

مقایسه احیای اکسید گرافن با روش‌های الکتروشیمیایی جریان ثابت و پالس جریان روی فوم نیکل -

اکسید نیکل

مجید میرزایی^۱، چنگیز دهقانیان^{۲*}

۱ دانشجوی دکتری، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، پردیس دانشکده فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران

۲ استاد، گروه خوردگی و حفاظت از مواد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، پردیس دانشکده فنی، دانشگاه تهران، تهران، ایران



چکیده

در این تحقیق یک روش جدید، غیر سمی و دومرحله‌ای برای ساختن الکتروکد اکسید گرافن احیاشده به روش الکتروشیمیایی (ERGO) روی فوم نیکل - اکسید نیکل معرفی شده است. این روش شامل قطره‌چکانی اکسید گرافن روی فوم نیکل - اکسید نیکل و احیای آن با روش‌های جریان ثابت و پالس جریان کاتدی می‌باشد. ساختار حاصل شده به‌وسیله‌ی میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) و طیف‌سنجی رامان (Raman spectroscopy) مورد بررسی قرار گرفته شد. اندازه‌گیری‌های امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) نیز برای مطالعه رفتار الکتروشیمیایی الکتروکد انجام گرفته شد. تصاویر SEM نشان داد که در روش جریان پالسی چروکیدگی صفحه‌های گرافنی سنتز شده افزایش یافته است. آزمون رامان نیز نشان داد که روش جریان پالسی نسبت به روش جریان ثابت برای احیای اکسید گرافن موثرتر می‌باشد و در نهایت نتایج XRD حاکی از افزایش فاصله بین صفحه‌های گرافنی در حالت پالس جریان بود. مقدار مقاومت سری معادل که یکی از مشخصه‌های اصلی در ذخیره‌سازی انرژی می‌باشد، در امپدانس مورد بررسی قرار گرفت و این مقدار در روش جریان پالسی کمتر بود. عملکرد الکتروشیمیایی مناسب الکتروکد احیا شده با روش جریان پالسی به ساختار متخلخل الکتروکد برمی‌گردد که یک سطح ویژه‌ی بالا، مسیر نفوذ کوتاه شده برای یون‌ها و مسیرهای انتقال برای الکترون‌ها را فراهم کرده است. عملکرد عالی الکتروکد باعث شده که این الکتروکد برای کاربردهای ذخیره‌سازی انرژی گزینه‌ی قابل‌دسترس و مناسبی باشد.

تاریخ دریافت:

۹۷/۱۱/۰۶

تاریخ پذیرش:

۹۸/۰۲/۲۲

اکسید گرافن احیا شده به روش الکتروشیمیایی، جریان ثابت،

پالس جریان

واژگان کلیدی



AMNC

Comparison between constant current electrochemical and pulse current approach in reduction of graphene oxide on nickel-nickel oxide foam

M. Mirzaee¹, Ch. Dehghanian^{2*}

1. Phd student, School of Metallurgy and Materials Engineering, Faculty of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran

2. Professor, School of Metallurgy and Materials Engineering, Faculty of Engineering, University of Tehran, Tehran, Iran

Abstract

This study introduced a novel, nontoxic, scalable, two-step method for the fabrication of nickel-nickel oxide foam/electrochemically reduced graphene oxide (ERGO) electrodes. This procedure included drop cast and graphene oxide (GO) reduction by constant current and pulse current methods. The result of structure was investigated by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements are carried out to study the electrochemical behavior of ERGO/Ni-NiO foam electrodes. SEM images revealed that the wrinkling degree of the synthesized graphene layers increased in pulse current method. The Raman test results showed that the current density pulse method is more efficient in comparison with constant current method. The XRD also showed that the interlayer spacing between the graphene sheets was higher in the pulse current method. The ERGO/Ni-NiO foam fabricated by pulse current method provided the least ESR value, and thus the highest rate charge/discharge process. The desirable electrochemical performance of ERGO/Ni-NiO foam electrode was mainly attributed to its irregular porous structure provided a large specific area, short ion diffusion distances and transport pathways for electrons. High-performance ERGO/Ni-NiO foam hybrid electrode materials made it as a reliable and accessible candidate for application in electrochemical energy storage.

Keywords

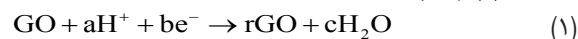
Electrochemically reduced graphene oxide,
Constant current, Pulse current

۱- مقدمه

مواد کربنی متخلخل سطح ویژه‌ی بالایی دارند و با افزایش مساحت سطح ظرفیتشان به‌طور خطی افزایش نمی‌یابد. رسانایی کم و ظرفیت پایین مواد کربنی متخلخل کاربردشان در دستگاه‌های ذخیره‌سازی انرژی محدود می‌کند. به‌عبارت‌دیگر دستگاه‌های ذخیره‌سازی انرژی پایه نانولوله کربنی عملکردهای مورد انتظار را برآورده نمی‌کنند که شاید یکی از دلایلش مقاومت اتصال بین الکتروود و کلکتور باشد [۱]. بنابراین به‌منظور بهبود عملکرد دستگاه‌های ذخیره‌سازی انرژی، چندین مطالعه روی مرفولوژی مواد کربنی متمرکز شده است. گرافن، یک لایه ضخیم دو بعدی با مرفولوژی منحصر به فرد می‌باشد که به‌عنوان الکتروود پیشنهاد شده است. گرافن خواص منحصر به فردی از قبیل رسانایی الکتریکی بالا ($2.0 \times 10^5 \text{ S.m}^{-1}$)، سطح بالا ($2600 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) و پایداری شیمیایی را به خود اختصاص داده است [۲]. همچنین گرافن می‌تواند به‌همه ابعاد دیگر مواد کربنی دربیاید، در صورت پیچیده شدن به ساختار صفر بعدی باکی بال، دوران حول محور طولی به ساختار یک بعدی نانولوله‌ی کربنی یا انباشته شدن به گرافیت سه بعدی دربیاید. در سال‌های اخیر روش‌های زیادی برای سنتز گرافن ایجاد شده است. در عمده‌ی این کارها، به‌منظور بهره بردن از خواص مطلوب گرافن که در بالا اشاره شد، محققان مجبور شده‌اند که مواد را با احتیاط زیاد و اجتناب از به هم ملحق شدن صفحه‌های گرافنی سنتز کنند. در ادامه به شماری از این روش‌ها اشاره می‌شود. احیای شیمیایی اکسید گرافن با حذف گروه‌های عاملی به‌وسیله‌ی عواملی مانند هیدروکوتینین، سدیم تترا هیدرو بورات (NaBH_4)، هیدرازین ابدار، بخار هیدرازین یا هیدرازین به همراه آمونیاک (NH_3) انجام می‌شود. این عوامل احیاکننده بسیار سمی هستند و باید با احتیاط فراوان با آن‌ها کار شود. علاوه بر این رسیدن به گرافن نسبتاً خالص از روش‌های شیمیایی دشوار است؛ بنابراین توسعه‌ی یک روش کارآمد و مؤثر که بتوان فیلم گرافنی را روی زیرلایه رسانا رسوب‌نشانی کرد هنوز به‌عنوان چالش تلقی می‌شود. تکنیک‌های رسوب‌دهی باید کاملاً با زیرلایه‌های مختلف و پیچیده سازگار بوده و فرآیند در دمای پایین‌تری صورت گرفته شود. در سال‌های اخیر، سنتز الکتروشیمیایی گرافن توجه‌های زیادی را به خود جلب کرده است. کاربردها و روش‌های احیای الکتروشیمیایی اکسید گرافن در تحقیقات متعددی گزارش شده است. برای مثال اکسید گرافن احیا شده با روش ولتامتری سیکلی و پتانسیل ثابت در کاربردهای الکتروکاتالیست [۳]، بیوسنسر [۴] و ابرخازن [۶] گزارش شده است. همچنین کامپوزیت‌های پلی آلیلین / اکسید گرافن احیا شده (rGO)، هیدروکسید نیکل / اکسید گرافن احیا شده و نانولوله کربنی تک جداره / اکسید گرافن احیا شده با روش‌های ولتامتری سیکلی و الکتروفوریتیک کاربردهای ابرخازنی‌شان گزارش شده است. در تحقیقی دیگر با روش پتانسیل ثابت گروه‌های عاملی اکسید گرافن کمتر شده و برای کاربردهای ذخیره سازی مد نظر قرار گرفته است [۹].

روش‌های الکتروشیمیایی در مقایسه با روش‌های شیمیایی، امتیازهای زیادی از جمله سادگی، صرفه‌جویی در زمان و سازگاری با محیط زیست را عرضه می‌کند. علاوه بر این بسیاری از آلودگی‌های موجود در روش شیمیایی از بین می‌رود. حضور گروه‌های عاملی موجود در اکسید گرافن مانند هیدروکسیل، کربوکسیل یا اپوکسید باعث شده که این ترکیب آب دوست شده و علاوه بر این به آسانی در آب پراکنده شود. لذا الکترولیت‌های آبی زیادی از قبیل NaCl ، Na_3PO_4 ، Na_2SO_4 ، KNO_3 ، PBS و KCl می‌تواند به‌عنوان محیط احیای الکتروشیمیایی GO مورد بررسی قرار گیرد. حذف این گروه‌های عاملی به‌وسیله‌ی احیای الکتروشیمیایی جزئی گزارش شده است و علاوه بر این بازیابی ساختار sp^2 با ترمیم نواقص sp^3 در GO هنوز به‌عنوان یک چالش تلقی می‌شود.

اگرچه هنوز سازوکار احیای الکتروشیمیایی به‌طور کامل درک نشده است، اما مطالعات نشان می‌دهد که فرآیند احیای الکتروشیمیایی یک فرآیند وابسته به pH می‌باشد. مکانیزم زیر برای این منظور در معادله‌ی (۱) پیشنهاد شده است [۱۰، ۱۱].



رسوب‌نشانی الکتروشیمیایی دومرحله‌ای به‌وسیله‌ی آماده‌سازی یک الکتروود اصلاح‌شده با روش‌هایی مانند پوشش‌دهی چرخشی، غوطه‌وری یا قطره‌چکانی در محلول GO و سپس رسوب‌نشانی الکتروشیمیایی صورت گرفته می‌شود. با اعمال این روش، یو و همکارانش [۱۲] رسوب‌نشانی الکتروشیمیایی rGO را با به کار بردن روش قطره‌چکانی و متعاقباً اعمال پتانسیل ثابت $-1/6 \text{ V}$ تا $1/0 \text{ V}$ ، $-1/5 \text{ V}$ تا 0 V و $-1/0 \text{ V}$ تا $1/0 \text{ V}$ انجام دادند. بر طبق نتایج آن‌ها، توزیع گروه‌های عاملی باقی‌مانده در rGO تحت پتانسیل‌های متفاوت یک اثر قابل توجهی روی ظرفیت ویژه الکتروود دارد. برای مثال با اعمال ولتاژ $-1/5 \text{ V}$ تا 0 V شمار گروه‌های عاملی اپوکسی به‌طور قابل توجهی کاهش می‌یابد و هیبریدهای sp^2 افزایش می‌یابد. در این تحقیق اکسید گرافن بر روی فوم نیکل-اکسید نیکل به روش قطره‌چکانی لایه نشانی شده و با روش‌های جریان ثابت و پالس جریان احیا می‌شود و خواص فیزیکی و الکتروشیمیایی آن مورد بررسی قرار می‌گیرد.

۲- روش انجام تحقیق

مواد به کار گرفته در این تحقیق شامل اکسید گرافن (به صورت پودری و از محصولات سیگما-آلدريج می‌باشد)، محلول بافر فسفات‌ی (PBS) برای دیسپرس کردن اکسید گرافن و در نهایت هیدروکسید پتاسیم (KOH) برای احیای اکسید گرافن با روش‌های جریان ثابت و پالس جریان و آزمون امپدانس مورد استفاده قرار گرفت. در مرحله اول، مقدار مشخصی از اکسید گرافن بر روی سطح فوم نیکل-اکسید نیکل پوشش دهی شد (اکسید گرافن به صورت پودری و از محصولات سیگما-آلدريج می‌باشد). سنتز و آماده‌سازی فوم نیکل-اکسید نیکل

در مقاله زیر به طور مفصل شرح داده شده است [۱۳]. برای این منظور

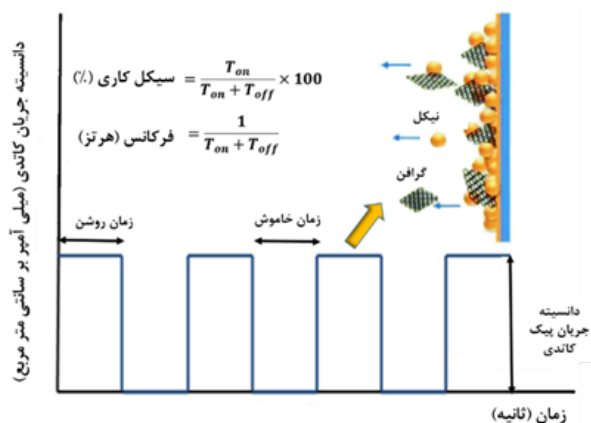
۳- نتایج و بحث

۳-۱- مشخصه یابی ساختاری و مورفولوژی اکسید گرافن

۲۰ میکرولیتر از اکسید گرافن دیسپرس شده در محلول بافر فسفاتنی بر روی فوم چکانده و با استفاده از روش پوشش دهی چرخشی با سرعت ۳۰۰۰ rpm و مدت زمان ۳۰۰ s پوشش دهی شد و خشک کردن آن به مدت یک شبانه روز در دمای ۲۵ °C بود. برای روش جریان ثابت احیای اکسید گرافن در دانسیته جریان ۱۰/۰ mA.cm⁻² در محلول هیدروکسید پتاسیم انجام شده و زمان احیا نیز ۲۰۰ s بود. فرآیند احیای الکتروشیمیایی اکسید گرافن در رسوب نشانی الکترونیکی پالس در سیکل کاری و فرکانس مشخص، در دمای ۴۵ °C و به مدت ۱۸۰ rpm هم زده می‌شود. دانسیته جریان پوشش دهی ۸۰۰ mA.cm⁻² -۱۰ انتخاب شد. بعد از این مرحله، نمونه‌ها با آب دی یونیزه شسته شده و در دمای ۵۰ °C به مدت ۱۲ h خشک شد. فرکانس و سیکل کاری نیز به ترتیب ۱۰۰۰ Hz و ۱۰٪ بود. رسوب نشانی الکترونیکی پالس در یک سل سه الکترودی صورت گرفته شد، جایی که کاتد فوم نیکل - اکسید نیکل بوده، آند الکترود پلاتین و الکترود مرجع کالومل بود. پتانسیواستات موجود سولار ترون ۱۲۷۸ بوده که قادر بوده پالس موج مربعی DC تولید کند. شماتیک پالس مورد استفاده در شکل (۱) آمده است.

مورفولوژی و ترکیب عناصر پوشش‌ها به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (CamScan- MV2300) تجهیز شده به اسپکترومتری EDX ارزیابی شد. ترکیب فاز نمونه‌ها نیز با دستگاه XRD (XRD, Philips PC-APD with Cu K α radiation) مشخص شد. مشخصه‌یابی ساختاری کامپوزیت‌های ساخته شده به وسیله طیف‌سنجی رامان (Horiba Jobin Yvon LabRAM) و عدسی شیئی ۱۰۰ و لیزر nm632 تعیین شد. همه اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی در دمای اتاق و در محلول ۱ M KOH انجام گرفته شد. در همه‌ی اندازه‌گیری‌ها، الکترود آند پلاتین بوده و الکترود مرجع نیز کالومل اشباع بود. آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی با استفاده از پتانسیواستات سولار ترون ۱۲۷۸ در گستره‌ی فرکانسی

مورفولوژی و ترکیب عناصر پوشش‌ها به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (CamScan- MV2300) تجهیز شده به اسپکترومتری EDX ارزیابی شد. ترکیب فاز نمونه‌ها نیز با دستگاه XRD (XRD, Philips PC-APD with Cu K α radiation) مشخص شد. مشخصه‌یابی ساختاری کامپوزیت‌های ساخته شده به وسیله طیف‌سنجی رامان (Horiba Jobin Yvon LabRAM) و عدسی شیئی ۱۰۰ و لیزر nm632 تعیین شد. همه اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی در دمای اتاق و در محلول ۱ M KOH انجام گرفته شد. در همه‌ی اندازه‌گیری‌ها، الکترود آند پلاتین بوده و الکترود مرجع نیز کالومل اشباع بود. آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی با استفاده از پتانسیواستات سولار ترون ۱۲۷۸ در گستره‌ی فرکانسی



شکل ۱: منحنی پالس کاتی برای احیای اکسید گرافن

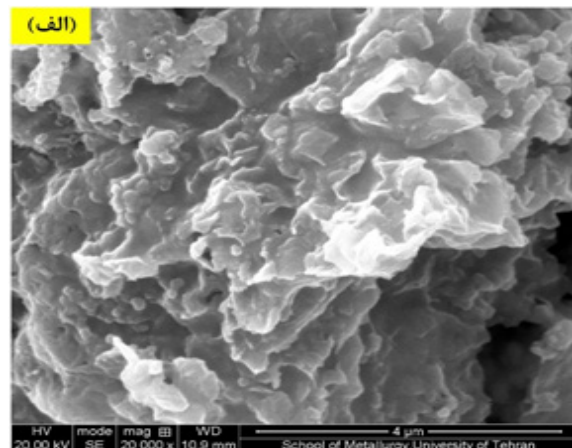
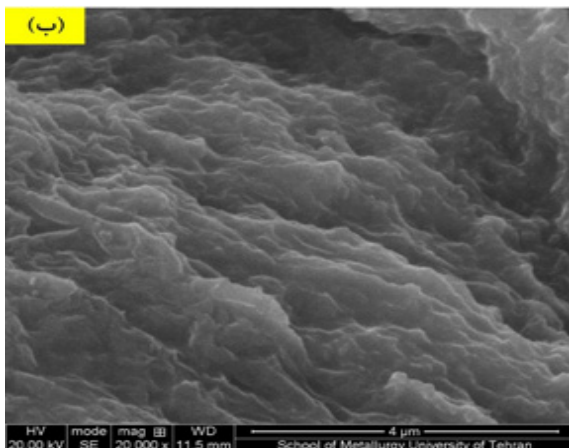
۳-۲- مشخصه‌یابی احیای اکسید گرافن عامل‌دار به وسیله‌ی

طیف‌سنجی رامان

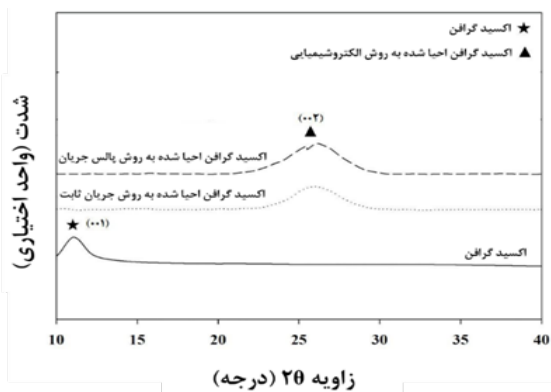
طیف رامان Ni-NiO foam/GO و Ni-NiO foam/ERGO در حالت جریان ثابت و پالس در جریان شکل (۳) نشان داده شده

۳-۳- مشخصه‌یابی احیای اکسید گرافن عاملدار بوسیله XRD همان‌طور که تغییرهای ساختار به‌وسیله‌ی طیف‌سنجی رامان تأیید شد، آزمون XRD نیز برای صحت‌گذاشتن بر این تغییر ساختار به کار گرفته می‌شود که در شکل (۴) نشان داده شده است. پیک پراش در زاویه 11.7° درجه در توافق با الگوی GO می‌باشد. برای صفحه‌ی (001) ، فاصله بین صفحه‌ها در حدود 0.79 nm می‌باشد که بزرگتر از فاصله بین صفحه‌های گرافیت می‌باشد. همان‌طور که گفته شد این افزایش فاصله صفحه‌ها، به حضور مولکول‌های آب و گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار نسبت داده می‌شود [۱۹]. پیک در گستره‌ی 20° تا 30° درجه به انعکاس صفحه‌های (002) ERGO نسبت داده می‌شود. ERGO های ساخته شده در روش جریان ثابت و پالس جریان یک پیک وسیع در زاویه‌ی 25.7° درجه نشان می‌دهند که به ترتیب فاصله‌ی بین صفحه‌های آن‌ها، 0.34° و 0.36° نانومتر می‌باشد. با توجه به اینکه فاصله‌ی بین صفحه‌های گرافیت 0.33 nm می‌باشد، روش جریان پالسی توانسته افزایش بیشتری بین صفحه‌های گرافن ایجاد کند که حاکی از احیای بیشتر اکسید گرافن می‌باشد.

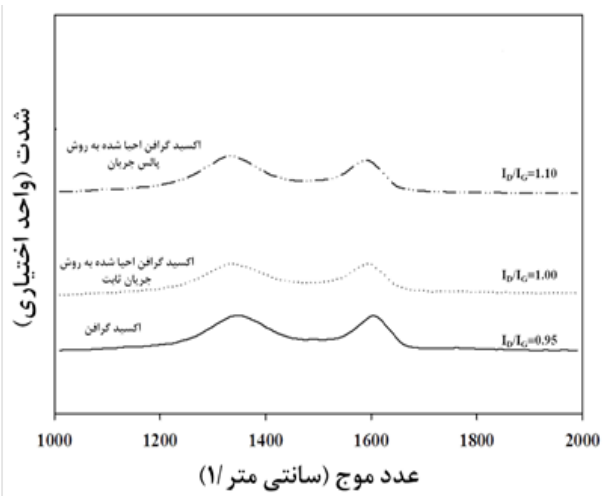
است. پیک در گستره‌ی 1327 cm^{-1} نواقص و نامنظمی‌های لایه‌های گرافیتی را نشان داده (باند D)، درحالی‌که پیک در گستره‌ی 1587 cm^{-1} که مرتبط با حالت E_{2g} گرافیت بوده است (باند G) و مرتبط با ارتعاش اتم‌های کربن اتصال یافته sp^2 در شبکه‌ی دوبعدی همگراگونال می‌باشد. همچنین دانسیته نواقص نیز با پارامتر ID/IG مشخص می‌شود. این پارامتر برای GO و ERGO حاصل شده برای فرآیندهای جریان ثابت و پالس جریان به ترتیب برابر $0.95/1.0$ و $1.10/1.0$ شده است. مطابق شکل، فرآیند احیای الکتروشیمیایی با روش جریان پالسی عمده‌ی گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار که در فضای بین لایه‌های گرافیتی قرار گرفته را حذف کرده است. این قضیه به تشکیل خوشه‌های شبکه کربنی sp^2 کوچک‌تر در اثر احیای الکتروشیمیایی نسبت داده شده است [۱۶، ۱۷]. روش جریان پالسی نسبت ID/IG بیشتری نسبت به روش جریان ثابت دارد که نشان از ایجاد دانسیته نواقص بیشتر بر صفحات گرافنی و متعاقباً بالاتر بودن نیروی محرکه‌ی لازم برای احیای اکسید گرافن را دارا می‌باشد [۱۸].



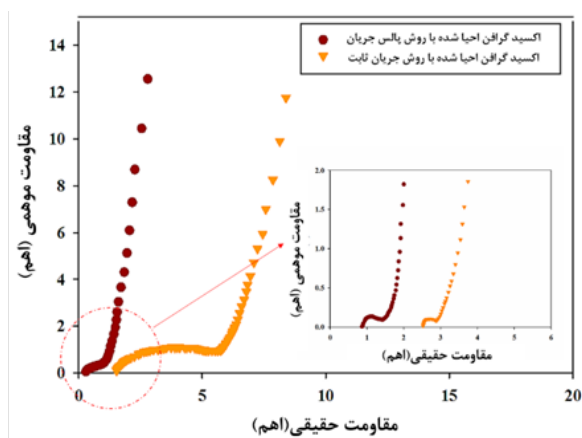
شکل ۲: تصاویر SEM از ERGO رسوب‌نشانی شده روی فوم نیکل-اکسید نیکل با فرآیند (الف) جریان ثابت و (ب) جریان پالس کاتدی



شکل ۴: الگوی XRD برای اکسید گرافن و اکسید گرافن احیا شده به روش‌های الکتروشیمیایی جریان ثابت و پالس جریان



شکل ۳: طیف رامان برای اکسید گرافن و احیای اکسید گرافن احیا شده به روش‌های (الف) جریان ثابت و (ب) پالس جریان کاتدی



شکل ۵: منحنی نایکوئیست برای الکتروکسید گرافن احیا شده بر روی فوم نیکل-اکسید نیکل ساخته شده با روش جریان ثابت و پالس جریان

فوم نیکل-اکسید نیکل به کار برده شد. روش به کار برده شده ساده، ارزان قیمت و سازگاری خوبی با محیط زیست دارد. درجه‌ی چروکیدگی حاصل شده در گرافن به وسیله‌ی نوع روش به کار گرفته برای احیای اکسید گرافن بستگی دارد. در مجموع دو روش الکتروشیمیایی معرفی شده، روش جریان پالسی کاتدی برای احیای اکسید گرافن انتخاب شد. بین روش جریان ثابت و روش جریان پالسی، روش جریان پالسی به دلیل تأمین سرعت کافی جهت احیا و جداسازی گروه‌های عاملی به عنوان معیار احیا الکتروشیمیایی انتخاب گردید. ساختار و مشخصه‌یابی عملکرد الکتروشیمیایی مطلوب این الکتروده به ساختار متخلخل مناسب الکتروده نسبت داده شده که سطح ویژه‌ی بالا، مسیر کوتاه شده برای نفوذ یون‌ها و مسیر انتقال مناسب برای یون‌ها فراهم می‌کند. این روش ساده، قابل اجرا در مقیاس بزرگ، کم‌هزینه و سازگار با محیط زیست هست که در نهایت کاندیدای بسیار مناسبی برای ذخیره‌سازی انرژی الکتروشیمیایی می‌باشد.

۳-۴- مشخصه‌ی الکتروشیمیایی اکسید گرافن احیا شده بر روی فوم نیکل-اکسید نیکل با روش‌های جریان ثابت و جریان پالس کاتدی

به منظور ارزیابی خازن الکتروشیمیایی الکترودها، اندازه‌گیری EIS اجرا شده است. منحنی نایکوئیست به دست آمده برای الکترودهای ERGO/Ni-NiO foam حاصل شده با روش‌های جریان ثابت و پالس جریان در شکل ۵ آمده است. بزرگی مقدار مقاومت سری معادل، یک شاخص برای محاسبه‌ی سرعت فرآیند شارژ و دشارژ می‌باشد. با مقایسه‌ی مقاومت سری معادل برای دو الکتروده می‌توان نتیجه گرفت که مقدار حاصل شده برای روش جریان پالسی کوچک‌تر از مقدار حاصله برای روش جریان ثابت بوده است. کاهش مقدار مقاومت سری معادل را می‌توان به حضور ساختار یکنواخت در حالت پالس جریان نسبت داد که باعث کاهش مقاومت تماس شده و متعاقباً فرآیند شارژ و دشارژ را بهبود می‌دهد. قطر نیم‌دایره در منطقه با فرکانس بالا نیز به خازن لایه دوگانه نسبت داده می‌شود که موازی با پارامتر مقاومت انتقال بار بین الکترولیت و الکتروده می‌باشد. خط راست که مرتبط با مقاومت به نفوذ الکترولیت در حفره‌های الکتروده و نفوذ پروتون در شبکه میزبان است، یک شاخص خوب برای رفتار خازنی الکتروده متخلخل است [۲۰]. یک خط تقریباً عمودی نشان‌دهنده‌ی نفوذ سریع یون‌ها از الکترولیت و جذب روی سطح الکتروده می‌باشد. طبق منحنی به کار بردن روش جریان پالسی، نشان دهنده‌ی روند صعودی خط راست و کاهش در مقاومت واربرگ بوده است. حضور فضاهای باز بین لایه‌های گرافنی مسیر را برای نفوذ یون‌های الکترولیت به سطح الکتروده فراهم کرده است. علاوه بر این، لایه‌های گرافنی رشد کرده روی فوم مسیر رسانایی را برای انتقال سریع الکترون از فوم به بستر جریان فراهم کرده است [۲۱].

۴- نتیجه‌گیری

یک فرآیند دو مرحله‌ای (قطره‌چکانی و احیای GO به وسیله‌ی روش الکتروشیمیایی جریان ثابت و پالس جریان) برای رشد ERGO روی

۵- مراجع

- [1] M.Inagaki, H. Konno, and O. Tanaike, Carbon materials for electrochemical capacitors. *J. power. Sources.* 195 (2010), 7880-7903.
- [2] A.Davies, A. Yu, Material advancements in supercapacitors: from activated carbon to carbon nanotube and graphene. *Can. J. Chem. Eng.* 89(2011), 1342-1357.
- [3] K.kakaei, One-pot electrochemical synthesis of graphene by the exfoliation of graphite powder in sodium dodecyl sulfate and its decoration with platinum nanoparticles for methanol oxidation. *Carbon.* 51 (2013), 195-201
- [4] S.W.Ting, A.P.Periasamy, S.M.Chen, R.Saraswathi. Direct electrochemistry of catalase immobilized at electrochemically reduced graphene oxide modified electrode for amperometric H₂O₂ biosensor. *Int. J. Electrochem. Sci.* 6 (2011), 4438-4453
- [5] X.Y.Peng, X.X. Liu, D.Diamond, K. T. Lau, Synthesis of electrochemically-reduced graphene oxide film with controllable size and thickness and its use in supercapacitor. *Carbon.* 49(2011), 3488-3496.
- [6] Y.Tang, N. Wu, S.Luo, C. Liu, K.Wang, L. Chen, One-Step Electrodeposition to Layer-by-Layer Graphene-Conducting-Polymer Hybrid Films. *Macromol. rapid. comm.* 33 (2012), 1780-1786.
- [7] H.Zhang, X.Zhang, D.Zhang, X.Sun, H.Lin, C.Wang, Y. Ma, One-step electrophoretic deposition of reduced graphene oxide and Ni(OH)₂ composite films for controlled syntheses supercapacitor electrodes. *J. Phys. Chem. B.* 117 (2012), 1616-1627.
- [8] S.Bittolo Bon, L.Valentini, J. M.Kenny, L.Peponi, R.Verdejo, M.A.Lopez-Manchado, Electrodeposition of transparent and conducting graphene/carbon nanotube thin films. *phys status solidi A.* 207 (2010), 2461-2466.
- [9] C.Y.Su, A.Y.Lu, Y.Xu, F.R.Chen, A.N.Khlobystov, L.J.Li, High-quality thin graphene films from fast electrochemical exfoliation. *ACS nano* 5 (2011), 2332-2339.
- [10] M.Zhou, Y.Wang, Y.Zhai, J.Zhai, W.Ren, F.Wang, S. Dong. Controlled synthesis of large-area and patterned electrochemically reduced graphene oxide films." *Chem-A Euro. J* 15 (2009), 6116-6120.
- [11] X.Zhang, D. Zhang, Y.Chen, X.Sun, Y.Ma, Electrochemical reduction of graphene oxide films: Preparation, characterization and their electrochemical properties. *Chinese.sci.bull.* 57 (2012): 3045-3050.
- [12] H.Yu, J.He, L. Sun, S.Tanaka, B.Fugetsu, Influence of the electrochemical reduction process on the performance of graphene-based capacitors. *Carbon.* 51 (2013), 94-101.
- [13] م. میرزایی، چ. دهقانیان، سنتز فوم نیکل-اکسید نیکل به روش الکتروشیمیایی و کاربرد آن در ابرخازن. نشریه علمی پژوهشی فرآیندهای نوین در مهندسی مواد (۱۳۹۷) (پذیرفته شده)
- [14] M.Kundu, L. Liu, Direct growth of mesoporous MnO₂ nanosheet arrays on nickel foam current collectors for high-performance pseudocapacitors. *J. Power Sources.* 243 (2013), 676-681.
- [15] C.Shanthi, S.Barathan, R.Jaiswal, R. M.Arunachalam, S.Mohan, The effect of pulse parameters in electro deposition of silver alloy. *Mater. Lett.* 62 (2008), 4519-4521.
- [16] W.Zhou, X.Cao, Z.Zeng, W.Shi, Y.Zhu, Q.Yan, ... & H.Zhang, "One-step synthesis of Ni₃S₂ nanorod@ Ni(OH)₂ nanosheet core-shell nanostructures on a three-dimensional graphene network for high-performance supercapacitors." *Energ. Environ. Sci.* 6 (2013), 2216-2221.
- [17] G.Zhou, D.W.Wang, L.C.Yin, N.Li, F. Li, H. M. Cheng, Oxygen bridges between NiO nanosheets and graphene for improvement of lithium storage. *ACS nano.* 6 (2012), 3214-3223.
- [18] T.Öznülüer, D.Ümit, H.Ö.Doğan. Fabrication of underpotentially deposited Cu monolayer/electrochemically reduced graphene oxide layered nanocomposites for enhanced ethanol electro-oxidation." *Appl. Catal. B: Environ.* 235 (2018), 56-65.
- [19] A. B.López-Oyama, M. A.Domínguez-Crespo, A. M.Torres-Huerta, E.Onofre-Bustamante, R.Gámez-Corrales, N.Cayetano-Castro, A. C. Ferrel-Álvarez, Dataset on electrochemical reduced graphene oxide production: Effect of synthesis parameters. *Data in brief.* 21(2018) 598-603.
- [20] I. H. Lo, J. Y.Wang, K. Y. Huang, J. H.Huang, W. P. Kang, "Synthesis of Ni (OH)₂ nanoflakes on ZnO nanowires by pulse electrodeposition for high-performance supercapacitors." *J. Power. Sources.* 29-36 (2016) 308.
- [21] M.Liu, J.Chang, Y.Bai, J.Sun, An advanced asymmetric supercapacitor based on a novel ternary graphene/nickel/nickel oxide and porous carbon electrode with superior electrochemical performance." *RSC. Adv.* 5 (2015), 91389-91397.