSİT KOMPOZİT MALZEME ÜRETİMİ VE UYGULAMASI

## KAYNAKLAR

- [1] GARCIA-GOMEZ, A., MORENO-FERNANDEZ, G., LOBATO B., CENTENO T.A., “Constant Capacitance in Nanopores of Carbon Monoliths”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 15687-15690, 2015.
- [2] GUANG FENG, SONG LI, VOLKER PRESSER AND PETER T. CUMMINGS, “Molecular Insights into Carbon Supercapacitors Based on Room-Temperature Ionic Liquids”. *J. Phys. Chem. Lett.*, 4 (19), pp 3367–3376, 2013.
- [3] AKGÜL Ö., “İndirgenmiş Grafen Oksit/Çinko Oksit Kompozit Madde Sentezi ve Süperkapasitör Uygulaması”. Yüksek Lisans Tezi. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Kahramanmaraş. 59s, 2015.
- [4] TANRIVERDİ A., “Hidrotermal Yöntemle Üretilen İndirgenmiş Grafen Oksit/Bor Katkılı ZnO Kompozit Maddesinin Süper Kondansatör Performansı”. Doktora Tezi. Kahramanmaraş Sütçü İmam Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü. Kahramanmaraş. 79s., 2015.
- [5] ROBAT SARPOUSHI, M., REZA BORHANI, M., NASIBI, M., EGHdami, B., KAZEROONI, H., “Graphene Nanosheets as Electrode Materials for Supercapacitors in Alkaline and Salt Electrolytes”. *Materials Science in Semiconductor Processing*, Volume 31, Pages 195–199, 2015.
- [6] ZHANJUN HE, YABO ZHU, “Reduced Graphene Oxide-Cuprous Oxide Hybrid Nanopowders: Solvothermal Synthesis and Electrochemical Performance”. *Materials Science in Semiconductor Processing* 27 1013–1019, 2014.
- [7] KIM, J., KIM, S., “Surface-Modified Reduced Graphene Oxide Electrodes For Capacitors by Ionic Liquids and Their Electrochemical Properties”. *Applied Surface Science* 295 31–37, 2014.
- [8] ZHANG, H., XIAOJUN LV, LI, Y., WANG Y., LI, J., “P25-Graphene Composite as a High Performance Photocatalyst”. *ACS Nano*, 4 (1), pp 380–386, 2010.
- [9] PENG, G., ELLIS J. E., XU, G., XU, X., STAR, A., “In Situ Grown TiO<sub>2</sub> Nanospindles Facilitate the Formation of Holey Reduced Graphene Oxide by Photodegradation”. *ACS Applied Materials & Interfaces* 8 (11), 7403-7410, 2016.
- [10] JUN WANG, S., GENG, Y., ZHENG, Q., KIM, J., “Fabrication of Highly Conducting And Transparent Graphene Films”. *Carbon* Volume 48, Issue 6, Pages 1815–1823, 2010.
- [11] ZHOU, X., HUANG, X., QI, X., WU, S., XUE, C., BOEY, F. Y. C., YAN, Q., CHEN, P., ZHANG, H., “In Situ Synthesis of Metal Nanoparticles on Single-Layer Graphene Oxide and Reduced Graphene Oxide Surfaces”. *J. Phys. Chem. C* 113 10842–10846, 2009.
- [12] SUN, T., WANG Z. L., SHI, Z. J., RAN, G. Z., XU, W. J., WANG, Z. Y., LI, Y. Z., DAI L., QİN, G. G., “Multilayered graphene used as anode of organic light emitting devices”. *Appl. Phys. Lett.* 96 133301, 2010.
- [13] PARK, H., ROWEHL, J. A., KANG, KIM, K., BULOVIC, V., KONG, J., “Doped Graphene Electrodes for Organic Solar Cells”. *Nanotechnology* 21 505204 (6pp), 2010.
- [14] XU, Y., LONG, G., HUANG, L., HUANG, Y., WAN, X., MA, Y., CHEN, Y., “Polymer Photovoltaic Devices with Transparent Graphene Electrodes Produced by Spin-Casting”. *Carbon* 48 3293–3311, 2010.
- [15] YIN, Z., SUN, S., SALIM, T., WU, S., HUANG, X., HE, Q., MING LAM, Y., ZHANG, H., “Organic Photovoltaic Devices Using Highly Flexible Reduced Graphene Oxide Films as Transparent Electrodes”. *ACS Nano* 4 5263–5268, 2010.
- [16] WILLIAM S., HUMMERS JR., RICHARD E. OFFEMAN, “Preparation of Graphitic Oxide”. *J. Am. Chem. Soc.*, 80 (6), pp 1339–1339, 1958.
- [17] PENG, Y., JI, J., CHEN, D., “Ultrasound Assisted Synthesis of ZnO/Reduced Graphene Oxide composites with Enhanced Photocatalytic Activity And Anti-Photocorrosion”. *Applied Surface Science* 356: 762–768, 2015.
- [18] FANG, L., ZHANG, B., LI, W., ZHANG, J., HUANG, K., ZHANG, Q., “Fabrication of Highly Dispersed ZnO Nanoparticles Embedded in Graphene Nanosheets for High Performance Supercapacitors”. *Electrochimica Acta* 148: 164–169, 2014.
- [19] IAN Y.Y. BU, HUANG, R., “One-Pot Synthesis of ZnO/Reduced Graphene Oxide Nanocomposite for supercapacitor Applications”. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 31 131–138, 2015.
- [20] ZHANG J., KONG, L.B., CAI, J.J., LUO, Y.C., KANG, L., “Nanoflake-like Cobalt Hydroxide/Ordered Mesoporous Carbon Composite for Electrochemical Capacitors”, *J. Solid State Electrochem.*, 14 2065-2075, 2010.