



Original Article

Synthesis and Electrochemical Characterization of rGO/CoFe₂O₄ Nanocomposite Material

Ngo Van Hoanh¹, Nguyen Manh Tuong¹, Nguyen Tran Hung¹, Le Trung Hieu¹,
Le Huu Thanh¹, Pham Trung Kien¹, Le Thanh Hoang³, Phung Xuan Thinh^{1,2,*}

¹*Institute of Chemistry and Materials, Nghia Do, Cau Giay, Hanoi, Vietnam*

²*Institute of Military Science and Technology, Nghia Do, Cau Giay, Hanoi, Vietnam*

³*Vinarcert Certification and Inspection JSC, Hoang Mai, Hanoi, Vietnam*

Received 22 April 2023

Revised 08 August 2023; Accepted 18 August 2023

Abstract: The reduced graphene oxide (rGO) material was modified with CoFe₂O₄ nanoparticles by a combination of aqueous precipitation at various pH conditions and reduction at high temperatures. The obtained rGO/CoFe₂O₄ nanocomposite material has a porous structure with a substantial surface area and pore volume. At pH 10, the synthesized nanocomposite has a specific surface area of 270 m²/g, and the CoFe₂O₄ particle size is approximately 50 nm. As an electrode material in a supercapacitor system, the material has a specific capacitance of 383 F/g at a current density of 0.1 A/g, and after 1000 cycles, its specific capacitance remains at 91.5%. The obtained results demonstrate that the modification of rGO with CoFe₂O₄ nanoparticles is an advanced and effective approach to enhancing the electrochemical properties of materials.

Keywords: rGO aerogel, CoFe₂O₄, composite material, supercapacitor.

* Corresponding author.

E-mail address: phungxuanthinh@gmail.com

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5558>

Tổng hợp và đặc trưng điện hóa vật liệu nanocompozit rGO/CoFe₂O₄

Ngô Văn Hoàn¹, Nguyễn Mạnh Tường¹, Nguyễn Trần Hùng¹, Lê Trung Hiếu¹, Lê Hữu Thành¹, Phạm Trung Kiên¹, Lê Thanh Hoàng³, Phùng Xuân Thịnh^{2,*}

¹Viện Hóa học - Vật liệu, Nghĩa Đô, Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

²Viện Khoa học và Công nghệ Quân sự, Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam

³Công ty Cổ phần Chứng nhận và Giám định Vinacert, Hoàng Mai, Hà Nội, Việt Nam

Nhận ngày 22 tháng 4 năm 2023

Chỉnh sửa ngày 08 tháng 8 năm 2023; Chấp nhận đăng ngày 17 tháng 8 năm 2023

Tóm tắt: Vật liệu rGO được biến tính bằng các hạt nano CoFe₂O₄ bằng phương pháp kết tủa ở các giá trị pH khác nhau, kết hợp khử ở nhiệt độ cao. Vật liệu composit rGO/CoFe₂O₄ thu được có cấu trúc xốp với diện tích bề mặt và thể tích lỗ xốp lớn. Ở điều kiện pH=10, vật liệu có diện tích bề mặt riêng đạt 270 m²/g, kích thước hạt CoFe₂O₄ khoảng 50 nm. Khi ứng dụng làm vật liệu điện cực trong hệ siêu tụ điện, vật liệu có điện dung riêng đạt 383 F/g ở mật độ dòng là 0,1 A/g, điện dung riêng duy trì ở 91,5% sau 1000 vòng nạp-phóng. Kết quả nghiên cứu cho thấy, biến tính rGO bằng các hạt nano CoFe₂O₄ là phương pháp tiên tiến và hữu hiệu để nâng cao đặc tính điện hóa của vật liệu.

Từ khóa: rGO aerogel, CoFe₂O₄, vật liệu composit, siêu tụ điện.

1. Mở đầu

Graphen oxide dạng khử (rGO) là một loại vật liệu cacbon có độ dẫn điện cao, tính ổn định cấu trúc tốt [1]. rGO đã được nghiên cứu và ứng dụng trong nhiều lĩnh vực như xúc tác [1], quang điện tử [2], sensor [3, 4]. Đặc biệt, rGO có nhiều tiềm năng để chế tạo điện cực siêu tụ điện [5, 6].

Tuy rGO có nhiều ưu điểm nhưng vẫn là vật liệu điện cực theo nguyên lý lớp kép, với điện dung riêng và tốc độ nạp phóng còn tương đối thấp. Việc kết hợp với các loại vật liệu điện cực theo nguyên lý giả điện dung cho phép tăng cường tốc độ nạp phóng cũng như điện dung riêng cho điện cực rGO. Oxit kim loại chuyển tiếp là vật liệu điện cực siêu tụ điện giả điện dung điển hình, được sử dụng để biến tính vật liệu rGO [2].

Các oxit kim loại chuyển tiếp thường được sử dụng để biến tính rGO gồm RuO₂ [7], MnO₂ [8], Co₃O₄ [9]. Tuy nhiên, các oxit đơn kim loại đều tồn tại một số hạn chế nhất định, như: độ bền cơ lý yếu, tuổi thọ sử dụng không cao [10]. Trong những năm gần đây, các oxit đa kim loại như ZnCo₂O₄, NiCo₂O₄, CoFe₂O₄ đã được quan tâm sử dụng nhiều hơn để biến tính các loại vật liệu điện cực gốc cacbon trong đó có rGO [11-13].

Trong các loại oxit đa kim loại, CoFe₂O₄ được cho là có hoạt tính điện hóa cao, chứa nhiều tâm hoạt động cung cấp cho quá trình oxi hóa khử. Do đó, CoFe₂O₄ được quan tâm nghiên cứu để biến tính vật liệu cacbon ứng dụng để chế tạo điện cực siêu tụ điện. Vật liệu composit CoFe₂O₄/rGO được Kotutha và cộng sự chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa có điện dung riêng đạt 113 F/g ở tốc độ quét thế 10 mV/s [14]. Vật liệu CoFe₂O₄/rGO hydrogel được Zheng và cộng sự chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt có điện dung riêng đạt 356 F/g ở mật độ dòng điện 0,5 A/g [13]. Các nghiên cứu trên đã chỉ ra tiềm năng của vật liệu

* Tác giả liên hệ.

Địa chỉ email: phungxuanthinh@gmail.com

<https://doi.org/10.25073/2588-1140/vnunst.5558>

composit trên cơ sở CoFe_2O_4 và graphene ứng dụng trong siêu tụ điện. Các nghiên cứu đã sử dụng phương pháp đồng kết tủa kết hợp thủy nhiệt hoặc khử hóa học yêu cầu thời gian tổng hợp dài, hiệu suất khử GO còn tương đối thấp [15].

Trong nghiên cứu này, vật liệu composit $\text{rGO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ được chế tạo bằng phương pháp đồng kết tủa trong dung dịch, kết hợp khử ở nhiệt độ cao. Phương pháp trên cho phép khử hoàn toàn vật liệu về dạng rGO và biến tính bằng hạt nano CoFe_2O_4 . Việc điều chỉnh pH hỗn hợp cho phép điều chỉnh được mật độ và kích thước hạt CoFe_2O_4 trên bề mặt rGO. Vật liệu chế tạo được ứng dụng để chế tạo điện cực siêu tụ điện và được đánh giá đặc trưng điện hóa bằng các phương pháp hiện đại.

2. Thực nghiệm

2.1. Phương pháp chế tạo vật liệu $\text{rGO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$

Hỗn hợp GO phân tán trong nước (10 mg/mL) được chế tạo theo phương pháp Hummer cải tiến [16]. Cân chính xác 0,0437 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($1,5 \cdot 10^{-4}$ mol) và 0,1212 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ($3,0 \cdot 10^{-4}$ mol) và hòa tan trong 50 mL hỗn hợp GO. Khuấy đều hỗn hợp bằng máy khuấy trong thời gian 1 giờ. Sử dụng dung dịch NH_4OH điều chỉnh pH hỗn hợp. Ly tâm, rửa hỗn hợp bằng nước cất đến khi trung hòa. Hỗn hợp thu được được phân tán lại trong 50 mL nước cất bằng máy khuấy từ và siêu âm. Làm lạnh hỗn hợp về -40°C trong thời gian 2 giờ, đông khô trong 24 giờ, nung trong môi trường khí N_2 ở 500°C thu được vật liệu $\text{rGO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ [17]. Tùy vào giá trị pH hỗn hợp mà các mẫu vật liệu được kí hiệu $\text{rGO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-x}$ với x là giá trị pH hỗn hợp.

2.2 Phương pháp đánh giá đặc trưng vật liệu

Vật liệu chế tạo được chụp kính hiển vi điện tử quét (SEM) trên thiết bị S4800-Hitachi và chụp ảnh kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) trên thiết bị JEM 2100, Joel; phân tích nhiễu xạ tia X trên thiết bị Bruker D8-Advance với góc 2θ từ 10° đến 70° ; chụp phổ Raman trên

thiết bị Thermo Scientific DXR3 Raman Microscope; được xác định diện tích bề mặt riêng và phân bố lỗ xốp bằng phương pháp hấp phụ-giải hấp phụ khí N_2 trên thiết bị Tri Start 3000 sau khi degas ở 250°C trong 5 giờ.

Vật liệu chế tạo được sử dụng để chế tạo điện cực siêu tụ điện. Hỗn hợp vật liệu: PVDF: Super P: NMP = 80:10:10:500 được nghiền bằng máy nghiền bi hành tinh với tốc độ 500 vòng/phút trong thời gian 1 giờ. Phủ hỗn hợp trên lên màng nikel (đường kính 0,8 mm) và sấy trong tủ sấy chân không ở nhiệt độ 80°C trong 12 giờ thu được điện cực siêu tụ điện. Hệ điện cực siêu tụ điện có khối lượng vật liệu bằng nhau (khoảng 2 mg) được sử dụng để lắp thành siêu tụ điện và tiến hành đo đặc trưng điện hóa.

Đặc trưng điện hóa của vật liệu chế tạo khi sử dụng trong chế tạo điện cực siêu tụ điện được khảo sát bằng phương pháp quét thế vòng (CV) ở tốc độ 5 mV/s, 10 mV/s, 20 mV/s, 50 mV/s và 100 mV/s; nạp- phóng dòng không đổi (GCD) ở các mật độ dòng 0,1 A/g, 0,2 A/g, 0,3 A/g, 0,5 A/g và 1,0 A/g và đo tổng trở trên thiết bị Autolab PGSTAT309n (Metrohm, Switzerland).

3. Kết quả và thảo luận

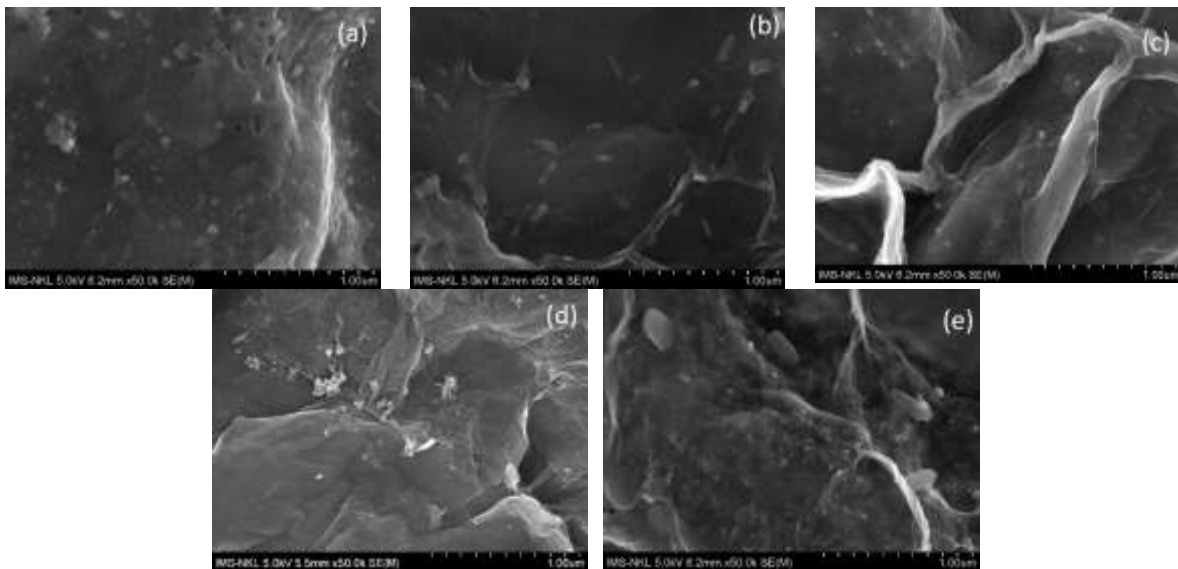
Các mẫu vật liệu $\text{rGO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ được khảo sát đặc trưng hình thái bề mặt bằng phương pháp SEM (Hình 1a-e). Với các mẫu $\text{rGO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-8}$; $\text{rGO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-9}$; $\text{rGO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-10}$, các hạt CoFe_2O_4 có kích thước khoảng 30-50 nm phân bố khá đồng đều trên bề mặt tấm rGO. Còn với các mẫu $\text{rGO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-11}$ và $\text{rGO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-12}$ có hiện tượng co cụm của các hạt CoFe_2O_4 , kích thước các hạt trên cũng lớn hơn vào khoảng 100 nm. Có thể thấy, ở điều kiện pH lớn, các hạt nano CoFe_2O_4 có xu hướng tăng kích thước và giảm tính đồng đều. Nguyên nhân của hiện tượng trên là do ở pH cao, quá trình kết tủa hydroxit diễn ra nhanh và mạnh hơn, khiến sự hình thành các hạt CoFe_2O_4 không đồng đều [18, 19].

Ảnh TEM của mẫu vật liệu $\text{rGO}/\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-10}$ cho thấy sự xuất hiện của các hạt CoFe_2O_4

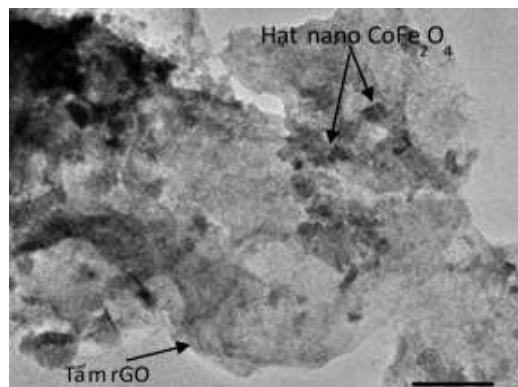
có kích thước khoảng 50 nm rõ nét trên bề mặt các tấm mỏng rGO (Hình 2).

Diện tích bề mặt riêng và phân bố lỗ xốp là các đặc tính cơ bản, quan trọng của vật liệu rGO/CoFe₂O₄, ảnh hưởng trực tiếp đến đặc tính điện hóa của chúng khi sử dụng làm vật liệu siêu tụ điện. Giảm đồ hấp phụ-giải hấp phụ khí N₂ và phân bố lỗ xốp của các mẫu rGO/CoFe₂O₄ được trình bày trên Hình 3. Các

mẫu vật liệu rGO/CoFe₂O₄ đều có các đường cong hấp phụ-giải hấp phụ khí N₂ kiểu IV, đặc trưng cho loại vật liệu có cấu trúc mao quản trung bình. Các mẫu rGO/CoFe₂O₄ tồn tại một lượng lớn lỗ xốp kích thước lớn trên 20 nm. Đây là lỗ xốp được hình thành giữa các cạnh của tấm rGO được bao phủ bởi hạt CoFe₂O₄, giúp lưu giữ và khuếch tán các ion của dung dịch điện phân.



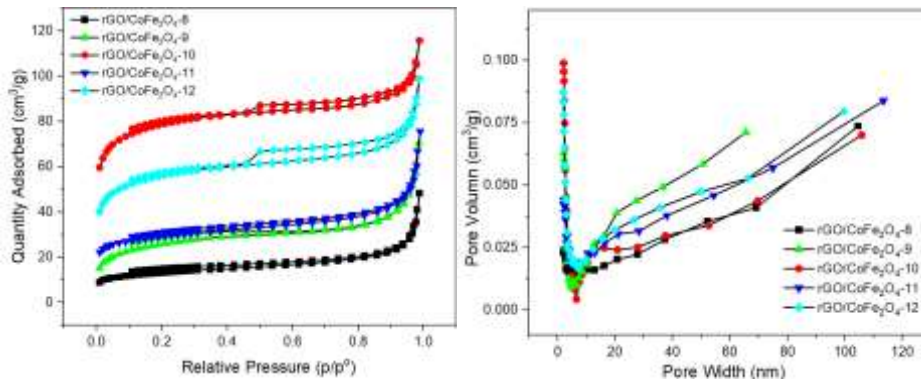
Hình 1. Ảnh SEM các mẫu (a) rGO/CoFe₂O₄-8, (b) rGO/CoFe₂O₄-9, (c) rGO/CoFe₂O₄-10, (d) rGO/CoFe₂O₄-11, (e) rGO/CoFe₂O₄-12.



Hình 2. Ảnh TEM của mẫu rGO/CoFe₂O₄-10.

Diện tích bề mặt riêng của các mẫu rGO/CoFe₂O₄ lần lượt là 92 m²/g, 101 m²/g, 270 m²/g, 193 m²/g, 162 m²/g. Thông thường, sự kết tụ của hạt CoFe₂O₄ có thể khiến lỗ xốp trên bề mặt và giữa các tấm rGO bị che phủ. Tuy vậy,

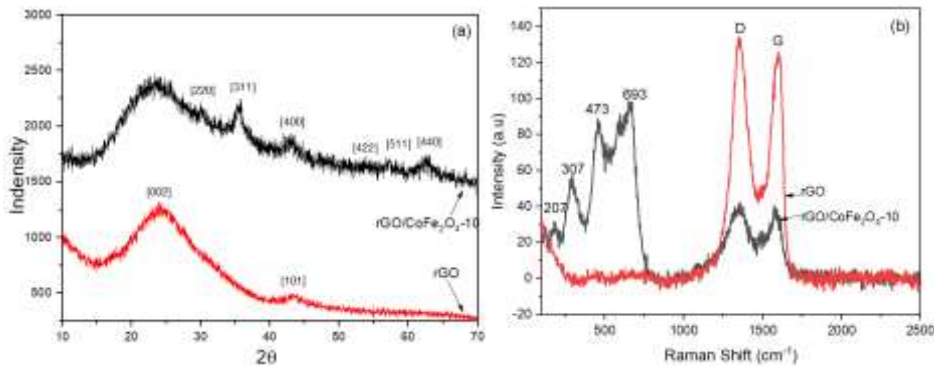
mẫu rGO/CoFe₂O₄-10 lại cho diện tích bề mặt và thể tích lỗ xốp cao hơn so với các mẫu còn lại. Sự hình thành các hạt CoFe₂O₄ ở một mức độ nào đó trên bề mặt tấm GO có thể là tác nhân tách lớp khiến khoảng cách giữa các lớp GO tăng lên.



Hình 3. Giản đồ hấp phụ-giải hấp phụ khí N_2 và phân bố lỗ xốp của các mẫu rGO/CoFe $_2$ O $_4$.

Đặc trưng về thành phần pha của vật liệu composit rGO/CoFe $_2$ O $_4$ được chỉ ra từ các kết quả giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) và phổ raman (Hình 4). Giản đồ XRD của mẫu rGO chỉ xuất hiện hai pic đặc trưng ở $2\theta = 25,6^\circ$ và $42,9^\circ$, là các đỉnh đặc trưng của vật liệu cacbon có độ graphit cao [002] và [101]. Với mẫu rGO/CoFe $_2$ O $_4$ -10, có thể quan sát thấy các đỉnh pic đặc trưng cho mặt tinh thể dạng lập phương tâm mặt [220]; [311]; [400]; [422]; [511] và [440] của hạt CoFe $_2$ O $_4$ [18].

Phổ Raman mẫu rGO chỉ có sự xuất hiện của 2 pic ở 1355 cm^{-1} và 1590 cm^{-1} đặc trưng cho band D và G của rGO. Phổ Raman của các mẫu rGO/CoFe $_2$ O $_4$ vẫn cho thấy sự xuất hiện của các pic kể trên tuy nhiên cường độ đã suy giảm đi khá nhiều. Thay vào đó, các pic đặc trưng cho hạt nano CoFe $_2$ O $_4$ xuất hiện ở các vị trí 207 cm^{-1} , 307 cm^{-1} , 473 cm^{-1} và 693 cm^{-1} . Phổ Raman cho thấy CoFe $_2$ O $_4$ tạo thành có phân bố cation ở dạng $[\text{Fe}_{0,69}\text{Co}_{0,31}](\text{Co}_{0,69}\text{Fe}_{1,31})\text{O}_4$ [20].



Hình 4. Giản đồ nhiễu xạ tia X (a) và phổ Raman (b) mẫu rGO/CoFe $_2$ O $_4$.

Đặc tính điện hóa của các loại vật liệu chế tạo được thể hiện trên Hình 5. Hình 5a thể hiện đường cong quét thế vòng của các mẫu vật liệu rGO/CoFe $_2$ O $_4$ ở tốc độ quét thế 20 mV/s. Đường cong CV các mẫu rGO/CoFe $_2$ O $_4$ có tính đối xứng cao cho thấy tính thuận nghịch của quá trình điện hóa là khá tốt. Có thể nhận định cơ chế tích trữ và giải phóng điện năng chủ yếu dựa trên quá trình hấp phụ và giải hấp phụ trên bề mặt vật liệu. Mẫu rGO/CoFe $_2$ O $_4$ -10 có diện tích đường cong CV lớn nhất, diện tích đại diện

cho hiệu ứng giả điện dung rõ ràng hơn cả so với các mẫu còn lại. Đường cong quét thế vòng (CV) của mẫu rGO/CoFe $_2$ O $_4$ -10 ở các tốc độ quét cao hơn vẫn giữ được tính đối xứng (Hình 5b), chứng tỏ vật liệu điện cực vẫn duy trì được tính thuận nghịch ở tốc độ quét cao.

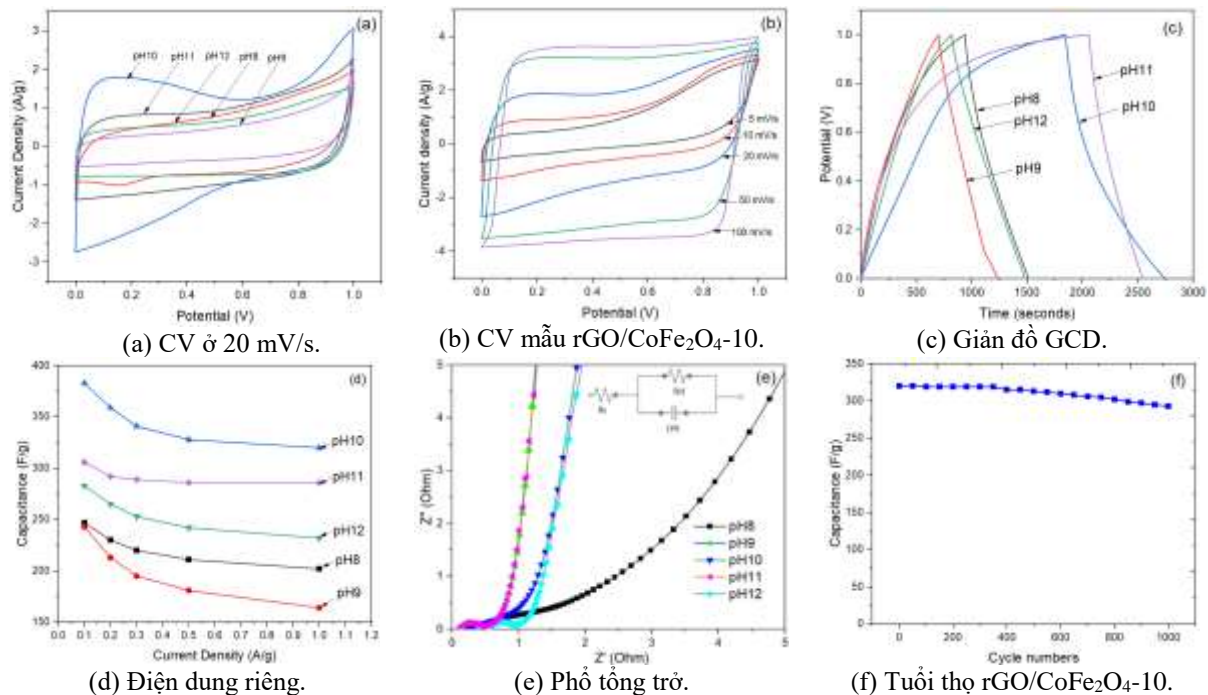
Đường cong phóng điện của các mẫu vật liệu ở mật độ dòng 0,2 A/g (Hình 5c) đều có độ võng nhất định cho thấy hiệu ứng giả điện dung của CoFe $_2$ O $_4$ đối với điện cực. Kết quả tính toán cho thấy, ở mật độ dòng 0,2 A/g, các mẫu vật

liệu có điện dung riêng khá cao, lần lượt đạt 213 F/g; 230 F/g; 359 F/g; 292 F/g và 265 F/g. Có thể thấy, khi pH tăng dần thì điện dung riêng có xu hướng tăng và đạt tốt nhất ở điều kiện pH=10, sau đó lại giảm dần khi pH tăng cao. Kết quả đo điện dung riêng là phù hợp với các kết quả chụp ảnh SEM, diện tích bề mặt riêng và phân bố lỗ xốp. Mẫu rGO/CoFe₂O₄-10 với các hạt CoFe₂O₄ kích thước nhỏ, phân bố đồng đều trên bề mặt tấm rGO giúp tăng cường tốc độ khuếch tán của điện tích. Lượng CoFe₂O₄ trên bề mặt không làm giảm nhiều diện tích bề mặt và lỗ xốp của vật liệu rGO, từ đó vẫn đảm bảo khả năng tích trữ ion cho vật liệu điện cực.

Hình 5d cho thấy ảnh hưởng của mật độ dòng đến điện dung riêng của vật liệu điện cực rGO/CoFe₂O₄. Mật độ dòng cao tức tốc độ nạp phóng nhanh khiến hiệu quả sử dụng bề mặt điện cực suy giảm khiến dung lượng riêng của chúng có xu hướng giảm. Tuy nhiên, điện cực

rGO/CoFe₂O₄ vẫn cho thấy khả năng duy trì điện dung ở tốc độ nạp-phóng cao. Điện dung riêng của điện cực rGO/CoFe₂O₄-10 ở mật độ dòng 0,1 A/g, 0,2 A/g, 0,3 A/g, 0,5 A/g và 1,0 A/g lần lượt là 383 F/g; 359 F/g; 341 F/g; 328 F/g; 320 F/g. Khi mật độ dòng đạt 1,0 A/g, điện dung riêng vẫn duy trì đạt 83,6% so với mật độ dòng 0,1 A/g. Điều này cho thấy vật liệu chế tạo có độ ổn định làm việc tốt ở nhiều mật độ dòng nạp phóng khác nhau.

Phổ tổng trở của các mẫu vật liệu điện cực rGO/CoFe₂O₄ được trình bày trên Hình 5e. Kết quả đo phổ tổng trở cho thấy, các mẫu vật liệu có điện trở nội và điện trở chuyển điện tích khá thấp. Mẫu rGO/CoFe₂O₄-10 có điện trở thấp nhất với điện trở nội chỉ là 0,007 Ω, điện trở chuyển điện tích khoảng 0,26 Ω. Tính dẫn điện tốt của rGO và tốc độ chuyển hóa điện tích nhanh của CoFe₂O₄ bằng phản ứng oxi hóa khử giúp làm giảm đáng kể điện trở nội và điện trở chuyển điện tích của vật liệu rGO/CoFe₂O₄ [15, 21].



Hình 5. Đặc tính điện hóa của vật liệu composit rGO/CoFe₂O₄.

Đặc tính điện hóa tốt của vật liệu rGO/CoFe₂O₄ còn được thể hiện tuổi thọ nạp phóng của điện cực siêu tụ điện (Hình 5f). Sau

1000 vòng nạp phóng liên tục, điện cực rGO/CoFe₂O₄-10 vẫn duy trì điện dung riêng ở mức 91,5% so với ban đầu.

4. Kết luận

Nghiên cứu đã sử dụng phương pháp đồng kết tủa kết hợp khử nhiệt để chế tạo và ứng dụng vật liệu compozit rGO/CoFe₂O₄ trong siêu tụ điện. Đây là phương pháp đơn giản nhưng hiệu quả để không chế quá trình phủ các hạt nano lên bề mặt rGO. Các hạt CoFe₂O₄ có kích thước mịn, phân bố đồng đều dễ dàng trở thành các tâm hoạt động oxy hóa khử nhằm tăng cường tốc độ khuếch tán các ion trên bề mặt điện cực. Điều kiện pH phù hợp cho chế tạo vật liệu là pH=10. Vật liệu compozit thu được có diện tích bề mặt riêng lớn (270 m²/g), điện dung riêng cao đạt 383 F/g ở mật độ dòng là 0,1 A/g, điện trở thấp với điện trở nội là 0,007 Ω, điện trở chuyển điện tích là 0,26 Ω, điện dung riêng duy trì ở 91,5% sau 1000 vòng nạp-phóng. Vật liệu compozit rGO/CoFe₂O₄ hứa hẹn có thể ứng dụng trong chế tạo điện cực siêu tụ điện hiệu năng cao.

Lời cảm ơn

Trân trọng cảm ơn sự tài trợ kinh phí của đề tài Nghiên cứu Khoa học Công nghệ số 06/2023/HĐKHCN-HHVL cho nghiên cứu này.

Tài liệu tham khảo

- [1] L. H. Poudeh, M. Yildiz, Y. Menciloglu, B. S. Okan, Three-Dimensional Graphene-Based Structures: Production Methods, Properties, and Applications, in Handbook of Graphene Set, 2019, pp. 359-387, <https://doi.org/10.1002/9781119468455.ch11>.
- [2] Y. Fan, N. H. Shen, F. Zhang, Q. Zhao, H. Wu, Q. Fu, Z. Wei, H. Li, C. M. Soukoulis, Graphene Plasmonics: A Platform for 2D Optics, *Advanced Optical Materials*, Vol. 7, 2019, pp. 1800537, <https://doi.org/10.1002/adom.201800537>.
- [3] A. M. M. Hammam, M. E. Schmidt, M. Muruganathan, S. Suzuki, H. Mizuta, Sub-10 nm Graphene Nano-ribbon Tunnel Field-Effect Transistor, *Carbon*, Vol. 126, 2018, pp. 588-593, <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.09.091>.
- [4] S. Hemanth, A. Halder, C. Caviglia, Q. Chi, S. S. Keller, 3D Carbon Microelectrodes with Bio-Functionalized Graphene for Electrochemical Biosensing, *Biosensors (Basel)*, Vol. 8, 2018, pp. 1-9, <https://doi.org/10.3390/bios8030070>.
- [5] S. P. Lee, G. A. M. Ali, H. H. Hegazy, H. N. Lim, K. F. Chong, Optimizing Reduced Graphene Oxide Aerogel for a Supercapacitor, *Energy and Fuels*, Vol. 35, 2021, pp. 4559-4569, <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c04126>.
- [6] B. Wang, T. Ruan, Y. Chen, F. Jin, L. Peng, Y. Zhou, D. Wang, S. Dou, Graphene-based Composites for Electrochemical Energy Storage, *Energy Storage Materials*, Vol. 24, 2020, pp. 22-51, <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.08.004>.
- [7] J. Zhao, J. Zhang, H. Yin, Y. Zhao, G. Xu, J. Yuan, X. Mo, J. Tang, F. Wang, Ultra-Fine Ruthenium Oxide Quantum Dots/Reduced Graphene Oxide Composite as Electrodes for High-Performance Supercapacitors, *Nanomaterials*, Vol. 12, 2022, pp. 1207-1210, <https://doi.org/10.3390/nano12071210>.
- [8] Y. Li, L. Xu, J. Gao, X. Jin, Hydrothermal Fabrication of Reduced Graphene Oxide/Activated carbon/MnO₂ Hybrids with Excellent Electrochemical Performance for Supercapacitors, *RSC Adv.*, Vol. 7, 2017, pp. 39024-39033, <https://doi.org/10.1039/C7RA07056J>.
- [9] L. Xie, F. Su, L. Xie, X. Li, Z. Liu, Q. Kong, X. Guo, Y. Zhang, L. Wan, K. Li, C. Lv, C. Chen, Self-Assembled 3D Graphene-Based Aerogel with Co₃O₄ Nanoparticles as High-Performance Asymmetric Supercapacitor Electrode, *ChemSusChem*, Vol. 8, 2015, pp. 2917-2926, <https://doi.org/10.1002/cssc.201500355>.
- [10] Y. Wang, J. Guo, T. Wang et al., Mesoporous Transition Metal Oxides for Supercapacitors, *Nanomaterials (Basel)*, Vol. 5, 2015, pp. 1667-1689, <https://doi.org/10.3390/nano5041667>.
- [11] Z. Gao, L. Zhang, J. Chang, Z. Wang, D. Wu, F. Xu, Y. Guo, K. Jiang, ZnCo₂O₄ -reduced Graphene Oxide Composite with Balanced Capacitive Performance in Asymmetric Supercapacitors, *Applied Surface Science*, Vol. 442, 2018, pp. 138-147, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.02.152>.
- [12] J. Pan, S. Li, F. Li, T. Yu, Y. Liu, L. Zhang, L. Ma, M. Sun, X. Tian, The NiFe₂O₄/NiCo₂O₄/GO Composites Electrode Material Derived from Dual-MOF for High Performance Solid-state Hybrid Supercapacitors, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 609, 2021, pp. 125650, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125650>.
- [13] L. Zheng, L. Guan, G. Yang, C. Sanming, H. Zheng, One-pot synthesis of CoFe₂O₄ /rGO

- hybrid Hydrogels with 3D Networks for High Capacity Electrochemical Energy Storage Devices, *RSC Advances*, Vol. 8, 2018, pp. 8607-8614, <https://doi.org/10.1039/C8RA00285A>.
- [14] I. Kotutha, T. Duangchuen, E. Swatsitang, W. Meewasana, J. Khajonrit, S. Maensiri, Electrochemical Properties of rGO/CoFe₂O₄ Nanocomposites for Energy Storage Application, *Ionics*, Vol. 25, 2019, pp. 5401-5409, <https://doi.org/10.1007/s11581-019-03114-1>.
- [15] B. Rani, N. K. Sahu, Electrochemical Properties of CoFe₂O₄ Nanoparticles and its rGO Composite for Supercapacitor, *Diamond and Related Materials*, Vol. 108, 2020, pp. 107978, <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.107978>.
- [16] N. I. Zaaba, K. L. Foo, U. Hashim, S. J. Tan, W. W. Liu, C. H. Voon, Synthesis of Graphene Oxide using Modified Hummers Method: Solvent Influence, *Procedia Engineering*, Vol. 184, 2017, pp. 469-477, <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.04.118>.
- [17] Y. Cheng, S. Zhou, P. Hu, G. Zhao, Y. Li, X. Zhang, W. Han, Enhanced Mechanical, Thermal, and Electric properties of Graphene Aerogels via Supercritical Ethanol Drying and High-temperature Thermal Reduction, *Scientific Reports*, Vol. 7, 2017, pp. 1439, <https://doi.org/10.1038/s41598-017-01601-x>.
- [18] A. Shanmugavani, R. K. Selvan, S. Layek, L. Vasylechko, S. Chinnappanadar, Influence of pH and Fuels on the Combustion Synthesis, Structural, Morphological, Electrical and Magnetic Properties of CoFe₂O₄ Nanoparticles, *Materials Research Bulletin*, Vol. 71, 2015, pp. 122-132, <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.04.008>.
- [19] J. Thomas, N. Thomas, F. Girgsdies, M. Beherns, X. Huang, V. D. Sudheesh, V. Sebastian, Synthesis of Cobalt Ferrite Nanoparticles by Constant pH Co-precipitation and Their High Catalytic Activity in CO Oxidation, *New Journal of Chemistry*, Vol. 41, 2017, pp. 7356-7363, <https://doi.org/10.1039/C7NJ00558J>.
- [20] P. Chandramohan, M. P. Srinivasan, S. Velmurugan, S. V. Narasimhan, Cation Distribution and Particle Size Effect on Raman Spectrum of CoFe₂O₄, *Journal of Solid State Chemistry*, Vol. 184, 2011, pp. 89-96, <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2010.10.019>.
- [21] C. Lee, H. Chang, H. D. Jang, Preparation of CoFe₂O₄-Graphene Composites Using Aerosol Spray Pyrolysis for Supercapacitors Application, *Aerosol and Air Quality Research*, Vol. 19, 2018, pp. 443-448, <https://doi.org/10.4209/aaqr.2018.10.0372>.