

**LAPORAN AKHIR  
PENELITIAN DASAR**



**SINTESIS NANOKOMPOSIT OKSIDA LOGAM TRANSISI BINER  
(CuO-ZnO)/REDUCED GRAPHENE OXIDE SEBAGAI MATERIAL  
ELEKTRODA SUPERKAPASITOR**

**TIM PENGUSUL:**

**Dr. Sugianto, M.Si  
Dr. Ngurah Made D.P,**

**NIDN 0019026105  
NIDN 0017026704**

**MAHASISWA:**

**Aufa Rojana  
Candra Fanleon  
Lintang Asrining Putri**

**NIM 4311419064  
NIM 4211420074  
NIM 4211420003**

**Dibiayai oleh:**

**Daftar Isian Pelaksanaan Anggaran (DIPA) Universitas Negeri Semarang  
Nomor: DIPA-023.17.2.677507 /2022, tanggal 17 November 2022 sesuai dengan  
Surat Perjanjian Penugasan Pelaksanaan Penelitian Dasar (Universitas)  
Dana DIPA UNNES Tahun 2022  
Nomor 75.8.4fUN37 /PPK.3.1/2022**

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG**

**OKTOBER, 2022**

## HALAMAN PENGESAHAN PENELITIAN DASAR

Judul Penelitian	: Sintesis Nanokomposit Oksida Logam Transisi Biner (CuO-ZnO)/Reduced Graphene Oxide sebagai Material Elektroda Superkapasitor
Ketua Peneliti	
a. Nama Lengkap dan Gelar	: Dr. Sugianto, M.Si
b. NIDN	: 0019026105
c. Jabatan Fungsional	: Lektor Kepala
d. Pendidikan S2/S3	: S3
e. Fakultas/Jurusan	: FMIPA/ Fisika
f. Alamat Surel (e-mail)	: <a href="mailto:sugianto@mail.unnes.ac.id">sugianto@mail.unnes.ac.id</a>
Anggota Peneliti (1)	
a. Nama Anggota	: Dr. Ngumih Made D.P, M.Si
b. NIDN	: 0017026704
c. Program Studi	: Fisika
d. Fakultas	: FMIPA
Anggota Peneliti (2)	
a. Nama Anggota	: -
b. NIDN	: -
c. Program Studi	: -
d. Fakultas	: -
Kerjasama dengan Institusi Lain	
a. Nama Institusi	: Research Center for Physics, Indonesian Institute of Sciences (a.n Didik Aryanto, S.Si, M.Sc)
b. Alamat	: Kawasan Puspiptek Serpong, Gd. 440-442, Tangerang Selatan, Banten 15314, Indonesia
c. Telepon/Fax/E-mail	: -
Mahasiswa yang terlibat	: 3 orang
a. Nama/NIM	: Aafa Rojana/4311419064
b. Nama/NIM	: Candra Fanleon/42114200074
c. Nama/NIM	: Lintang Asrining Putri/4211420003
Staff Pendukung Penelitian	: 1 orang, Nama : Nuril Huda, S.Si
Alumni terlibat Penelitian	: - orang, Nama :
Biaya yang diperlukan	
a. Sumber dari LPPM UNNES	: Rp. 35.000.000,-
b. Sumber lain, sebutkan	: Rp. -
Jumlah	: Rp. 35.000.000,- (Tiga puluh lima juta rupiah)



Dr. Sugianto, M.Si  
NIP. 0019026105

Semarang, 4 Oktober 2022  
Ketua Peneliti

Dr. Sugianto, M.Si  
NIP. 196102191993031001



Prof. Dr. R. Benny Kurniyo, S.H., M.Hum., CN.  
NIP. 196204101987031003

## RINGKASAN

Ketua Peneliti **Dr. Sugianto, M.Si** dan anggota Drs. Ngurah Made Dharma Putra, M.Si, PhD dosen jurusan Fisika FMIPA yang menekuni bidang material sains. Penelitian ini bekerjasama dengan alumni fisika Didik Aryanto, S.Si, M.Sc dari Research Center for Physics, Indonesian Institute of Sciences Kawasan Puspitak Serpong, Gd. 440-442, Tangerang Selatan, Banten 15314, Indonesia

Penelitian ini bertujuan melakukan optimasi kinerja elektroda ZnO/rGO dengan menambahkan oksida logam transisi CuO sehingga dihasilkan elektroda komposit CuO-ZnO/rGO yang mempunyai sifat elektrokimia lebih baik. Dipilihnya CuO selain memiliki sifat pseudocapacitif yang baik, juga memiliki konstanta dielektrik dan kapasitansi spesifik teoritis yang tinggi dibanding oksida logam transisi lainnya.

Metode hidrotermal satu-langkah berhasil digunakan untuk mensintesis komposit rGO, rGO-ZnO, rGO-CuO, dan rGO-(CuO-ZnO) sebagai bahan elektroda untuk superkapasitor. Reduksi GO dan pertumbuhan langsung oksida logam pada lembaran rGO terjadi selama proses hidrotermal. Analisis XRD menunjukkan adanya pengotor selain oksida logam yang terbentuk setelah proses pembersihan dan pengeringan. Berdasarkan karakterisasi SEM, partikel Zn-oksida dalam komposit memiliki bentuk berserat dengan benang nano (nano threads), bentuk seperti bunga-nano (nanoflowers-like) dan bola mikro (micro-spheres), sedangkan partikel oksida Cu memiliki bentuk nanoflakes dan oktahedron. Perilaku superkapasitor komposit sangat terkait dengan struktur mikronya. Elektroda berbasis rGO memiliki kapasitansi spesifik 9,32 F/g, dan kerapatan energi 1,31 Wh/kg. Sedangkan, rGO-ZnO, rGO-CuO, rGO-0.5CuO-0.5ZnO, dan rGO-0.25CuO-0.75ZnO ditemukan menunjukkan kapasitansi spesifik dan rapat energi (58,53 F/g, 8,29 Wh/kg), (54,14 F/g, 7,57 Wh/kg), (25,21 F/g, 3,75 Wh/kg), dan (69,27 F/g, 9,93 Wh/kg), masing-masing. Kehadiran ZnO, CuO, atau CuO-ZnO dalam elektroda dasar rGO dapat meningkatkan kapasitansi spesifik. Dalam penelitian ini, sisipan CuO, ZnO atau CuO-ZnO antara lembaran rGO secara signifikan meningkatkan kapasitansi spesifik dan kepadatan energi dari perilaku superkapasitor.

**Kata kunci:** Komposit, morfologi, rGO, ZnO dan Cu-oksida

## PRAKATA

Puji syukur kami panjatkan kehadiran Tuhan Yang Maha Kuasa, atas karunian-Nya sehingga kami dapat melaksanakan kegiatan penelitian hingga menyusun laporan akhir penelitian. Penelitian dengan judul **"Sintesis Nanokomposit Oksida Logam Transisi Biner (CuO-ZnO)/Reduge Grapene Oxide sebagai Material Elektroda Superkapasitor"** dibiayai oleh Daftar Isian Pelaksanaan Anggaran (DIPA) Universitas Negeri Semarang Nomor: DIPA-023.17.2.677507 /2022, tanggal 17 November 2022 sesuai dengan Surat Perjanjian Penugasan Pelaksanaan Penelitian Dasar (Universitas) Dana DIPA UNNES Tahun 2022 Nomor 75.8.4fUN37 /PPK.3.1/2022

Pada kesempatan ini tidak lupa kami meyampaikan terima kasih kepada semua pihak yang telah membantu terlaksananya penelitian ini, khususnya kepada:

1. Ketua Lembaga Penelitian dan Pengabdian kepada Masyarakat (LP2M) Universitas Negeri Semarang
2. Dekan FMIPA Universitas Negeri Semarang
3. Kepala Laboratorium Fisika FMIPA Universitas Negeri Semarang dan Research Center for Advance Materials, Badan Riset dan Inovasi Nasional Serpong, Tangerang Selatan, Banten yang telah memberikan kesempatan untuk menggunakan fasilitas laboratorium yang terkait dengan penelitian ini.

Akhirnya kami berharap semoga penelitian ini bermanfaat, dan semua masukan yang membangun akan kami terima dengan senang hati.

Semarang, Oktober 2022

Tim Peneliti

## DAFTAR ISI

	Hal.
HALAMAN SAMPUL .....	i
HALAMAN PENGESAHAN .....	ii
RINGKASAN .....	iii
PRAKATA .....	iv
DAFTAR ISI .....	v
DAFTAR GAMBAR .....	vi
DAFTAR TABEL .....	vii
DAFTAR LAMPIRAN .....	viii
BAB 1. PENDAHULUAN .....	1
BAB 2. TINJAUAN PUSTAKA .....	4
BAB 3. TUJUAN DAN MANFAAT .....	8
BAB 4. METODE PELAKSANAAN .....	9
BAB 5. HASIL DAN PEMBAHASAN .....	11
5.1 Sintesis Reduge Graphene Oxide .....	11
5.2 SintesisKomposit rGO-CuO-ZnO .....	15
BAB 6. KESIMPULAN DAN SARAN.....	26
DAFTAR PUSTAKA .....	27
LAMPIRAN .....	31

## DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1.	Plot Ragone dari berbagai system penyimpanan energi elektrokimia .....	4
Gambar 2.2.	Struktur dari: (a) graphene, (b) graphene oxide, dan (c) reduced graphene oxide .....	6
Gambar 5.1.	Pola XRD dari GO (original dari IT-Nano) dan rGO (hasil GO yang diproses dengan hydrothermal dengan suhu 110 °C selama 15 jam) .....	11
Gambar 5.2.	Citra SEM tipe SE dan BSE dari (a) GO (b) rGO .....	12
Gambar 5.3a.	Hasil Mapping EDX dari GO (produk ITNano) .....	13
Gambar 5.3b.	Hasil Mapping EDX dari rGO .....	13
Gambar 5.4.	FTIR spectra dari GO (original dari IT-Nano) dan rGO (hasil GO yang diproses dengan hydrothermal pada suhu 110 °C selama 15 jam) .....	14
Gambar 5.5.	Raman spectra dari GO (original dari IT-Nano) dan rGO (hasil GO yang diproses dengan hydrothermal dengan suhu 110 °C selama 15 jam).....	15
Gambar 5.6.	Pola XRD dari (a) GO, (b) rGO, (c) rGO-ZnO, (d) rGO-CuO, (e) rGO-(0.5CuO-0.5ZnO), (f) rGO-(0.25CuO-0.75ZnO) .....	16
Gambar 5.7.	Citra SEM dari (a) rGO-ZnO, (b) rGO-CuO, (c) rGO-(0.5CuO-0.5ZnO), (d) rGO-(0.25CuO-0.75ZnO).....	17
Gambar 5.8.	Spektrum FT-IR dari (a) GO, (b) rGO, (c) rGO-ZnO, (d) rGO-CuO, (e) rGO-0,75ZnO-0,25CuO, (f) rGO-0.5ZnO-0,5CuO .....	19
Gambar 5.9.	Spektrum Raman dari GO, rGO, rGO-ZnO, rGO-CuO rGO-(CuO-ZnO) pada pergeseran Raman dari 1000 sampai 2000 $\text{cm}^{-1}$ .....	21
Gambar 5.10.	Spektrum Raman dari (a) GO, (b) rGO, (c) rGO-ZnO, (d)rGO-CuO dan (e) rGO-(0.5CuO-0.5ZnO), dan (f) rGO-(0.5CuO-0.5ZnO) .....	22
Gambar 5.11.	Kurva Perbandingan GCD dari rGO, rGO-ZnO, rGO-CuO, rGO-(0.5CuO-0.5ZnO), dan rGO-(0.25CuO-0.75ZnO) pada rapat arus 0,17 A/g	24
Gambar 5.12.	Kurva GCD dari rGO, rGO-ZnO, rGO-CuO, rGO-(0.5CuO-0.5ZnO) dan rGO-(0.25CuO-0.75ZnO) pada pengukuran dengan rapat arus 0,17; 0,9; dan 1,7 A/g .....	25
Gambar 5.13	Hasil pengukuran Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) pada rentang frekwensi 0.1 – 10.000 Hz. (a) pada daerah frekwensi medium dan (b) pada daerah frekwensi rendah.....	26

## DAFTAR TABEL

Table 1.	Kapasitansi spesifik, rapat energi dan rapat daya dari komposit rGO, rGO-ZnO, rGO-CuO, rGO-(0.5CuO-0.5ZnO), dan rGO-(0.25CuO-0.75ZnO) .....	25
----------	---	----

## DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1	Surat Pernyataan Peneliti .....	31
Lampiran 2	Instrumen Penelitian. ....	32
Lampiran 3	Personalia Tim Peneliti .....	38
Lampiran 4	Surat Penjanjian Penelitian .....	41
Lampiran 4	Draft Artikel Ilmiah .....	48
Lampiran 5	Dokumentasi .....	66



# BAB 1 PENDAHULUAN

## 1. LATAR BELAKANG

Tantangan teknologi abad ke-21 diantaranya adalah pengembangan piranti penyimpanan energi berkelanjutan dengan efisiensi tinggi. Upaya mengatasi tantangan ini banyak penelitian telah dilakukan baik tentang konversi, penyimpanan, dan pemanfaatan energi elektrokimia. Dalam konteks energi elektrokimia, superkapasitor menarik perhatian karena penggunaannya secara luas dalam kendaraan listrik hibrida, sistem catu daya darurat, perangkat elektronik portable, dan cadangan memori. Superkapasitor pada dasarnya piranti penyimpanan energi yang memiliki kinerja diantara baterai dan kapasitor konvensional. Pada baterai memiliki rapat energi lebih tinggi tetapi rapat dayanya lebih rendah, sementara kapasitor konvensional memiliki rapat daya lebih tinggi tetapi rapat energi lebih rendah. Keuntungan superkapasitor memiliki karakteristik pengisian-pengosongan muatan listrik yang cepat, rapat daya tinggi, dan stabilitas sikliknya baik (Zhang Z et, 2015). Upaya untuk meningkatkan rapat energi superkapasitor agar mendekati kinerja baterai menarik dilakukan.

Superkapasitor dikategorikan menjadi dua jenis berdasarkan mekanisme penyimpanan muatannya, yaitu (i) murni berdasarkan kapasitansi lapisan ganda listrik (EDLC) disebut kapasitansi non-faradik, dan (ii) melalui perilaku pseudocapacitive (reaksi faradaik). Kemampuan penyimpanan muatan listrik pada EDLC karena terjadinya adsorpsi spesifik ionik dari elektrolit, sedangkan pada reaksi pseudocapacitive dikarenakan proses transfer muatan reversible yang terjadi pada permukaan material elektroda (Liu C et al, 2010).

Material berbasis karbon (karbon aktif, karbon nanotube, graphene) telah digunakan untuk menghasilkan EDLC, sedangkan elektroda material komposit grafit dicampur dengan oksida logam, sulfida atau polimer konduktor dapat cukup meningkatkan kemampuan penyimpanan energi melalui pseudocapacitance (Sahoo S, 2017). Di antara material berbasis karbon lainnya, yang potensial untuk material elektroda adalah graphene oxide (GO) karena memiliki permukaan spesifik sangat luas dan konduktivitas listrik tinggi (Liu C et al, 2010). Namun, hal yang tidak dapat dihindari yaitu terjadinya aglomerasi graphene dan hambatan penetrasi elektrolit dalam mikropori sehingga membatasi kinerja luasan permukaan elektroda, yang akhirnya menghasilkan kemampuan penyimpanan energi yang cukup rendah (Guo Y et al, 2016). Meskipun elektroda berbasis graphene menunjukkan daya listrik yang baik dan memiliki umur siklus yang panjang, tetapi kapasitansi spesifiknya tergolong rendah dikarenakan susunan lapisan yang membatasi kapasitansi non-faradaik dan kinerja sikliknya (Chen J et al, 2010). Pada mekanisme faradaik, reaksi redoks kapasitif (pseudocapacitance) pada permukaan material GO dapat memberikan kapasitansi spesifik yang tinggi karena adsorpsi/desorpsi ionik oleh permukaan group fungsional. Dengan cara ini, diharapkan komposit oksida logam/GO memiliki energi spesifik relatif tinggi bersinergi dengan kemampuan memberikan daya tinggi dibandingkan dengan material lain yang hanya berbasis EDLC (Zhang Z et al, 2014).

Biasanya digunakan oksida logam transisi (Vardhaman V et al, 2018; Ruibin Liang et al, 2021) dicampur dengan GO membentuk komposit oksida logam transisi/GO. Material komposit untuk kapasitor elektrokimia dapat menggabungkan reaksi kapasitif non-faradaic dan faradaic untuk memperoleh energi spesifik dan daya yang tinggi secara bersamaan (Kauppila J et al, 2013). Karena luas permukaan spesifik yang tinggi didukung dengan transfer muatan yang cepat dan karakteristik difusi ionik, nanokomposit berbasis graphene telah menarik banyak perhatian untuk pemanfaatannya dalam konversi energi dan aplikasi penyimpanan. Nanokomposit oksida logam transisi/GO dapat memberikan efek kombinasi luas permukaan yang tinggi dan konduktivitas listrik yang dapat memfasilitasi transfer elektron cepat dalam elektroda komposit. Selain itu, komposit oksida logam transisi dengan GO dapat juga menghambat aglomerasi lembaran GO, yang dapat juga menjamin paparan luas permukaan yang tinggi. Kapasitansi spesifik yang tinggi berhubungan dengan besar jumlah penyimpanan muatan melalui faradaic dan proses non-faradaik pada antarmuka elektroda/elektrolit.

Oksida logam transisi yang dapat berkontribusi pada pseudocapacitance seperti RuO<sub>2</sub>, telah dikenali sebagai material elektroda terbaik untuk superkapasitor. Namun, harganya yang mahal dan toksisitasnya yang tinggi membatasi aplikasi praktis mereka dalam skala besar. Oleh karena itu, pengembangan oksida logam berbiaya rendah dan berlimpah sebagai alternatif sangat diperlukan. ZnO dianggap sebagai material yang menjanjikan untuk superkapasitor karena memiliki sifat pseudokapasitif yang baik, kerapatan energi spesifik yang tinggi, biaya rendah, tidak beracun, ramah lingkungan, dan ketersediaannya melimpah.

Penelitian terkait fabrikasi elektroda superkapasitor berbasis komposite ZnO/graphene dengan berbagai metode sintesis telah dilaporkan (Udaya Bhat et al, 2020), namun hasilnya masih belum optimal. Sehingga upaya meningkatkan kinerja elektroda superkapasitor berbasis oksida logam transisi/graphene terus dilakukan [7] (Vardhaman V et al, 2018). Material graphene mempunyai famili yaitu graphene oxide (GO) dan reduced graphene oxide (rGO). rGO adalah bentuk reduksi dari lembaran GO monomolekuler, sehingga tidak ada kelompok fungsional yang mengandung oksigen karena kelompok-kelompok tersebut telah direduksi. Untuk aplikasi penyimpanan energi dalam skala besar/industri, pemanfaatan rGO adalah pilihan yang baik.

Pada penelitian sebelumnya peneliti telah melakukan sintesis nanokomposit ZnO/GO dengan menggunakan metode modifikasi hydrothermal-microwave (Sugianto et al, 2021) dan hasil pengukuran kapasitansi spesifik maupun rapat energi masih rendah. Permasalahan dalam penelitian ini adalah bagaimana kondisi optimal untuk sintesis nanokomposit oksida logam transisi biner (CuO-ZnO)/rGO yang mampu menghasilkan elektroda superkapasitor dengan kinerja elektrokimia optimal.

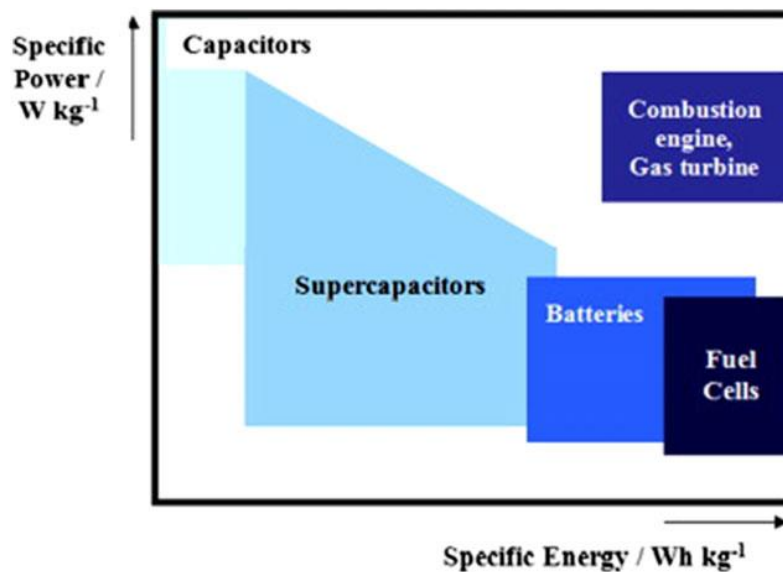
Berdasarkan uraian di atas, penelitian ini bertujuan melakukan optimasi kinerja elektroda ZnO/graphene dengan menambahkan oksida logam transisi CuO dan larutan reduksi (hydrazine) sehingga dihasilkan elektroda nanokomposit CuO-ZnO/rGO yang mempunyai sifat elektrokimia lebih baik. Dipilihnya CuO selain memiliki sifat

pseudocapacitif yang baik, juga memiliki konstanta dielektrik dan kapasitansi spesifik teoritis yang tinggi dibanding oksida logam transisi lainnya. Dengan ditambahkan CuO ke dalam komposit ZnO/rGO ini diharapkan juga ikut mencegah terjadinya aglomerasi pada lembaran rGO akibat efek sinergis antar komponen.

## BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA

### 2.1 Supercapacitor

Supercapacitor adalah perangkat listrik yang telah dikembangkan sebagai system penyimpanan energi listrik terbarukan. Supercapacitor terdiri dari empat komponen utama, yaitu kolektor arus, material elektroda yang terdiri dari material elektroaktif, elektrolit, dan separator. Separator memungkinkan transfer muatan ion karena sifat permeabilitas ionnya (Ho MY et al, 2014). Pada kapasitor konvensional, separator yang digunakan adalah material dielektrik, yang mencegah perpindahan muatan antar elektroda. Supercapacitor dapat menyimpan jauh lebih banyak energi daripada kapasitor konvensional dan mampu memberikan daya spesifik yang tinggi dibandingkan dengan baterai. Namun, energi spesifiknya yang rendah adalah kendala utama untuk menghasilkan supercapacitor berkinerja tinggi. Korelasi antara energi spesifik dan daya spesifik yang penting dalam sistem penyimpanan energi elektrokimia adalah ditunjukkan pada Gambar 2.1, yang dikenal sebagai plot Ragone (Azman NHN et al, 2018). Plot Ragone menggambarkan keterbatasan daya yang tersedia dari kapasitor dan baterai. Selain itu, plot Ragone memberikan informasi tentang wilayah kerja optimal dari perangkat penyimpanan energi.



Gambar 2.1: Plot Ragone dari berbagai system penyimpan energi elektrokimia

Secara umum, supercapacitor dapat dikategorikan menjadi dua jenis: (1) *Electric Double-Layer Capacitors* (EDLC) dan (2) *Pseudocapacitors* (PC). Kapasitor lapisan ganda listrik (EDLC), penyimpanan muatannya melalui mekanisme reaksi elektrostatis di mana muatan positif dan muatan negatif keduanya terakumulasi pada antarmuka elektroda-elektrolit dan membentuk lapisan ganda listrik. Akumulasi muatan menimbulkan kapasitansi. Dalam mekanisme penyimpanan muatan ini, transfer elektron tidak terjadi dan

kapasitansi sangat tergantung pada luasan permukaan material elektroda [14] (Bose S et al, 2012). Untuk mendapatkan kapasitansi spesifik yang tinggi, diperlukan luasan permukaan elektroda yang besar seperti material berbasis karbon yaitu karbon nanotube (CNT), karbon aktif, dan graphene (Frackowiak E et al, 2007).

Di sisi lain, pseudocapacitors yang biasanya menggunakan oksida logam dan polimer konduktor sebagai material elektroda, mekanisme penyimpanannya secara Faraday. Pseudocapacitors juga disebut sebagai superkapasitor redoks yang memiliki energi spesifik lebih tinggi dan dapat menyimpan lebih banyak muatan listrik (Choi H-J et al, 2012) dibandingkan dengan EDLC karena mereka dapat menyimpan muatan melalui reaksi redoks di sebagian besar material (Snook GA et al, 2010). Namun, pseudokapasitor memiliki daya spesifik yang lebih rendah dibandingkan dengan EDLC karena proses reaksi redoks membutuhkan waktu lebih lama (Zhao Z et al, 2015). Untuk superkapasitor berkinerja tinggi, harus memiliki sifat-sifat berikut: rapat energi tinggi dan rapat daya tinggi, kapasitansi spesifik tinggi, dan siklus hidupnya panjang (Zheng Q et al, 2015).

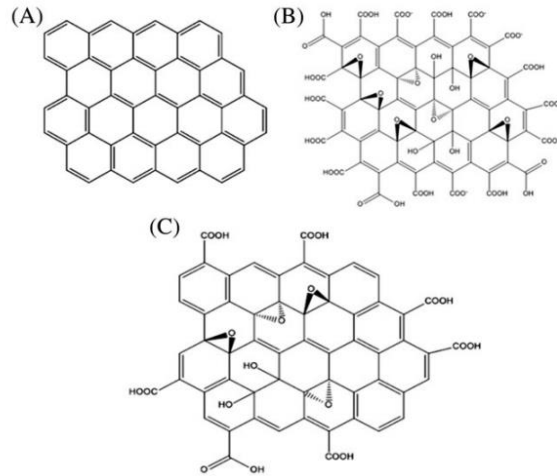
Berbagai upaya telah dilakukan untuk mengatasi kelemahan kinerja superkapasitor ini termasuk menggabungkan kedua jenis superkapasitor yang berbeda mekanisme penyimpanannya, yaitu kapasitor lapisan ganda listrik (EDLC) dan pseudokapasitor menjadi superkapasitor hibrida dengan menggunakan komposit hibrida seperti komposit metal oksida/graphene oxide.

## 2.2 Material Graphene

Keluarga material graphene antara lain, graphene, graphene oxide (GO), dan reduced-graphene oxide (r-GO)

### 1) Graphene

Graphene adalah material berbasis karbon (Gambar 2.2a), berstruktur 2-dimensi memiliki luas permukaan spesifik ( $2675 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), konduktivitas listrik yang unggul ( $6000 \text{ Scm}^{-1}$ ) (Soojeong L et al, 2012) dan stabilitas kimia yang baik, sehingga menjadikan graphene sangat potensial untuk aplikasi superkapasitor (Choi H-J et al, 2012). Grafena terdiri dari lapisan tunggal atom karbon  $sp^2$  yang tersusun dalam struktur kisi sarang lebah, sedangkan grafit terdiri dari beberapa lapisan graphene yang ditumpuk bersama. Lapisan graphene pada grafit disatukan oleh gaya ikat Van der Waals dan interaksi  $\pi$ - $\pi$ . Namun, lapisan ini sering menggumpal dan menumpuk satu sama lain sehingga mengurangi luas permukaan efektif. Selain itu, graphene juga mengalami dispersibilitas yang terbatas (Zhou D et al, 2012). Oleh karena itu graphene selalu dimodifikasi untuk mengatasi kelemahan tersebut. Modifikasi graphene dapat dilakukan melalui reaksi kimia dan fungsionalisasi yang mampu meningkatkan kelarutan graphene dan meningkatkan kemudahan proses untuk meningkatkan interaksi dengan material lain (misal oksida logam).



Gambar 2.2: Struktur dari: (a) graphene, (b) graphene oxide, dan (c) reduced graphene oxide

## 2) Graphene Oxide

Pada umumnya, modifikasi graphene melalui oksidasi kimia menghasilkan graphene oksida (GO) (Gambar 2.2b) dengan memasukkan oksigenasi gugus fungsi (karbonil, hidroksil, karboksil, dan epoksi) di antara lapisan karbon graphene menggunakan oksidan melalui metode Hummer (Ban FY et al, 2012). Modifikasi dari graphene menjadi GO menghasilkan penempelan epoksi dan gugus hidroksil pada bidang basal karbon, sedangkan gugus karboksil dan karbonil melekat pada tepi dari lembaran karbon (Singh V et al, 2011). Dengan demikian, permukaan GO mengandung muatan negatif karena gugus fungsinya yang teroksidasi (Österholm A et al, 2012). Gugus fungsi teroksidasi dari GO bermanfaat dalam menggabungkan GO dengan spesies aktif lainnya seperti halnya kelompok fungsional dapat bertindak sebagai penahan lokasi yang efisien (Li F et al, 2015). Dibandingkan dengan graphene, GO adalah nonelectrical konduktif karena hibridisasi atom karbon  $sp^3$  dan fungsionalisasi GO menyebabkan cacat pada bidang basal karbon karena gangguan pada jaringan karbon hibridisasi  $sp^2$  dari lembaran graphene (Toh SY et al, 2014). Untuk mendapatkan kembali konduktivitas listrik GO, deoksidasi atau reduksi GO harus dilakukan.

## 3) Reduced-Graphene oxide (rGO)

Reduced-GO (Gambar 2.2c) adalah jenis graphene yang sangat konduktif. Reduksi GO dapat dilakukan secara kimia atau elektrokimia. Secara kimiawi, GO bisa direduksi dengan menggunakan natrium borohidrida, hidrazin, NaOH, natrium karbonat, dan asam L-askorbat, sedangkan reduksi elektrokimia dapat dilakukan dengan menggunakan CV atau teknik kronoamperometri pada potensial negative (Lindfors T et al, 2014). Reduksi GO mengembalikan struktur grafit atom karbon dan menghilangkan gugus fungsi teroksidasi pada permukaan dan tepi GO, sehingga meningkatkan konduktivitas listrik rGO (Kauppila

J et al, 2013). Namun demikian, kinerja listrik rGO tidak mirip dengan graphene murni, tidak semua gugus fungsi teroksidasi akan tereliminasi selama proses reduksi karena masih ada fungsi dan cacat oksigen yang tersisa (Wang Y et al, 2015).

### 2.3 Oksida Logam Transisi

Oksida logam transisi adalah material elektroda yang menjanjikan yang untuk aplikasi superkapasitor yang memanfaatkan sifat pseudocapacitive untuk menyimpan muatan listrik. Selama dekade terakhir, oksida logam seperti rutenium oksida ( $\text{Ru}_2\text{O}_3$ ), oksida mangan ( $\text{MnO}_2$ ), oksida besi ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), dan nikel oksida ( $\text{NiO}$ ) telah banyak digunakan untuk superkapasitor karena banyak sifat menarik mereka termasuk berbagai keadaan oksidasi dan kapasitansi spesifik yang tinggi. Di dalam kapasitansi spesifik,  $\text{Ru}_2\text{O}_3$  memiliki kapasitansi spesifik tertinggi diantara oksida logam lainnya. Meskipun kapasitansi spesifiknya tinggi,  $\text{Ru}_2\text{O}_3$  sangat mahal dan sangat beracun bagi lingkungan (Wang Y et al, 2015). Untuk mengurangi biaya produksi dan melindungi lingkungan, para peneliti telah bergeser ke oksida logam transisi lain yang lebih ramah lingkungan dan murah seperti  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$  dan lainnya (Vardhaman V. et al, 2018).

### 2.4 Komposit Oksida Logam Transisi berbasis ZnO/Graphene Oxide

Komposit berbasis graphene yang terdiri dari: graphene yang digabungkan dengan material aktif lainnya seperti dengan oksida logam menunjukkan sifat redoks dapat sepenuhnya memanfaatkan kedua sifat EDLC dan pseudokapasitansi. Selain itu, kombinasi dua material ini dapat meningkatkan kinerja superkapasitif karena efek sinergis yang diberikan oleh graphene dan oksida logam. Oksida logam memberikan kapasitansi spesifik yang tinggi tetapi memiliki konduktivitas rendah. Jadi, dengan menggabungkan material-material ini, superkapasitor kinerja tinggi dapat diproduksi. Beberapa peneliti juga telah melakukan optimasi kinerja elektrokimia dari komposit berbasis ZnO/Graphen Oxide dengan menggabungkan material oksida logam transisi selain ZnO (Nagarani S. et al, 2018; Arunpandiyam S. et al, 20021)

## **BAB 3**

### **TUJUAN DAN MANFAAT PENELITIAN**

#### **3.1 Tujuan Penelitian**

Berdasarkan latar belakang dan rumusan masalah di atas maka tujuan dari penelitian ini adalah melakukan optimasi kinerja elektroda komposit ZnO/rGO dengan menambahkan oksida logam transisi CuO dan larutan reduksi sehingga dihasilkan elektroda komposit rGO-CuO-ZnO yang mempunyai sifat elektrokimia lebih baik. Dengan ditambahkan CuO ke dalam komposit ZnO/rGO ini diharapkan juga ikut mencegah terjadinya aglomerasi pada lembaran rGO akibat efek sinergis antar komponen sehingga meningkatkan kinerja elektroda.

#### **3.2 Manfaat Penelitian**

Penelitian ini diharapkan dapat memberikan informasi manfaat dan keunggulan dari nanokomposit rGO-CuO-ZnO serta memberikan data terbaru mengenai pengaruh parameter sintesis (variasi rasio molar CuO:ZnO) sehingga dapat digunakan untuk aplikasi sebagai superkapasitor atau devais lain seperti fotokatalis, sensor, fuel cell dan lainnya.



## **BAB 4**

### **METODE**

#### **4.1 Tempat Penelitian**

Penelitian dilaksanakan di (1) Laboratorium Fisika Material Jurusan Fisika Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Semarang, dan (2) Laboratorium Research Center for Physics-LIPI-BRINT Kawasan Puspitek Serpong.

#### **4.2 Alat dan Bahan Penelitian**

##### **4.2.1 Alat**

Alat-alat yang digunakan pada penelitian ini yaitu hot plate, *magnetic stirrer*, oven, ultrasonikasi, sentrifugasi, *autoclave Teflon* hidrotermal, neraca analitik, gelas beker, spatula, pipet volumetrik, pipet tetes, instrumen karakterisasi XRD, FTIR, SEM-EDX, Raman Spectrometer dan alat ukur elektrokimia Galvanostatic charging-discharging (GCD) dan Spektroskopi impedansi elektrokimia (EIS).

##### **4.2.2 Bahan Kimia**

Oksida graphene tereduksi atau reduced Graphene Oxide (rGO) dibuat dari oksida graphene atau Graphene Oxide (GO) yang dibeli dari IT-Nano, Indonesia. Hexamethylenetetramine (HMT) produk dari SCR, China. Seng nitrat dan cupper nitrat produk dari Merck Tbk, Indonesia. Air deionisasi (DI) diambil dari Hanna Instruments SRL, Romania.

#### **4.3 Sintesis oksida graphene tereduksi (rGO)**

Mula-mula, 3 mg bubuk GO yang disiapkan didispersikan dengan baik dalam 40 ml air DI melalui sonikasi. Kemudian dimasukkan ke dalam autoclave stainless steel 100 ml dan disimpan selama 15 jam pada suhu 110 °C dalam oven listrik. Endapan padatan berwarna hitam yang dihasilkan dicuci dan dikumpulkan melalui penyaringan dengan menggunakan akuades dan etanol. Setelah itu dikeringkan selama 3 jam pada suhu 110 °C dalam oven.

#### **4.4 Sintesis komposit rGO-ZnO, rGO-CuO dan rGO-CuO-ZnO**

Semua komposit dibuat dengan metode hidrotermal satu langkah. Untuk mensintesis komposit rGO-ZnO, 40 ml 0,4 M seng nitrat tetrahidrat  $[Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O]$  dan HMT disiapkan dan dicampur bersama, dengan perbandingan 1:1. Kemudian ditambahkan serbuk GO seberat 0,5 kali Zn-nitrat dan dicampur dengan teknik sonikasi selama 30 menit. Setelah itu dimasukkan ke dalam autoclave stainless steel 100 ml dan disimpan selama 15 jam pada suhu 110 °C dalam oven. Endapan yang dihasilkan berwarna hitam dengan titik-titik putih dicuci dan dikumpulkan melalui penyaringan dengan menggunakan akuades dan etanol. Setelah itu dikeringkan selama 3 jam pada suhu 110 C dalam oven.

Komposit rGO-CuO disintesis dengan langkah yang sama dengan komposit rGO-ZnO, 40 ml 0,4 M copper nitrate trihydrate  $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$  dan HMT disiapkan dan dicampur bersama, dengan perbandingan 1:1. Kemudian ditambahkan serbuk GO seberat 0,5 kali Cu-nitrat dan dicampur dengan teknik sonikasi selama 30 menit. Setelah itu dimasukkan ke dalam autoclave stainless steel 100 ml dan disimpan selama 15 jam pada suhu 110 °C dalam oven. Endapan yang dihasilkan berwarna hitam dengan titik-titik biru dicuci dan dikumpulkan melalui penyaringan dengan menggunakan akuades dan etanol. Setelah itu dikeringkan selama 3 jam pada suhu 110 C dalam oven.

Langkah yang sama juga dilakukan untuk membuat komposit rGO-ZnO-CuO. Pada awalnya 10 ml 0,4 M seng nitrat tetrahidrat, cupper nitrat trihidrat  $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$  dan larutan HMT disiapkan. Perbandingan Zn/Cu divariasi sebagai berikut, 0,25/0,75 dan 0,5/0,5. Pada saat yang sama bubuk GO dengan berat 0,5 kali (Zn-Cu)-nitrat ditambahkan dan dicampur dengan teknik sonikasi selama 30 menit. Setelah itu dimasukkan ke dalam autoclave stainless steel 100 ml dan disimpan selama 15 jam pada suhu 110 °C dalam oven. Endapan hitam yang dihasilkan dicuci dan dikumpulkan melalui penyaringan dengan menggunakan akuades dan etanol. Setelah itu dikeringkan selama 3 jam pada suhu 110 °C dalam oven.

#### **4.5 Karakterisasi**

Semua komposit yang dihasilkan dipelajari menggunakan XRD (Smartlab, Rigaku) dengan target Cu  $K\alpha$  ( $\lambda = 0,15404$  nm), SEM (JSM-IT200A/LA, Jeol), spektroskopi FTIR (Nicolet iS-10 FT-IR Spectrometer, Thermoscientific) dan spektroskopi Raman (Raman iHR320, HORIBA) untuk mengidentifikasi fase, morfologi, gugus fungsi permukaan dan struktur mikro semua komposit. Sifat elektrokimia GCD-galvanostatic charging-discharging dipelajari oleh stasiun kerja elektrokimia Newware 5V 50mA Coin Cell Tester Analyzer (TMAX Battery Equipments, China) menggunakan sistem dua elektroda dengan larutan elektrolit 1M KOH. Spektroskopi impedansi elektrokimia (EIS) dilakukan pada frekuensi 0,1 hingga 10.000 Hz.

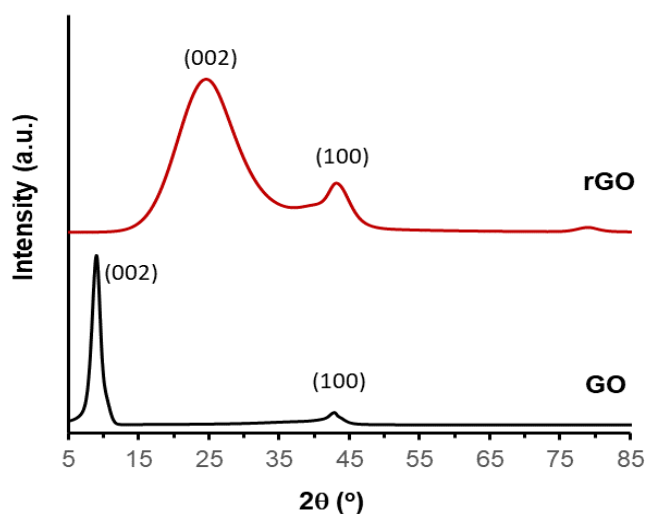
## BAB 5

### HASIL DAN PEMBAHASAN

#### 5.1 Preparasi reduce graphen oxide (rGO)

Preparasi rGO menggunakan material GO (*graphene oxide flake*) komersial diproduksi oleh ITNano NRE Lab Medan Indonesia. Proses pembuatan GO menjadi rGO dilakukan dengan cara seperti yang telah dijelaskan pada subbab 4.3. Sampel GO dan rGO dikarakterisasi menggunakan XRD, SEM-EDX, FTIR dan Raman Spektroskopi

##### 1) Data XRD GO menjadi rGO

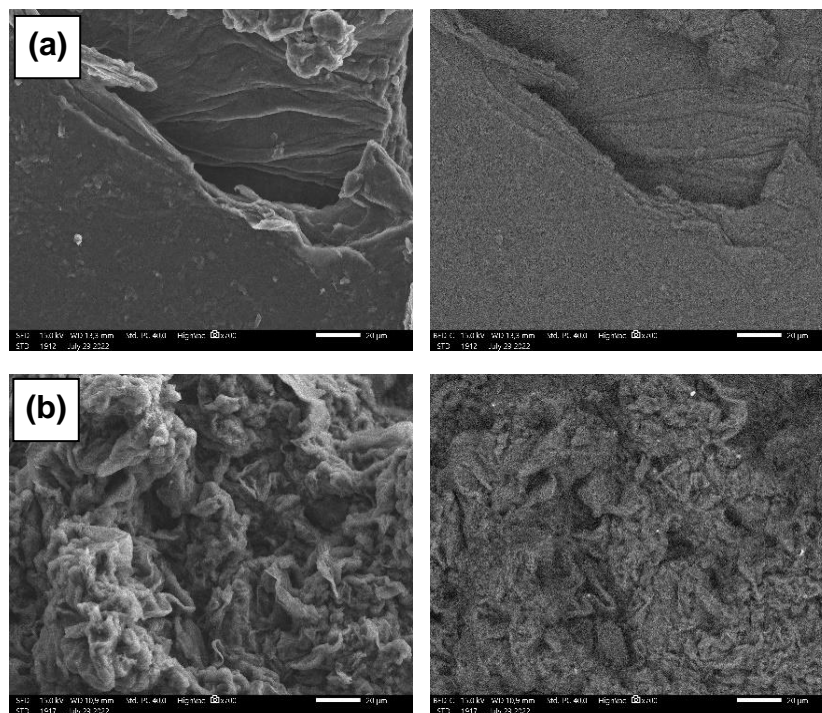


Gambar 5.1. Pola XRD dari GO (original dari IT-Nano) dan rGO (hasil GO yang diproses dengan hidrotermal dengan suhu 110 °C selama 15 jam)

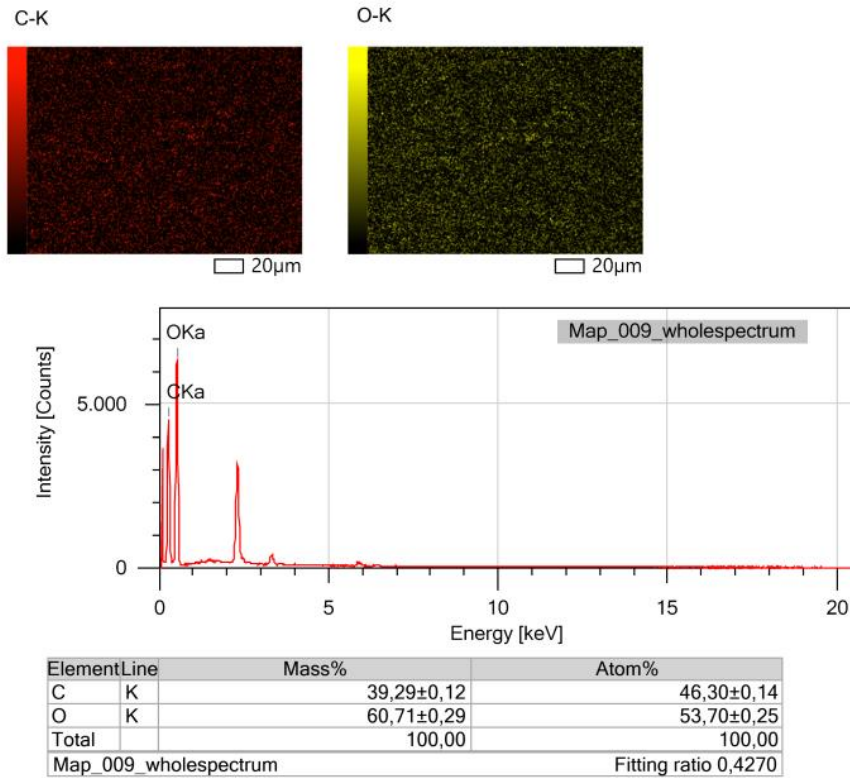
Gambar 5.1 menunjukkan pola XRD dari komposit GO dan rGO. Difraktogram GO menunjukkan puncak pada sudut  $2\theta = 8,98^\circ$ , yang menunjukkan bidang (100) dengan struktur heksagonal yang merupakan karakteristik dari oksida graphene (GO) (Soltani dan Lee, 2016; Sheikhzadeh dkk., 2018; Prabhuraj dkk., 2021). Puncak GO benar-benar menghilang dan puncak lebar pada sudut  $2\theta = 24,61^\circ$  muncul (lihat Gambar 1(b)). Hal ini mengungkapkan bahwa GO tereduksi menjadi rGO setelah proses hidrotermal pada suhu 110 °C selama 15 jam. Hasil ini menunjukkan sebagian besar gugus fungsi oksigen hilang dan menyebabkan penurunan jarak antar lapisan (Park dkk., 2011). Puncak luas rGO mencerminkan cacat strukturnya dan indeks kristalinitas yang rendah (Wang dkk., 2011). Puncak  $2\theta$  di atas  $20^\circ$  dapat dianggap berasal dari puncak difraksi rGO, seperti laporan sebelumnya oleh Rai dkk. (2021).

## 2) Data SEM & EDX dari GO dan rGO

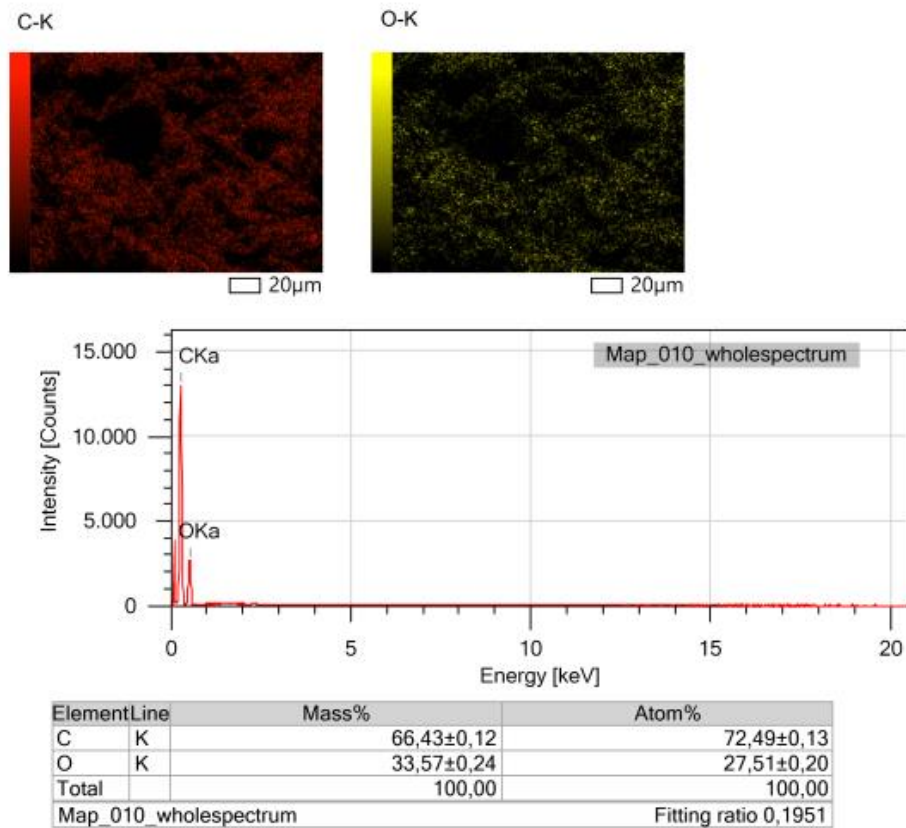
Gambar SEM tipe elektron sekunder atau *secondary electron* (SE) dan elektron hamburan balik atau *back scattering electron* (BSE) dari GO dan rGO disajikan pada Gambar 5.2(a) dan (b). Morfologi GO menunjukkan struktur berlapis dengan banyak lipatan. Ini menegaskan bahwa GO dalam penelitian ini memiliki karakteristik khas GO seperti yang ditunjukkan oleh peneliti lain (Li dkk., 2013; Rai dkk., 2021; Dar dkk., 2022). Gambar 2(b) menunjukkan bahwa rGO menyajikan banyak kerutan dan lipatan. Hal ini disebabkan oleh banyaknya gugus fungsi pada permukaan lembar GO yang mengganggu konjugasi asli dan mengakibatkan morfologi kusut dan lipatan dengan struktur bertumpuk padat setelah proses reduksi kimia (Tian dkk., 2016). Dari data EDX material GO menunjukkan rasio element C/O = 0,86 (Gambar 5.3a) sedangkan rasio elemen C/O dari rGO adalah 2,63 (Gambar 5.3b). Dari data EDX ini menunjukkan kandungan elemen oksigen pada GO telah tereduksi menjadi rGO dengan baik setelah proses reduksi secara hydrothermal.



Gambar 5.2. Citra SEM tipe SE dan BSE dari (a) GO (b) rGO

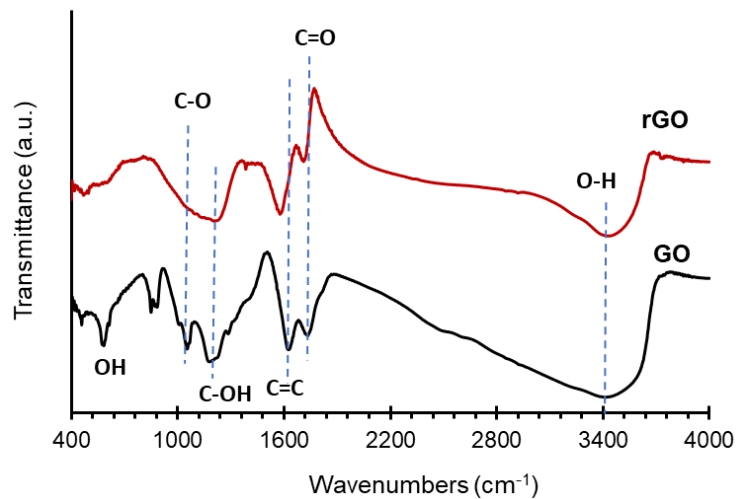


Gambar 5.3a: Hasil Mapping EDX dari GO (produk ITNano)



Gambar 5.3b: Hasil Mapping EDX dari rGO

### 3) Data FTIR GO menjadi rGO



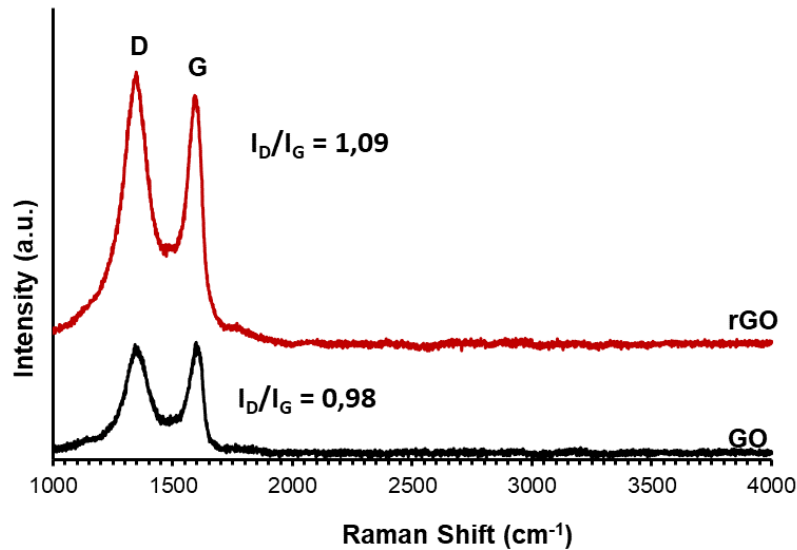
Gambar 5.4. FTIR spectra dari GO (original dari IT-Nano) dan rGO (hasil GO yang diproses dengan hydrothermal pada suhu 110 °C selama 15 jam)

Spektrum FTIR dari komposit GO, dan rGO terlihat pada Gambar 5.4. Fitur IR karakteristik dari semua sampel menunjukkan puncak kehadiran pada  $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$  sesuai dengan gugus COOH (Kalaiarasi dkk., 2021; Saranya dkk., 2016). Ikatan C–O dan ikatan C=C di semua sampel kecuali GO memberikan puncak serapan masing-masing pada 1384 dan  $\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$  (Boukhoubza dkk., 2020; Kalaiarasi dkk., 2021; Saranya dkk., 2016). Pada spektrum FITR GO dapat dilihat puncak pada 1053, 1177, 1625, dan  $1734 \text{ cm}^{-1}$  yang bersesuaian dengan pembengkokan C–O, gugus hidroksil, ikatan C–C dan regangan C=O. Hal ini menegaskan bahwa kualitas bahan GO yang digunakan dalam penelitian ini baik. Reduksi GO (rGO) terjadi setelah proses hidrotermal, yang ditunjukkan dengan penurunan gugus fungsi oksigen pada  $1057$  dan  $1707 \text{ cm}^{-1}$  (lihat Gambar 4(b)) (Saranya dkk., 2016, Rai dkk., 2021)

### 4) Data Raman Spektroskopi GO menjadi rGO

Gambar 5.5 menunjukkan spektrum Raman dari komposit GO dan rGO. Pengukuran Raman terjadi pada pergeseran Raman pada kisaran 1000 sampai  $2000 \text{ cm}^{-1}$ . Semua sampel memiliki pita-D dan pita-G secara berurutan disekitar  $1345$  dan  $1599 \text{ cm}^{-1}$ . Dua pita karakteristik bahan berbasis graphene yaitu pita D dan pita G sesuai dengan defek atau ketidakteraturan  $\text{sp}^3$  dan orbital hibridisasi  $\text{sp}^2$  dari ikatan C–C (Qin dkk., 2014; Ramachandran dkk., 2015; Rai dkk., 2021; Dar dkk., 2022). Intensitas rendah 'pita-D' dan intensitas tinggi 'pita-G' (dengan rasio intensitas  $I_D/I_G$  0,96) diamati pada spektrum Raman GO mengungkapkan karakteristik bahan berbasis graphene. Hasil penelitian menunjukkan bahwa ikatan C–C lebih teratur dan memiliki ukuran rerata domain  $\text{sp}^2$  yang kecil pada material GO dari sintesis karya ini. Posisi dan intensitas pita D dan G tergantung pada banyak

faktor, seperti cacat, tingkat doping dan lain sebagainya. Banyak laporan sebelumnya menunjukkan bahwa cacat pada bahan berbasis graphene dapat dilihat dari rasio intensitas  $I_D/I_G$  (Ramachandran dkk., 2015; Rai dkk., 2021). Rasio intensitas  $I_D/I_G$  dari rGO, dibandingkan dengan GO. Hal ini menunjukkan bahwa terjadi penurunan ukuran domain  $sp^2$  in-plane pada reduksi grafena-oksida setelah proses hidrotermal seperti yang ditunjukkan pada Gambar 5.5. Nilai  $I_D/I_G$  meningkat dari 0,96 pada GO menjadi 1,09, untuk rGO, Hal itu karena pada reduksi GO, di mana fungsi oksigen dihilangkan, dimana dipengaruhi oleh penurunan ukuran domain  $sp^2$  di GO.



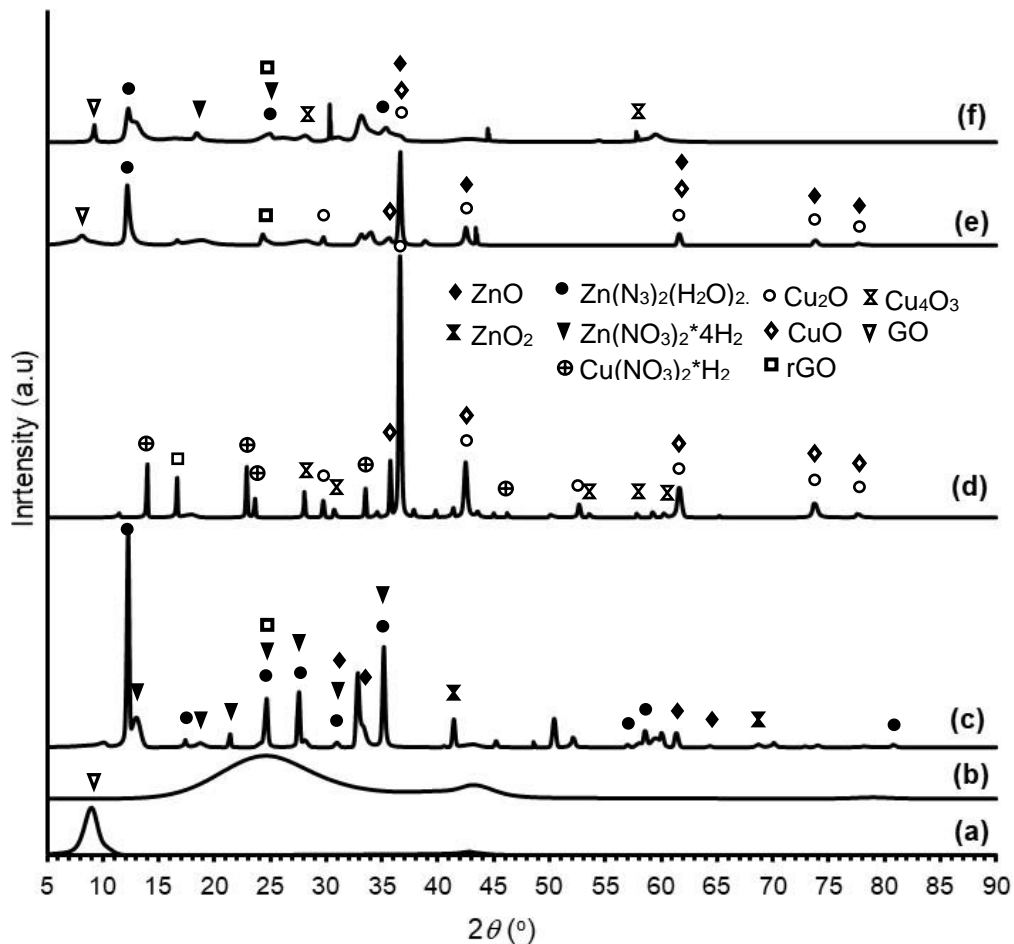
Gambar 5.5. Raman spectra dari GO (original dari IT-Nano) dan rGO (hasil GO yang diproses dengan hidrotermal dengan suhu 110 °C selama 15 jam).

## 5.2 Sintesis komposit rGO-ZnO, rGO-CuO dan rGO-CuO-ZnO

Dari pola XRD komposit rGO-ZnO, rGO-CuO, rGO-(0.5CuO-0.5ZnO), dan rGO-(0.25CuO-0.75ZnO) pada Gambar 5.6 (c,d,e,f) mengindikasikan adanya puncak-puncak dari fase hidrat dan fase lain pada komposisinya. Hal ini terkait dengan proses sintesis komposit secara hidrotermal yang belum optimal.

Pola XRD dari komposit rGO-ZnO pada Gambar 5.6(c) menunjukkan puncak GO, rGO, ZnO, dan ZnO<sub>2</sub>. Berdasarkan puncak XRD, ZnO memiliki struktur kubik. Terdapatnya puncak kecil XRD yang sesuai dengan puncak XRD GO menunjukkan bahwa GO tidak semua tereduksi menjadi rGO setelah proses hidrotermal. Hasil XRD dari komposit rGO-CuO pada Gambar 5.6(d) menunjukkan adanya puncak yang reidentifikasi sebagai GO, rGO, CuO, Cu<sub>2</sub>O, dan Cu<sub>4</sub>O<sub>3</sub>. Sedangkan untuk hasil XRD komposit rGO-(CuO-ZnO) terdeteksi mengandung fasa rGO-ZnO dan rGO-CuO. Akan tetapi Zn- dan Cu-hidrat teramati pada semua sampel komposit. Pembentukan Zn- dan Cu-hidrat mungkin terkait dengan konsentrasi ion Zn<sup>2+</sup> yang lebih tinggi (>0,01 M) dalam larutan prekursor. Seperti dilaporkan

oleh Alver et al. (2016), dimana seng klorida hidroksida teramati ketika konsentrasi ion Zn lebih tinggi pada sintesis ZnO sebagai elektroda.

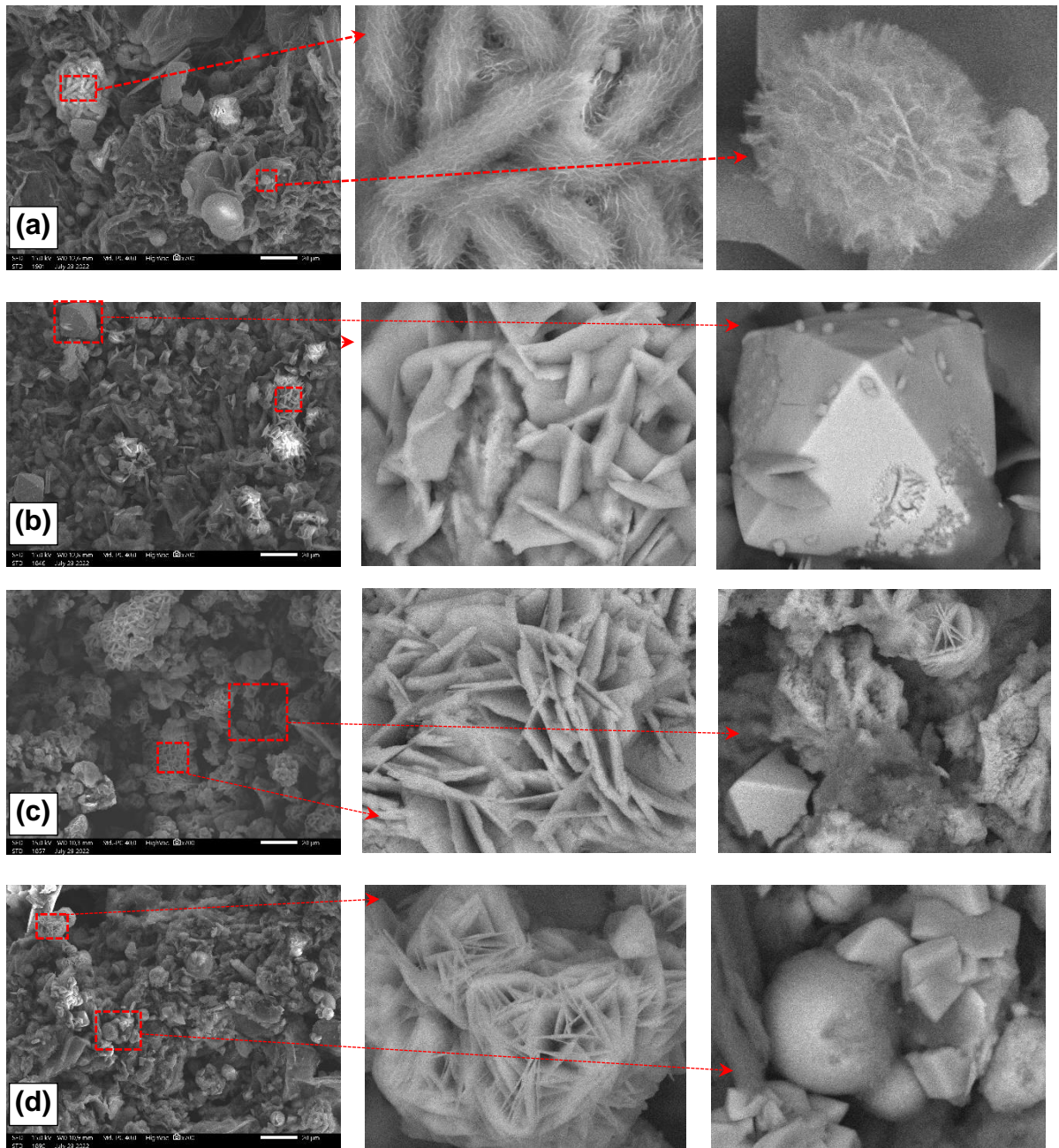


Gambar 5.6. Pola XRD dari (a) GO, (b) rGO, (c) rGO-ZnO, (d) rGO-CuO, (e) rGO-(0.5CuO-0.5ZnO), (f) rGO-(0.25CuO-0.75ZnO)

Gambar 5.7 menunjukkan citra SEM dari komposit rGO-ZnO, rGO-CuO, dan rGO-(CuO-ZnO) Pada citra SEM terlihat bahwa semua sampel komposit menunjukkan warna abu-abu gelap dengan struktur kerutan dan lipatan yang menunjukkan karakteristik rGO seperti yang ditunjukkan pada Gambar 5.2(b). Selain itu, partikel ZnO dan CuO terdistribusi secara homogen di permukaan dan memiliki bentuk yang berbeda juga diamati pada morfologi komposit. Partikel ZnO dan CuO terjepit di antara lapisan rGO. Pengamatan detail pada perbesaran tinggi, partikel ZnO dalam rGO-ZnO (lihat pada Gambar 5.7(a)) memiliki tiga bentuk yaitu: bentuk berserat dengan benang nano, seperti bunga nano dan bola mikro. Pembentukan bentuk berserat dengan benang nano disebabkan oleh relaksasi tegangan (Kim dan Leem, 2021). Perbedaan koefisien ekspansi panas atau thermal antara GO dan ZnO selama proses hidrotermal diyakini berkontribusi dalam pembentukan ZnO bentuk berserat dengan benang nano. Di sisi lain, bentuk berserat dengan benang nano muncul karena ion tidak memiliki cukup waktu untuk berkumpul di sepanjang bidang kristal yang memiliki kecocokan kisi serupa di bawah pendinginan lambat setelah pemanasan dalam proses



hidrotermal. Sedangkan, ZnO seperti bunga nano terdiri dari banyak lapisan lembaran nano yang terhubung satu sama lain. Pembentukan seperti bunga nano ZnO dapat dijelaskan sebagai berikut: pertama, lembaran nano terbentuk dan kemudian karena gaya tarik coulomb dari orientasi (0001) permukaan polar lembaran nano ZnO ini terakumulasi membentuk struktur seperti bunga nano (Sahu dan Kar, 2019). Struktur bola ZnO pada penelitian ini mungkin terbentuk dari ion Zn yang mengisi celah antar lembaran pada bunga nano ZnO selama proses hidrotermal berlangsung dan menjadi padat dengan bertambahnya waktu hidrotermal.

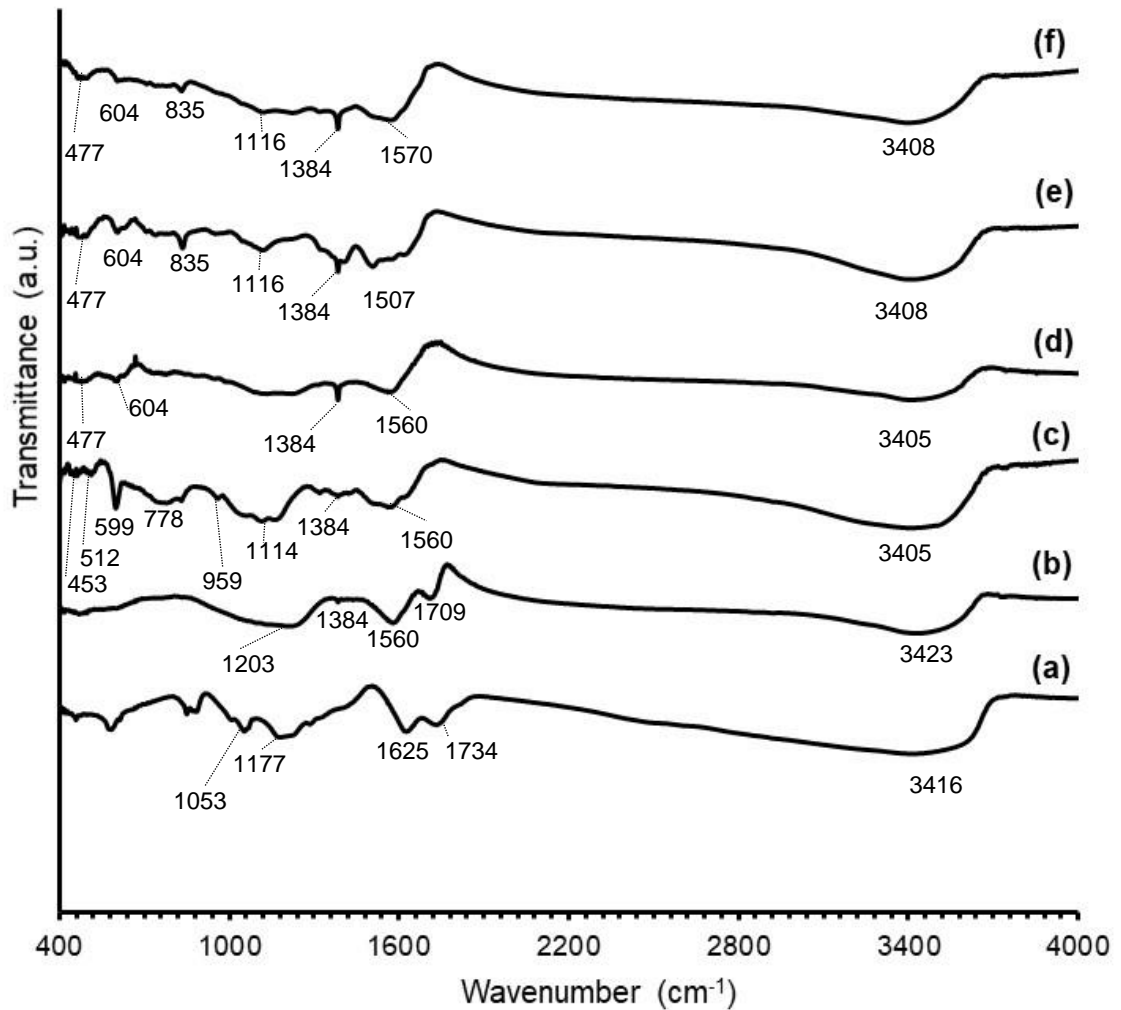


Gambar 5.7. Citra SEM dari (a) rGO-ZnO, (b) rGO-CuO, (c) rGO-(0.5CuO-0.5ZnO), (d) rGO-(0.25CuO-0.75ZnO).

Pengamatan SEM pada perbesaran tinggi rGO-CuO (Gambar 5.7 (b)) dengan jelas menunjukkan bahwa oksida-Cu memiliki serpiha-nano dan bentuk seperti oktahedron. Bentuk oktahedral oksida-Cu diyakini terjadi karena adanya ion OH, yang tidak bergantung pada anion, karena afinitas kemo yang lebih tinggi dari ion OH dengan ion Cu. Hasil penelitian serupa dilaporkan oleh [Chen dan Xue \(2014\)](#) pada struktur oktahedral Cu<sub>2</sub>O. Oksida-Cu dengan bentuk serpihan nano terlihat jelas di permukaan rGO, yang sebagian berdiri sendiri, sebagian berkelompok dan terdistribusi merata. Akumulasi partikel CuO dalam jumlah besar diyakini sebagai penyebab terbentuknya serpihan Cu-oksida, yang proses pembentukannya dimulai dengan nukleasi diikuti agregasi dan self-assembly menjadi partikel besar ([Rao et al., 2018](#)). Hasil menarik diamati pada komposit rGO-(CuO,ZnO), di mana CuO dan ZnO yang terbentuk di antara lapisan rGO memiliki struktur yang sama seperti sebelumnya, yaitu serpihan nano dan oktahedral untuk struktur oksida-Cu, sedangkan ZnO memiliki struktur seperti bunga nano dan bola mikro, tetapi bentuk berserat dengan benang nano tidak terlihat (lihat Gambar 3(c) dan (d)).

Spektrum FTIR dari komposit GO, rGO, rGO-ZnO, rGO-CuO, dan rGO-(CuO-ZnO) terlihat pada Gambar 5.8. Fitur IR karakteristik dari semua sampel menunjukkan puncak kehadiran pada  $\sim 3400 \text{ cm}^{-1}$  sesuai dengan gugus COOH ([Kalaiarasi et al., 2021](#); [Saranya et al., 2016](#)). Ikatan C–O dan ikatan C=C di semua sampel kecuali GO memberikan puncak serapan masing-masing pada 1384 dan  $\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$  ([Boukhoubza et al., 2020](#); [Kalaiarasi et al., 2021](#); [Saranya et al., 2016](#)). Pada spektrum FTIR GO dapat dilihat puncak pada 1053, 1177, 1625, dan  $1734 \text{ cm}^{-1}$  yang bersesuaian dengan pembengkokan C–O, gugus hidroksil, ikatan C–C dan regangan C=O. Hal ini menegaskan bahwa kualitas bahan GO yang digunakan dalam penelitian ini baik. Reduksi GO (rGO) terjadi setelah proses hidrotermal, yang ditunjukkan dengan penurunan gugus fungsi oksigen pada 1057 dan  $1707 \text{ cm}^{-1}$  (lihat Gambar 5.8(b)) ([Saranya et al., 2016](#), [Rai et al., 2021](#)). Hal ini juga terjadi pada GO dalam sintesis komposit seperti yang ditunjukkan pada Gambar 5.8(c)–(f). Hasil tersebut menegaskan bahwa penurunan GO terjadi setelah proses hidrotermal untuk semua sampel. Hasil ini juga dikuatkan oleh analisis SEM (Gambar 5.7) dan XRD (Gambar 5.6). Dalam rGO-ZnO, rGO-CuO, dan rGO-(CuO-ZnO) menunjukkan pita vibrasi dalam kisaran 400 hingga  $604 \text{ cm}^{-1}$  dapat ditetapkan sebagai mode getaran Zn–O, Cu–O, O–Zn–O, dan O–Cu–O ([Maity et al., 2018](#)). Ini menegaskan bahwa pembentukan oksida Cu dan Zn terjadi setelah proses hidrotermal. Pada penelitian ini, ikatan Zn–O diamati pada pita serapan pada 453, 512 dan  $599 \text{ cm}^{-1}$ , sedangkan puncak yang terletak pada  $778 \text{ cm}^{-1}$  merupakan vibrasi regangan ZnO. Seperti yang ditunjukkan dalam laporan sebelumnya oleh [Boukhoubza et al. \(2020\)](#), vibrasi regangan ZnO ditunjukkan oleh puncak serapan pada  $812 \text{ cm}^{-1}$ . Sedangkan ikatan Cu–O terkonfirmasi pada pita serapan pada 477 dan  $604 \text{ cm}^{-1}$ . Hasil tersebut didukung oleh [Maity et al. \(2018\)](#), dimana pita serapan pada  $601 \text{ cm}^{-1}$  mengkonfirmasi pembentukan ikatan Cu-O. Puncak serapan pada  $835 \text{ cm}^{-1}$  muncul pada spektrum FTIR rGO-(CuO-ZnO)/hidrat, yang diyakini sebagai efek disipasi atom Cu pada kristal ZnO. Hal ini menyebabkan puncak serapan pada  $778 \text{ cm}^{-1}$  bergeser ke  $835 \text{ cm}^{-1}$ . Bagaimanapun, senyawa

oksida-Zn dan -Cu dikonfirmasi oleh hasil FTIR dan memperkuat hasil karakterisasi XRD dan SEM pada Gambar 5.6 dan 5.8.

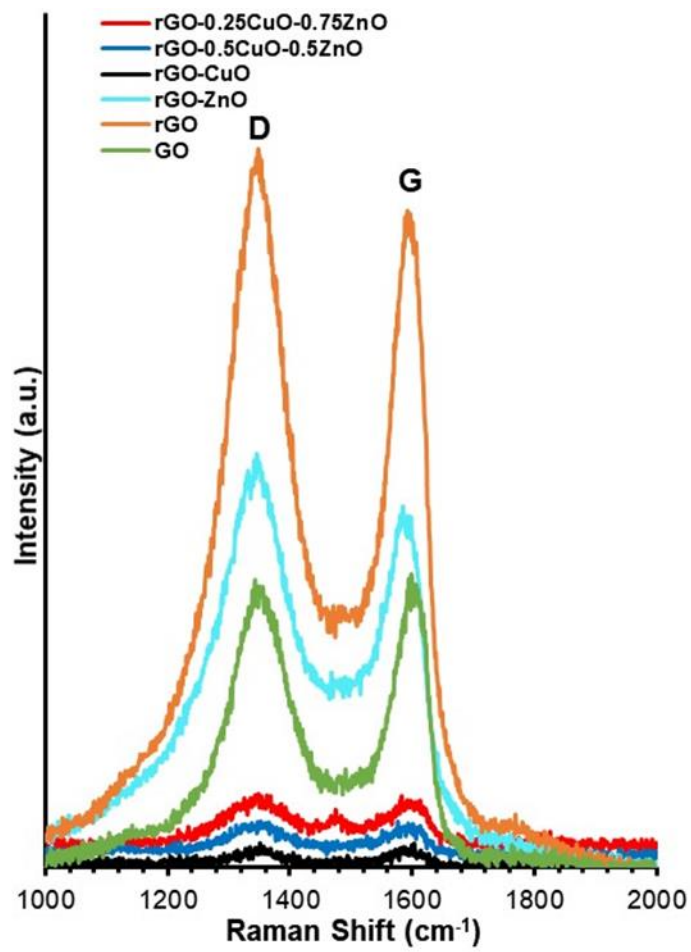


Gambar 5.8. Spektrum FT-IR dari (a) GO, (b) rGO, (c) rGO-ZnO, (d) rGO-CuO, (e) rGO-0,75ZnO-0,25CuO, (f) rGO-0,5ZnO-0,5CuO

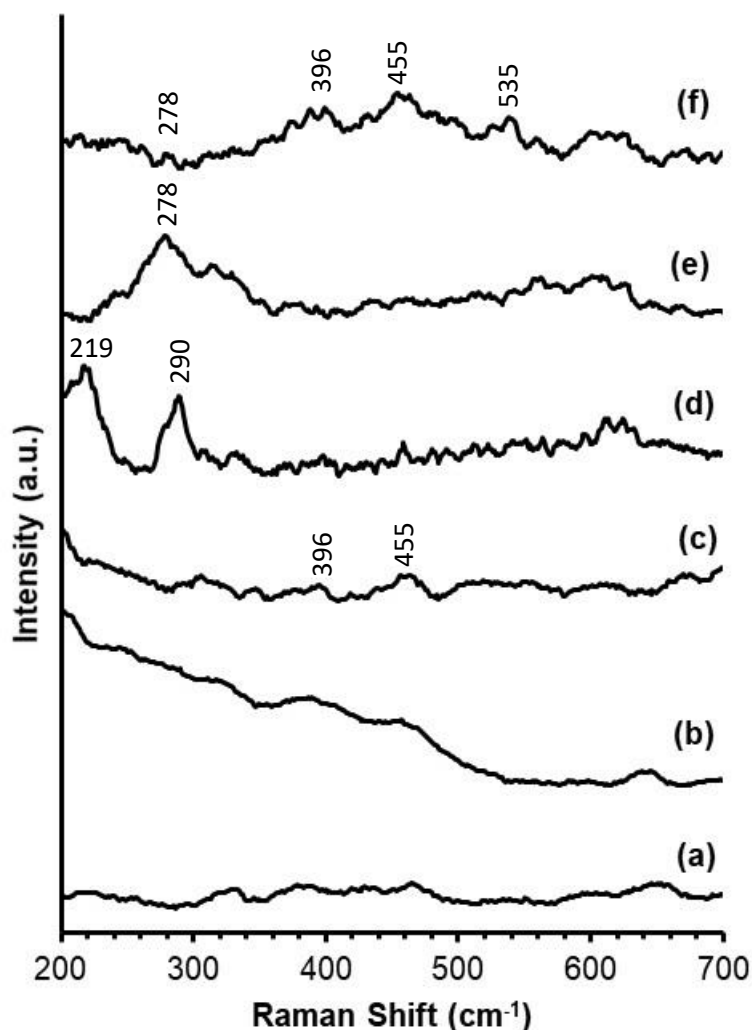
Gambar 5.9 menunjukkan spektrum Raman dari komposit GO, rGO, rGO-ZnO, rGO-CuO, dan rGO-(CuO-ZnO). Pengukuran Raman terjadi pada pergeseran Raman pada kisaran 1000 sampai 2000  $\text{cm}^{-1}$ . Semua sampel memiliki pita-D dan pita-G secara berurutan disekitar 1345 dan 1599  $\text{cm}^{-1}$ . Dua pita karakteristik bahan berbasis graphene yaitu pita D dan pita G sesuai dengan defek atau ketidakteraturan  $\text{sp}^3$  dan orbital hibridisasi  $\text{sp}^2$  dari ikatan C-C (Qin et al., 2014; Ramachandran et al., 2015; Rai et al., 2021; Dar et al., 2022). Intensitas rendah 'pita-D' dan intensitas tinggi 'pita-G' (dengan rasio intensitas  $I_D/I_G$  0,96) diamati pada spektrum Raman GO seperti yang ditunjukkan pada Gambar 5(a) yang mengungkapkan karakteristik bahan berbasis graphene. Hasil penelitian menunjukkan bahwa ikatan C-C lebih teratur dan memiliki ukuran rerata domain  $\text{sp}^2$  yang kecil pada material GO dari sintesis karya ini. Posisi dan intensitas pita D dan G tergantung pada banyak faktor, seperti cacat, tingkat doping dan lain sebagainya. Banyak laporan sebelumnya

menunjukkan bahwa cacat pada bahan berbasis graphene dapat dilihat dari rasio intensitas  $I_D/I_G$  (Ramachandran et al., 2015; Rai dkk., 2021). Rasio intensitas  $I_D/I_G$  dari rGO, rGO-ZnO, rGO-CuO, dan rGO-(CuO-ZnO) meningkat dibandingkan dengan GO. Hal ini menunjukkan bahwa terjadi penurunan ukuran domain  $sp^2$  in-plane pada reduksi grafena-oksida setelah proses hidrotermal seperti yang ditunjukkan pada Gambar 5. Nilai  $I_D/I_G$  meningkat dari 0,96 pada GO menjadi 1,09, 1,18, 1,01, 1,08 dan 1,12 untuk GO, rGO, rGO-ZnO, rGO-CuO, rGO-(0.5CuO-0.5ZnO), dan rGO-(0.25CuO-0.75ZnO). Hal itu karena pada reduksi GO, di mana fungsi oksigen dihilangkan, dimana dipengaruhi oleh penurunan ukuran domain  $sp^2$  di GO dan interaksi antara ZnO, CuO atau ZnO-CuO dan GO.

Spektrum Raman dalam kisaran 200 hingga 700  $cm^{-1}$  ditunjukkan pada Gambar 5.10, yang digunakan untuk mengevaluasi mode getaran ZnO dan CuO. Pada Gambar 5.10 (a dan b) dapat dilihat bahwa GO dan rGO tidak menunjukkan puncak getaran di bawah 700  $cm^{-1}$ . Komposit rGO-ZnO menunjukkan dua puncak dominan pada 455 dan 396  $cm^{-1}$  (Gambar 6(c)). Mode fonon ZnO  $E_2^{(tinggi)}$  terjadi pada 455  $cm^{-1}$ , yang disebabkan oleh vibrasi kisi O (Bundesmann et al., 2003; Boukhoubza et al., 2020). Puncak pada 396 sesuai dengan mode  $E_2^{(rendah)} - E_2^{(tinggi)}$  yang merupakan struktur orde kedua ZnO yang dihasilkan dari fonon optik melintang (Yahia et al., 2008; Boukhoubza et al., 2020). Gambar 5.10 (d) menunjukkan spektrum Raman dari rGO-CuO, yang dua puncaknya terdapat pada 219 dan 290  $cm^{-1}$ . Puncak pada 290  $cm^{-1}$  merupakan mode Ag monoklinik CuO, yang berasal dari getaran atom oksigen (Cheng et al., 2021). Selain itu, puncak-puncak yang ada dalam pengukuran Raman menunjukkan masing-masing fase (Debbichi et al., 2012; Alajlani et al., 2017), di mana puncak getaran pada 219 dan 290  $cm^{-1}$  sesuai dengan  $Cu_2O$  dan CuO. Hasil tersebut memperkuat analisis XRD, dimana pola XRD mengandung CuO dan  $Cu_2O$  sebagai produk Cu-oksida setelah proses hidrotermal. Puncak tunggal diamati pada rGO-(0,5CuO-0,5ZnO) pada 278  $cm^{-1}$ . Tidak jelas dibahas untuk ini, tetapi puncak pada 277  $cm^{-1}$  juga diamati pada film ZnO yang didoping Fe-, Sb-, Al-, Ga-, dan Li (Bundesmann et al., 2003). Selain itu, Bian dkk. (2013) juga melaporkan bahwa puncak pada 245  $cm^{-1}$  muncul pada film tipis ZnO yang didoping Ag. Puncak tersebut mungkin terpisah dari mode fonon ZnO  $E_2^{(tinggi)}$  pada 455  $cm^{-1}$  yang muncul pada konfigurasi hamburan balik tepi dan atas (Bundesmann et al., 2003). Ini dapat digunakan sebagai indikasi penggabungan Cu dalam kisi ZnO. Hasil yang berbeda ditunjukkan pada komposit rGO-(0.25CuO-0.75ZnO), empat puncak dominan diamati pada spektrum Raman. Puncak tersebut adalah 278, 396, 455, dan 535  $cm^{-1}$  dan sebagian besar puncak tersebut telah dibahas di atas. Beberapa laporan sebelumnya menunjukkan bahwa puncak  $E_1^{(LO)}$  mendekati 584  $cm^{-1}$  (Yahia et al., 2008), 583  $cm^{-1}$  (Bundesmann et al., 2003; Bian et al., 2013). Oleh karena itu, posisi puncak pada 535  $cm^{-1}$  mungkin dari pembentukan cacat seperti tidak adanya oksigen, Zn interstisial dan kurangnya pembawa bebas (Yahia et al., 2008). Hal ini juga dapat diartikan bahwa puncak 535  $cm^{-1}$  disebabkan oleh cacat pada kisi ZnO akibat penggantian atom Zn dengan Cu.



Gambar 5.9. Spektrum Raman dari GO, rGO, rGO-ZnO, rGO-CuO rGO-(CuO-ZnO) pada pergeseran Raman dari 1000 sampai 2000  $\text{cm}^{-1}$



Gambar 5.10. Spektrum Raman dari (a) GO, (b) rGO, (c) rGO-ZnO, (d) rGO-CuO dan (e) rGO-(0.5CuO-0.5ZnO), dan (f) rGO-(0.5CuO-0.5ZnO)

### 5.3 Sifat Elektrokimia Komposit rGO-CuO-ZnO

#### 5.3.1 Pengukuran dengan Galvanostatik Charge/Discharge (GCD)

Sifat elektrokimia dari komposit dipelajari melalui pengukuran Galvanostatic charge/discharge (GCD) menggunakan system sel dua electrode dengan massa material aktif, pada rapat arus konstan 0,17; 1,0 dan 2,0 A/g pada rentang potensial yang ditentukan dari 0 sd 1,0 volt seperti ditunjukkan pada Gambar 5.11. Pada pengukuran GCD dengan rapat arus berbeda menunjukkan kurva charging/discharging yang berbeda. Semakin besar rapat arus, waktu charging/discharging semakin kecil yang terjadi pada daerah frekwensi tinggi. Sedangkan saat rapat arus semakin kecil waktu charging/dischargingnya semakin lama. Secara kualitatif semua sampel telah menunjukkan sifat kapasitif yang baik.

Gambar 5.11 menunjukkan analisis GDC komposit rGO, rGO-ZnO, rGO-CuO, dan rGO-(CuO-ZnO) pada rapat arus 0,17 A/g. Kurva GCD sampel komposit menunjukkan sebuah dataran tinggi linier (*a linier plateau*) serta berperilaku seperti pseudokapasitor dan EDLC (Prabhuraj et al., 2018). Pada komposit rGO-(CuO, ZnO atau CuO-ZnO),

psudocapacitor berasal dari proses redoks faradik CuO, ZnO atau CuO-ZnO selain itu, penyimpanan muatan juga terjadi dengan proses EDLC karena rGO, di mana ion elektrolitik dilepaskan lebih cepat selama pemakaian karena interaksi elektrostatis dengan rGO. Hasil ini memperkuat analisis SEM, XRD, FTIR dan Raman, dimana elektroda mengandung rGO dan logam (Cu-,Zn-) oksida. Selain itu, sifat simetris bagian pengisian dari bagian pelepasan, menunjukkan bahwa sampel memiliki perilaku superkapasitif yang sangat baik dari komposit (Maity et al., 2018; Luo et al., 2017). Kapasitansi spesifik ( $C_{sc}$ ) dari superkapasitor system dua elektrode ditentukan melalui persamaan (Daragmeh, D et al, 2017)

$$C_{sc} = \frac{2 \times I}{\left(\frac{dV}{dt}\right) \times m} \quad (1)$$

di mana  $C_{sc}$  adalah kapasitansi spesifik (F/g),  $I$  adalah arus konstan (A),  $\Delta V$  adalah perbedaan tegangan selama kurva discharge,  $\Delta t$  adalah waktu discharge (s),  $dV/dt$  slope dari kurva discharge, dan  $m$  adalah massa material aktif elektroda (g). Perhitungan kapasitansi spesifik ( $C_{sc}$ ) komposit rGO, rGO, rGO-ZnO, rGO-CuO, rGO-(0.5CuO-0.5ZnO) dan rGO-(0.25CuO-0.75ZnO) ditunjukkan pada Tabel 1. Dua faktor kunci untuk mengevaluasi aplikasi daya praktis superkapasitor elektrokimia adalah rapat energi dan rapat daya. Dari analisis GCD, rapat energi dan rapat daya semua bahan aktif elektro dapat dihitung menggunakan (Maher, M. et al, 2021)

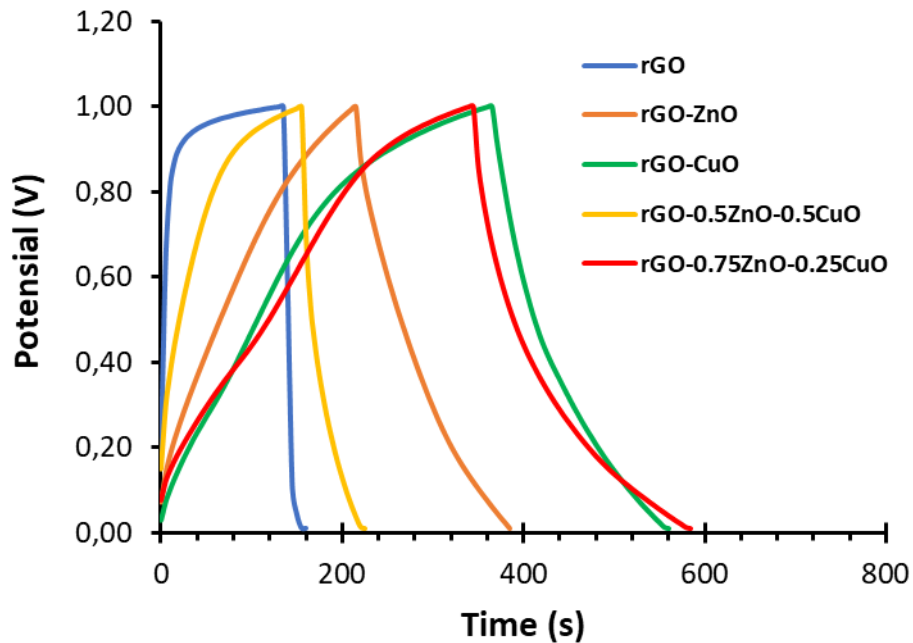
$$E = \frac{1}{2} C_{sc} \Delta V^2 \times \frac{1000}{3600} \quad (2)$$

$$P = \frac{E}{t} \times 3600 \quad (3)$$

di mana  $E$  adalah rapat energi (Wh/kg) dan  $P$  adalah rapat daya (W/kg), dan  $t$  adalah waktu discharges (s). Hasil perhitungan sampel ditunjukkan pada Tabel 1.

Hasil penelitian menunjukkan bahwa kapasitansi spesifik dan rapat energi komposit rGO-(CuO, ZnO atau CuO-ZnO) lebih tinggi daripada rGO. Namun demikian, komposit rGO-0.5CuO-0.5ZnO memiliki nilai kapasitansi yang lebih kecil dibandingkan komposit lainnya. Hal ini dapat dijelaskan dengan analisis struktur mikro, dimana komposit rGO-0.5CuO-0.5ZnO memiliki struktur mikro yang terpisah antara oksida logam dan rGO. Selain itu, oksida logam beragregasi menjadi besar dengan bentuk cluster micro-flake (lihat pada Gambar 5.7(c)). Struktur mikronya menyebabkan kontak elektrolit ke permukaan material berkurang. Hal tersebut berdampak pada debit dan arus pengisian (*charging*) yang menjadi tidak optimal (Lo et al., 2020). Berbeda dengan sampel komposit lainnya, terdapat struktur dimana CuO, ZnO atau CuO-ZnO menyisip di antara lembaran rGO. Penyisipan ZnO NRs di GO bertindak sebagai jalur konduktif elektrik yang dapat memfasilitasi transpor elektron selama proses pengisian dan pengosongan (Lee et al., 2018; Miah et al., 2020). Kehadiran CuO, ZnO atau CuO-ZnO di mana rGO membentuk jaringan konduktif elektrik yang memastikan laju transpor ion yang lebih tinggi. Selain itu, jumlah cacat transpor seluler yang diserap dalam medium akan mempengaruhi mobilitas ion, yang mendukung perilaku kapasitif penyimpanan muatan. Konsentrasi cacat yang lebih rendah menghalangi migrasi ion dalam elektrolit dan meningkatkan akumulasi muatan pada antarmuka elektrolit-

elektroda. Temuan ini menunjukkan bahwa komposit oksida logam-rGO dengan struktur mikro oksida logam yang tertanam atau tergabung dalam rGO dapat meningkatkan kinerja superkapasitor, sehingga menjanjikan untuk digunakan sebagai aplikasi superkapasitor berkinerja tinggi.



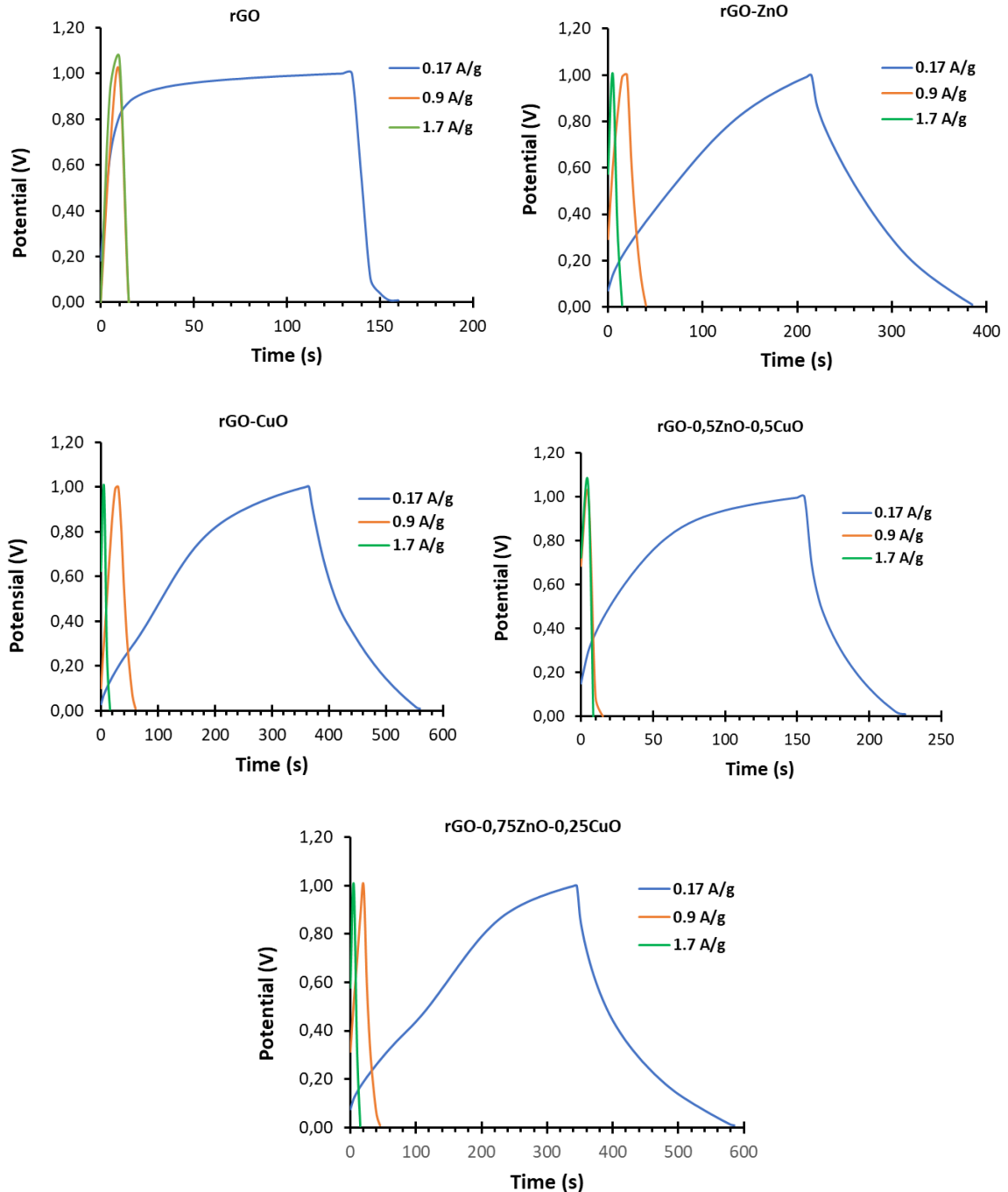
Gambar 5.11. Kurva Perbandingan GCD dari rGO, rGO-ZnO, rGO-CuO, rGO-(0.5CuO-0.5ZnO), dan rGO-(0.25CuO-0.75ZnO)

Table 1. Kapasitansi spesifik, rapat energi dan rapat daya dari komposit rGO, rGO-ZnO, rGO-CuO, rGO-(0.5CuO-0.5ZnO), dan rGO-(0.25CuO-0.75ZnO) pada pengukuran dengan rapat arus 0,17 A/g

Materials	Specific capacitance (F/g)	Energy density (Wh/kg)	Power density (W/kg)
rGO	9.32	1.31	188.24
rGO-ZnO	58,53	8.29	175.59
rGO-CuO	54.14	7.57	143.47
rGO-(0.5CuO-0.5ZnO)	25,21	3.75	192.86
rGO-(0.25CuO-0.75ZnO)	69,27	9.93	148.92

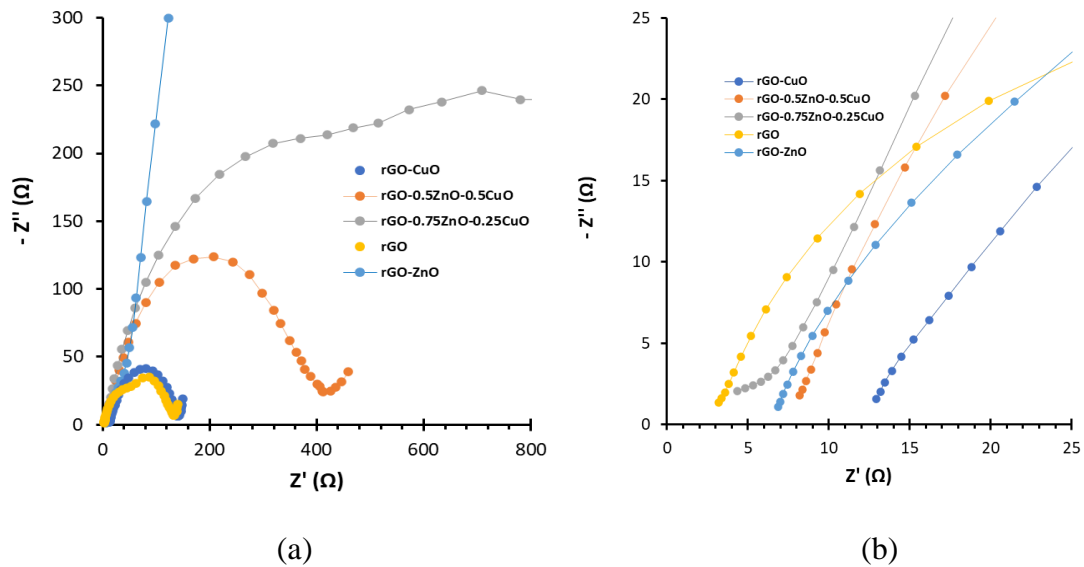


Pengukuran GDC juga dilakukan dengan rapat arus yang berbeda yaitu pada 0,17 A/g; 0,9 A/g dan 1,7 A/g seperti ditunjukkan pada Gambar 5.12. Nampak pada semua sampel bahwa pada rapat arusnya semakin tinggi waktu discharging semakin pendek (menggeser kekiri), kondisi ini dikarenakan ion-ion lebih mudah diadsorbsi pada permukaan luar electrode dan tidak cukup waktu untuk mencapai semua permukaan komposit ketika rapat arusnya semakin tinggi ( Hal ini menunjukkan karakteristik pada umumnya dari elektroda superkonduktor yang baik bekerja pada rapat arus yang tinggi).



Gambar 5.12. Kurva GCD dari rGO, rGO-ZnO, rGO-CuO, rGO-(0.5CuO-0.5ZnO) dan rGO-(0.25CuO-0.75ZnO) pada pengukuran dengan rapat arus 0,17; 0,9; dan 1,7 A/g.

Untuk mempertegas kajian sifat elektrokimia semua sampel komposit, selain dianalisis menggunakan Galvanostatic charge/discharge (GCD) seperti yang telah dilaporkan di atas juga telah dilakukan pengukuran dengan menggunakan Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) pada rentang frekuensi 0,1 Hz sd 10.000 Hz seperti ditunjukkan pada Gambar 5.13. Untuk analisis spektrum EIS hasil pengukuran sedang dalam proses karena membutuhkan software yang relevan.



Gambar 5.13. Hasil pengukuran Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) pada rentang frekwensi 0.1 – 10.000 Hz. (a) pada daerah frekwensi medium dan (b) pada daerah frekwensi rendah,

## BAB 6

### KESIMPULAN DAN SARAN

#### 6.1 Kesimpulan

Metode hidrotermal satu langkah berhasil digunakan untuk mensintesis komposit rGO, rGO-ZnO, rGO-CuO, dan rGO-(CuO-ZnO) sebagai bahan elektroda untuk super kapasitor. Reduksi GO dan pertumbuhan langsung oksida logam pada lembaran rGO terjadi selama proses hidrotermal. Analisis XRD menunjukkan adanya pengotor selain oksida logam yang terbentuk setelah proses pembersihan dan pengeringan. Berdasarkan karakterisasi SEM, partikel Zn-oksida dalam komposit memiliki bentuk berserat dengan benang nano, bentuk seperti bunga nano dan bola mikro, sedangkan partikel oksida Cu memiliki bentuk nanoflakes dan oktahedron. Perilaku superkapasitor komposit sangat terkait dengan struktur mikronya. Elektroda berbasis rGO memiliki kapasitansi spesifik 9,32 F/g, dan kerapatan energi 1,31 Wh/kg. Sedangkan, rGO-ZnO, rGO-CuO, rGO-0.5CuO-0.5ZnO, dan rGO-0.25CuO-0.75ZnO ditemukan menunjukkan kapasitansi spesifik dan rapat energi (58,53 F/g, 8,29 Wh/kg), (54,14 F/g, 7,57 Wh/kg), (25,21 F/g, 3,75 Wh/kg), dan (69,27 F/g, 9,93 Wh/kg), masing-masing. Kehadiran ZnO, CuO, atau CuO-ZnO dalam elektroda dasar rGO dapat meningkatkan kapasitansi spesifik. Dalam penelitian ini, sisipan CuO, ZnO atau CuO-ZnO antara lembaran rGO secara signifikan meningkatkan kapasitansi spesifik dan kepadatan energi dari perilaku superkapasitor.

#### 6.2 Saran

Untuk meniadakan kehadiran pengotor (hidrat) sisa precursor pada sampel perlu dilakukan proses pembersihan dan pengeringan yang lebih baik.

## DAFTAR PUSTAKA

- Alajlani, Y., Placido, F., Chu, H. O., Bold, R. D., Fleming, L., Gibson, D. 2017. Characterisation of Cu<sub>2</sub>O/CuO thin films produced by plasma-assisted DC sputtering for solar cell application, *Thin Solid Films*, doi: 10.1016/j.tsf.2017.09.023
- Alver, U., Tanriverdi, A., Akgul, O. 2016. Hydrothermal preparation of ZnO electrodes synthesized from different precursors for electrochemical supercapacitors. *Synthetic Metals* 211: 30-34
- Arunpandiyani S, Raja A, Bharathi S, Arivarasan A. 2021. Fabrication of ZnO/NiO:rGO coated Ni foam binder-free electrode via hydrothermal method for supercapacitor application, *Journal of Alloy and Compound*. 883: 160791
- Azman NHN, Mamat, Mat Nazir MS, Ngee LH, Sulaiman Y. 2018. Graphene-based ternary composites for supercapacitors. *Int J Energy Res*. 1–13.
- Ban FY, Majid SR, Huang NM, Lim HN. 2012. Graphene oxide and its electrochemical performance. *Int J Electrochem Sci*. 7: 4345- 4351.
- Bian, H.Q., Ma, S.Y., Li, F.M., Zhu, H.B. 2013. Influence of ZnO buffer layer on microstructure and raman scattering of ZnO:Ag film on Si substrate, *Superlattice and Microstructures* 58: 171-177.
- Boukhoubza, I., Khenfouch, M., Achehboune, M., Leontie, L., Carlescu, A., Doroftei, C., Mothudi, B.M., Zorkani, I., Jorio, A. 2020. Graphene oxide coated flower-shaped ZnO nanorods: optoelectronic properties, *J. Alloys and Compounds* 831: 154874.
- Bundesmann, C., Askenov, N., Schubert, M., Spemann, D., Butz, T., Kaidashev, E.M., Lorenz, M., Grundmann, M. 2003. Raman scattering in ZnO thin films doped with Fe, Sb, Al, Ga and Li, *Applied Physics Letters* 83: 974-1976.
- Bose S, Kuila T, Mishra AK, Rajasekar R, Kim NH, Lee JH. 2012. Carbon-based nanostructured materials and their composites as supercapacitor electrodes. *J Mater Chem*. 22(3):767-784.
- Chen J, Li C, Shi G. 2013. Graphene Materials for Electrochemical Capacitors. *J. Phys. Chem. Lett*. 4(8):1244-1253
- Chen, K., Xue, D. 2014. Reaction route to the crystallization of copper oxides, *Applied Science and Convergence Technology* 23: 14-26
- Cheng, W., He, H., Liu, X., Liu, Y., Zhang, Z., Li, S., Zhang, R., Wang, X., Wu, Z., Wu, Z., 2021, The study on nanostructural evolution of CuO/Graphene oxide nanocomposite during the first discharge processes, *Materials Chemistry and Physics* 260: 124157
- Choi H-J, Jung S-M, Seo J-M, Chang DW, Dai L, Baek J-B. 2012. Graphene for energy conversion and storage in fuel cells and supercapacitors. *Nano Energy*. 1(4):534-551.
- Dar, R. A., Naikoo, G. A., Srivastava, A. K., Hassan, I. U., Karna, S. P., Giri, L., Shaikh, A. M. H., Rezakazemi, M., Ahmed, W. 2022. Performance of graphene-zinc oxide nanocomposite coated-glassy carbon electrode in the sensitive determination of para-nitrophenol, *Scientific Reports*. 12: 117(1-14).

- Daraghmeh, A., Hussain, S., Saadeddin, I., servera, L., Xuriguera, E., Cornet, A., Ciera, A., 2017, A Study of Carbon Nanofibers and Active Carbon as Symmetric Supercapacitor in Aqueous Electrolyte: A Comparative Study, *Nano Research Lett.* 12: 639 (1-10).
- Debbichi, L., Marco de Lucas, M. C., Pierson, J. F., Krüger, P. 2012. Vibrational Properties of CuO and Cu<sub>4</sub>O<sub>3</sub> from First-Principles Calculations, and Raman and Infrared Spectroscopy, *J. Phys. Chem. C.* 116: 10232–10237.
- Frackowiak E. 2007. Carbon materials for supercapacitor application. *Phys Chem Chem Phys.* 9(15):1774-1785.
- Guo Y, Chang B, Wen T, et al. 2016. One-pot synthesis of graphene/zinc oxide by microwave irradiation with enhanced supercapacitor performance. *RSC Adv.* 6(23):19394-19403.
- Ho MY, Khiew PS, Isa D, Tan T. 2014. A review of metal oxide composite electrode materials for electrochemical capacitors. *Nano.* 9:1-25.
- Kalaiarasi, J., Pragathiswaran, C., Subramani, P. 2021 Green chemistry approach for the functionalization of reduced graphene and ZnO as efficient supercapacitor application, *Journal of Molecular Structure.* 1242. 130704
- Kauppila J, Kunnas P, Damlin P, Viinikanoja A, Kvarnström C. 2013. Electrochemical reduction of graphene oxide films in aqueous and organic solutions. *Electrochim Acta.* 89:84-89.
- Kauppila J, Kunnas P, Damlin P, Viinikanoja A, Kvarnström C. 2013. Electrochemical reduction of graphene oxide films in aqueous and organic solutions. *Electrochim Acta.* 89:84-89.
- Kim, D., Leem, J.-Y. 2021. Optimal temperature of the sol–gel solution used to fabricate high-quality ZnO thin films via the dip-coating method for highly sensitive UV photodetectors, *Journal of the Korean Physical Society.* 78: 504–509.
- Li F, Jiang X, Zhao J, Zhang S. 2015. Graphene oxide: a promising nanomaterial for energy and environmental applications. *Nano Energy.* 6:488-515.
- Li, Z., Zhou, Z., Yun, G., Shi, K., Lv, X., Yang, B. 2013. High-performance solid-state supercapacitors based on graphene-ZnO hybrid nanocomposites, *Nanoscale Research Letters* 8: 473.
- Lindfors T, Boeva ZA, Latonen R-M. 2014. Electrochemical synthesis of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) in aqueous dispersion of high porosity reduced graphene oxide. *RSC Adv.* 4(48):25,279-25,286
- Liu C, Yu Z, Neff D, Zhamu A, Jang BZ. 2010. Graphene-based supercapacitor with an ultrahigh energy density. *Nano Lett.* 10(12):4863-4868.
- Maher, M., Hassan, S., Shoueir, K., Yousif, B., Eldin, M., Elsoud, A., 2021. Activated carbon electrode with promising specific capacitance based on potassium bromide redox additive electrolyte for supercapacitor application, *J. Mat. Res. And Technol.* 11:1232-1244.
- Maity, C. K., Hatui, G., Verma, K., Udayabhanu, G., Pathak, D.D., Nayak, G. C. 2018. Single pot fabrication of N doped reduced GO (N-rGO)/ZnO-CuO nanocomposite as an efficient electrodematerial for supercaocitor application, *Vacuum.* 157: 145-154

- Murugan S , Rajendran R, Fei W, 2016. Graphene-zinc oxide (G-ZnO) nanocomposite for electrochemical supercapacitor applications, *Journal of Science: Advanced Materials and Devices* 1: 454-460
- Nagarani S, G. Sasikala, K. Satheesh. M.Yuvaraj, R. Jayavel, 2018. Synthesis and characterization of binary transition metal oxide/reduced graphene oxide nanocomposites and its enhanced electrochemical properties for supercapacitor applications, *J. of Material Science: Material in Electronics*. 29: 11738 – 11748
- Österholm A, Lindfors T, Kauppila J, Damlin P, Kvarnström C. 2012. Electrochemical incorporation of graphene oxide into conducting polymer films. *Electrochim Acta*. 83:463-470.
- Park, S., An, J., Potts, J. R., Velamakanni, A., Murali, S., and Ruoff, R. S. 2011. Hydrazine-reduction of graphite-and graphene oxide. *Carbon*. 49: 3019-3023.
- Prabhuraj, T., Prabhu, S., Dhandapani, E., Duraisamy, N., Ramesh, R., Ramesh Kumar, K.A., Maadeswaran, P. 2021. Bifunctional ZnO sphere/r-GO composites for supercapacitor and photocatalytic activity of organic dye degradation, *Diamond & Related Materials* 120: 108592.
- Snook GA, Kao P, Best AS. 2010. Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes. *J Power Sources*. 196:1-12.
- Qin, Z., Li, Z.J., Yun, G.Q., Shi, K., Li, K., Yang, B.C. 2014. ZnO nanorods inserted graphene sheets with improved supercapacitive performance, *Applied Surface Science*. 292: 544–550.
- Rai, S., Bhujel, R., Khadka, M., Chetry, R.L., Swain, B.P., Biswas, J. 2021. Synthesis, characterizations, and electrochemical studies of ZnO/reduced graphene oxide nanohybrids for supercapacitor application. *Materials Today Chemistry* 20: 100472.
- Ramachandran, R., Saranya, M., Kollu, P., Raghupathy, B.P.C., Jeong, S.K., Grace, A.N. 2015. Solvothermal synthesis of Zinc sulfide decorated Graphene (ZnS/G) nanocomposites for novel supercapacitor electrodes. *Electrochimica Acta*. 178: 647-657
- Rao, M.P., Wu, J.J., Asiri, A.M., Anandan, S., Ashokkumar, M. 2018. Photocatalytic properties of hierarchical CuO nanosheet synthesized by a solution phase method, *J. Environmental Sciences*. 69: 115-124.
- Ruibin L , Yongquan Du , Peng X, Junyang C, Shengjin Y , Yonglong C, Jian Y, and Jianwen C, 2021 Transition Metal Oxide Electrode Materials for Supercapacitors: A Review of Recent Developments *Nanomaterials*. 11, 1248.
- Sugianto, E F Rahayu. 2021. Modification of hydrothermal synthesis using microwave irradiation for ZnO/graphene nanocomposite. *Journal of Physics: Conference Series*. 1918: 022019.
- Sahoo S, Shim JJ. 2017. Facile Synthesis of Three-Dimensional Ternary ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Reduced Graphene Oxide/NiO Composite Film on Nickel Foam for Next Generation Supercapacitor Electrodes. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 5(1):241-251
- Sahu, K., Kar, A.K. 2019. Morphological, optical, photocatalytic and electrochemical properties of hydrothermally grown ZnO nanoflowers with variation in

- hydrothermal temperature, *Materials Science in Semiconductor Processing*. 104: 104648.
- Saranya, M., Ramachandran, R., Wang, F. 2016. Graphene-zinc oxide (G-ZnO) nanocomposite for electrochemical supercapacitor applications, *Journal of Science: Advanced Materials and Devices* 1: 454-460
- Sheikhzadeh, M., Sanjabi, S., Gorji, M., Khabazian, S. 2018. Nano composite foam layer of CuO/graphene oxide (GO) for high performance supercapacitor, *Synthetic Metals*, 244: 10-14.
- Soltani, T., Lee, B.K. 2017. A benign ultrasonic route to reduced graphene oxide from pristine graphite, *Journal of Colloid and Interface Science*. 486: 337-343.
- Soojeong L, Suk Cho M, Hyuck L, Jae-Do N, Youngkwan L. 2012. A facile synthetic route for well defined multilayer films of graphene and PEDOT via an electrochemical method. *J Mater Chem*. 22:1899-1903.
- Singh V, Joung D, Zhai L, Das S, Khondaker SI, Seal S. 2011. Graphene based materials: past, present and future. *Prog Mater Sci*. 56(8):1178-1271.
- Tian, Z., Bai, S., Cao, K., Li, J. 2016. Facile preparation of ZnO nanorods/reduced graphene oxide nanocomposites with photocatalytic property, *Mater. Express*, 6: 437-443
- Toh SY, Loh KS, Kamarudin SK, Daud WRW. 2014. Graphene production via electrochemical reduction of graphene oxide: synthesis and characterisation. *Chem Eng J*. 251:422-434.
- Udaya B.K., Sunil M. 2020. Graphene-Based ZnO Nanocomposites for Supercapacitor Applications. *Materials Research Foundations*. 64:181-208
- Vardhaman V. Khedekar, Shaikh Mohammed Zaeem and Santanu Das. 2018. Graphene-Metal Oxide Nanocomposites for supercapacitors: A Perspective review. *Advanced Materials Letters*. 9(10). 02-19
- Wang, H., Tian, H., Wang, X., Qiao, L., Wang, S., Wang, X., Zheng, W., and Liu, Y. (2011). Electrical conductivity of alkaline-reduced graphene oxide. *Chemical Research Chinese Universities*, 27(5): 857-861
- Wang Y, Guo J, Wang T, Shao J, Wang D, Yang Y-W. 2015. Mesoporous transition metal oxides for supercapacitors. *Nanomaterials*. 5(4):1667-1689.
- Yahia, S. B., Znaidi, L., Kanaev, A., Petitet, J.P., 2008, Raman study of oriented ZnO thin films deposited by Sol-gel method, *Spectrochimica Acta Part A* 71: 1234–1238.
- Zhou D, Cui Y, Han B. 2012. Graphene-based hybrid materials and their applications in energy storage and conversion. *Chin Sci Bull*. 57(23):2983-2994.
- Zhang Z, Ren L, Han W. 2015 One-pot electrodeposition synthesis of ZnO/graphene composite and its use as binder-free electrode for supercapacitor. *Ceram. Int*. 41(3):4374-4380
- Zhao Z, Richardson GF, Meng Q, Zhu S, Kuan H-C, Ma J. 2015. PEDOT-based composites as electrode materials for supercapacitors. *Nanotechnology*. 27:042001
- Zhang Z, Huang Z, Ren L, Shen Y, Qi X, Zhong J. 2014. One-pot synthesis of hierarchically nanostructured Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> dendrites as active materials for supercapacitors. *Electrochim. Acta*. 149:316-323.

Zheng Q, Cai Z, Gong S, Ma Z. 2015. Cellulose nanofibril/reduced graphene oxide/carbon nanotube hybrid aerogels for highly flexible and all-solid-state supercapacitors. *Appl Mater Interfaces*. 7:3263-3271.

## **Lampiran 1: Pernyataan Peneliti**



## SURAT PERNYATAAN KETUA PENELITIAN

**Yang bertanda tangan di bawah ini:**

Nama : Dr. Sugianto, M.Si  
NIP : 196102191993031001  
Pangkat/golongan : Penata Tk.1/IVb  
Jabatan Fungsional : Lektor Kepala

Dengan ini menyatakan bahwa proposal penelitian saya dengan judul “Sintesis Nanokomposit Oksida Logam Transisi Biner (CuO-ZnO)/Reduced Graphene Oxide sebagai Material Elektroda Superkapasitor” yang diusulkan dalam skema **Penelitian Dasar** dana DIPA UNNES untuk tahun anggaran 2022 **bersifat original dan belum pernah dibiayai oleh lembaga / sumber dana lain.**

Bilamana di kemudian hari ditemukan ketidaksesuaian dengan pernyataan ini, maka saya bersedia dituntut dan diproses sesuai dengan ketentuan yang berlaku dan mengembalikan seluruh biaya penelitian yang sudah diterima ke kas negara.

Demikian pernyataan ini dibuat dengan sesungguhnya dan dengan sebenar-benarnya.

Semarang, 1 April 2022

Yang Menyatakan,

  
The image shows a handwritten signature in black ink over a yellow and red 10,000 Rupiah stamp. The stamp features the Garuda Pancasila emblem and the text 'REPUBLIK INDONESIA', '10000', and 'METRAI TEMPEL'. The serial number '9124FAJX549622080' is visible at the bottom of the stamp.

Dr. Sugianto, M.Si  
NIP. 196102191993031001

## Lampiran 2: Instrumen Penelitian

### INSTRUMEN PENELITIAN

#### 1 Penyiapan Alat dan Bahan

##### 1.1 Alat

Alat-alat yang digunakan pada penelitian ini yaitu hot plate, *magnetic stirrer*, oven, ultrasonikasi, sentrifugasi, *autoclave Teflon* hidrotermal, neraca analitik, gelas beker, spatula, pipet volumetrik, pipet tetes, instrumen karakterisasi XRD, SEM-EDX, FTIR, spektrofotometer Uv-Vis, Raman Spectrometer dan alat ukur Cyclic Voltametry.

##### 1.2 Bahan

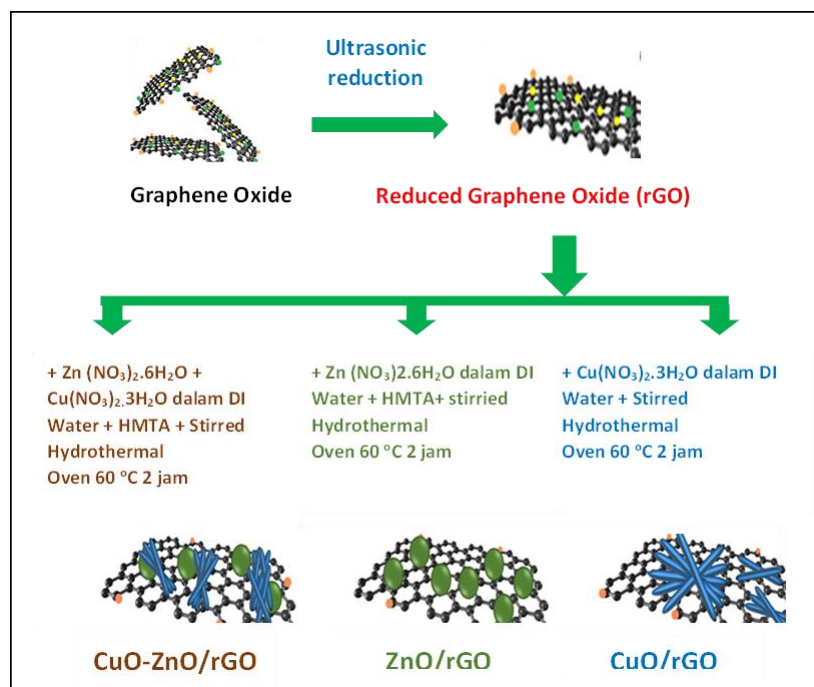
Bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah graphene oxide 99% (research grade produksi NRE Lab-Medan Indonesia),  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (Merk Ltd),  $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  (Merk Ltd), hexamethylene tetramine (HMTA) (Merk Ltd), Hydrazine hidrate, Etanol, DI water dan aquades.

#### 2. Prosedur Kerja Sintesis

Sintesis komposit Cu-ZnO/rGO akan dilakukan dengan metode hydrothermal sederhana (*simple hydrothermal method* atau disebut juga *green hydrothermal reation process*) dengan tahapan sebagai berikut:

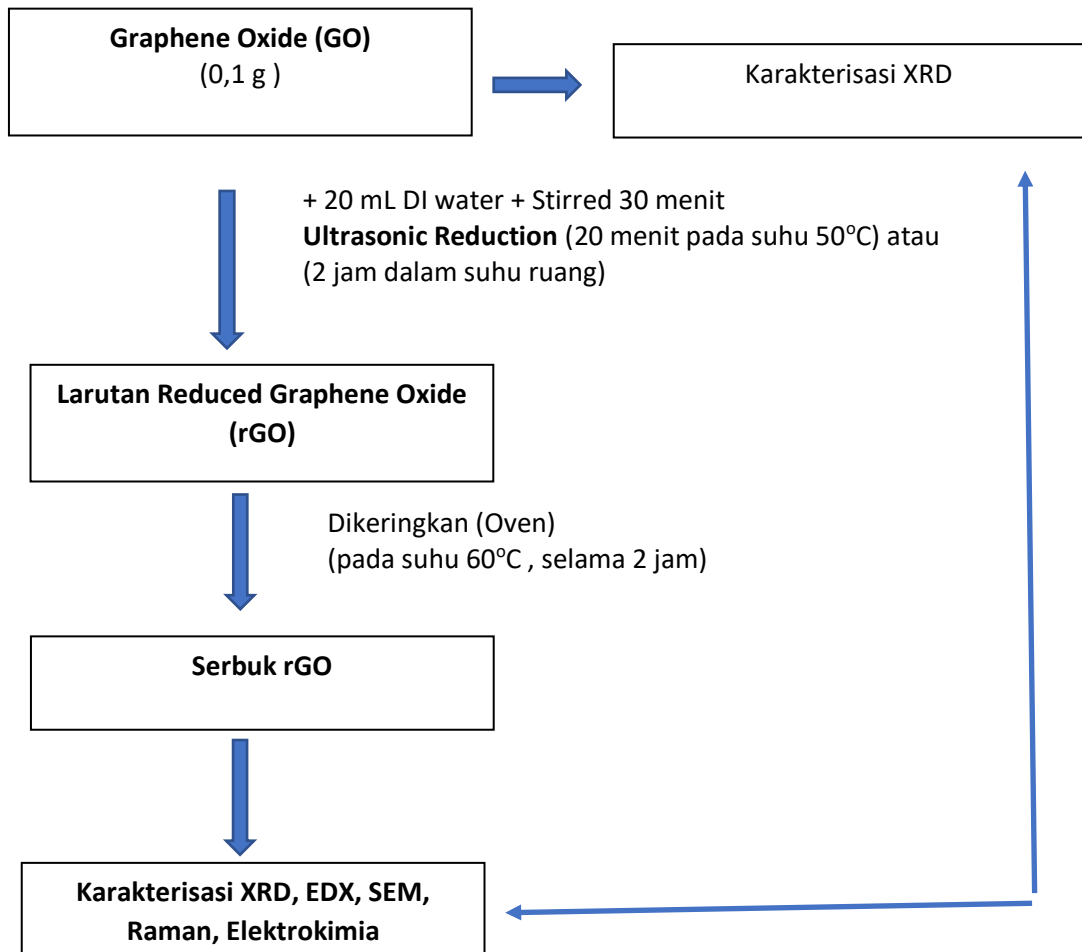
- (1) preparasi reduced graphen oxide (rGO), sebagai material kontrol
- (2) sintesis komposite CuO/rGO;
- (3) sintesis komoposit ZnO/rGO;
- (4) sintesis komposit CuO-ZnO/rGO dengan variasi rasio molar CuO:ZnO.

Skema Prosedur sintesis semua sampel dijelaskan pada diagram alir pada Gambar 1.

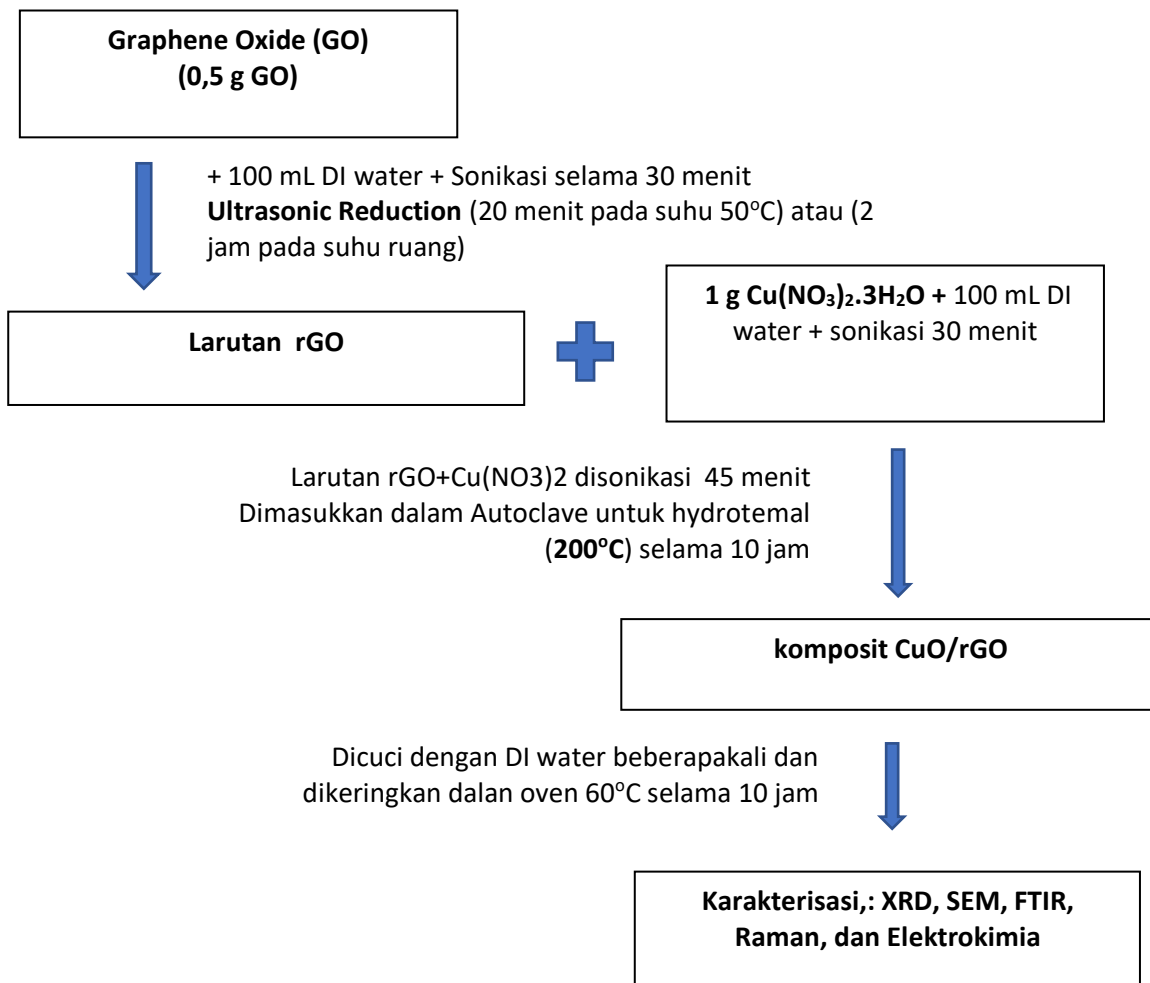


Gambar 1: Diagram Alir Sintesis komposit CuO-ZnO/rGO

## 2.1 Preparasi Reduced Graphene Oxide (rGO)

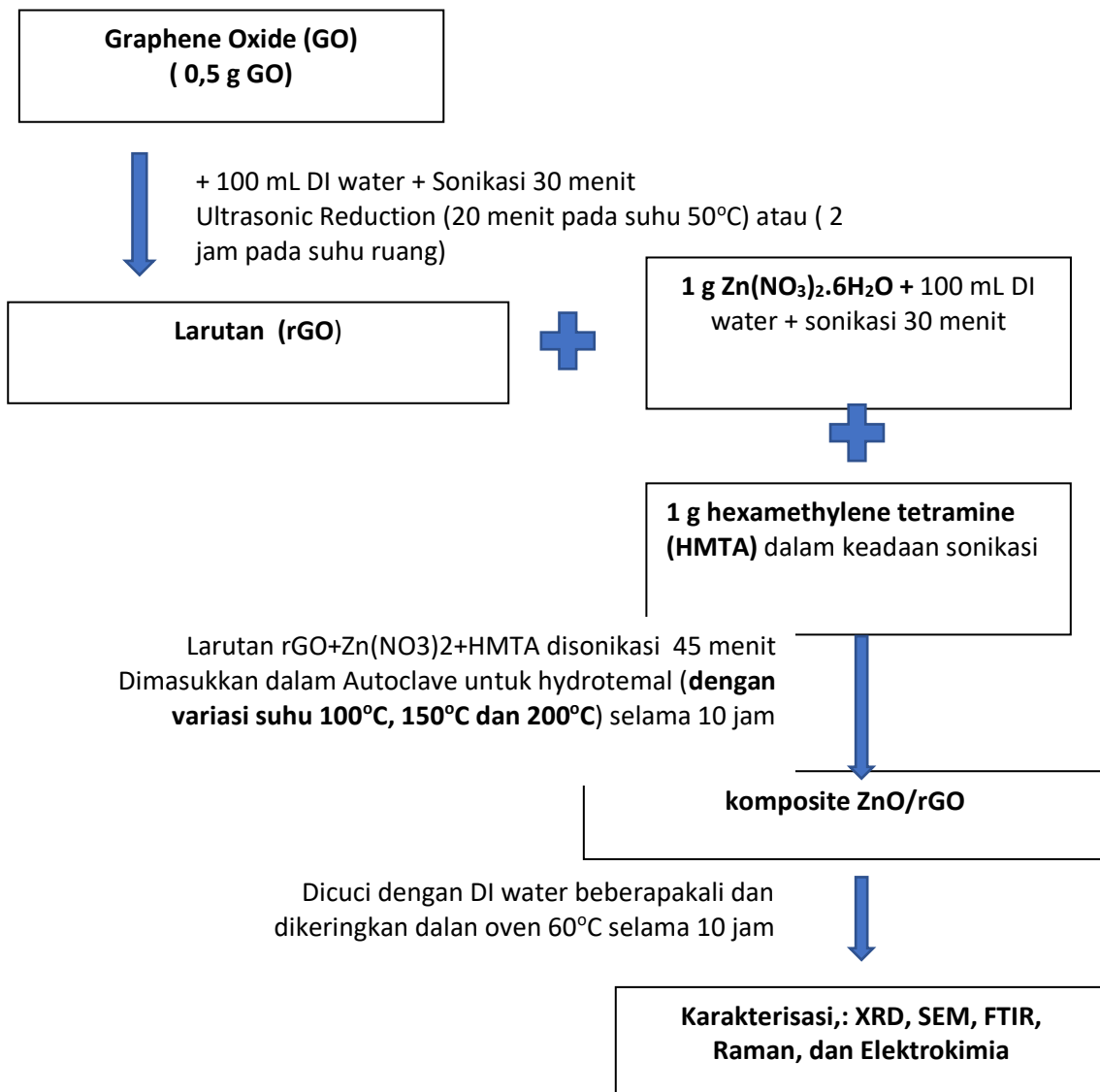


## 2.2 Sintesis komposit CuO/rGO (Molar Rasio rGO: CuO = 1:2)



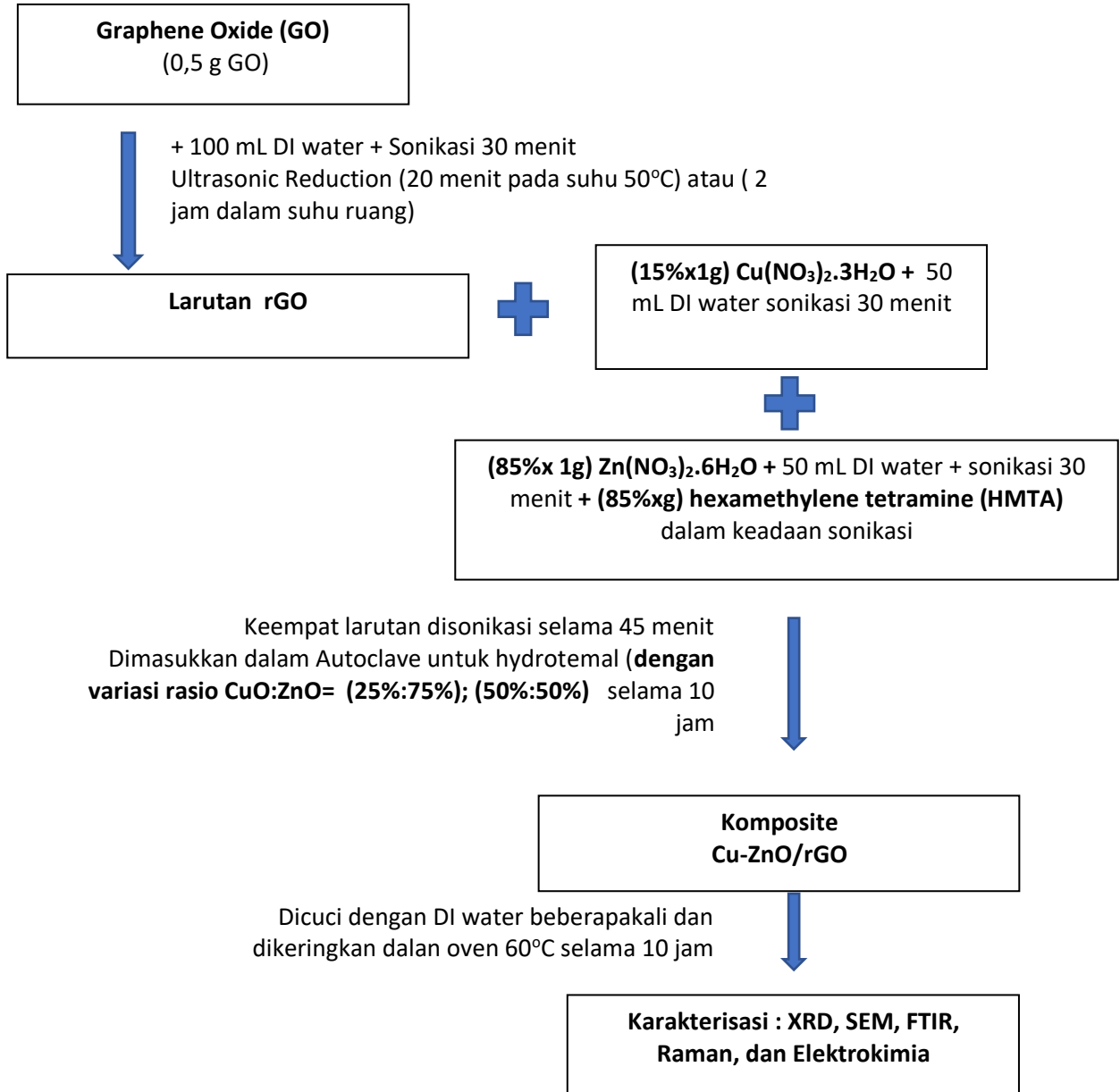
### 2.3 Sintesis komposit ZnO/rGO

( rasio berat rGO:ZnO = 1:2)



## 2.4 Sintesis komposit CuO-ZnO/rGO

(Rasio rGO : (CuO+ZnO) = 1:2



### 3. Karakterisasi sampel

Nama Sampel	Kode sampel	Karakterisasi						
		XRD	SEM	EDX	FTIR	UV-vis	Raman	EI
Graphen Oxide (GO)	#GO	v	v	v	v	-	v	-
Reduce Graphene Oxide (rGO)	#rGO	v	v	v	v	-	v	v
Komposit CuO/rGO	#CrG	v	v	-	v	-	v	v
Komposit ZnO/rGO	#ZrG	v	v	-	v	-	v	v
Komposit CuO-ZnO/rGO, rasio CuO:ZnO (25%:75%)	#CZrG-25	v	v	-	v	-	v	v
Komposit CuO-ZnO/rGO, rasio CuO:ZnO (50%:50%)	#CZrG-50	v	v	-	v	-	v	v

### Lampiran 3: Personalia Peneliti

No	Nama	Jabatan	Rincian Tugas
1	Dr. Sugianto, M.Si	Ketua Peneliti	Mengkoordinasikan penelitian Menganalisis hasil karakterisasi Menyusun laporan penelitian Penulisan Artikel Jurnal
2	Drs. Ngurah Made, DP, M.Si, Ph.D	Anggota Peneliti-1	Sintesis GO dan CuO/rGO Analisis karakterisasi, XRD, FTIR dan Raman Spertroscopy, Penulisan draft artikel-1
3	Didik Aryanto, S.Si, M.Sc	Mitra Peneliti (LIPI-BRINT)	Sintesis komposit rGO-CuO-ZnO Karakterisasi SEM-EDX, FTIR, Raman spectroscopy dan pengukuran CV-GDC-EIS
4	Nuril Huda, S.Si	Teknisi/Laboran	Membantu penyiapan peralatan sintesis
5	Candra Fanleon	Anggota (Mhsw-1)	Membantu Sintesis ZnO/rGO Membantu karakterisasi XRD
6	Lintang Asrining Putri	Anggota (Mhsw-2)	Membantu Sintesis CuO-ZnO/rGO Membantu preparasi elektroda untuk pengukuran CV



## Anggota Peneliti 1

1	Nama Lengkap (dengan	Drs. Ngurah Made Darma P, M.Si, PhD.
2	Jenis Kelamin	Pria
3	Jabatan Fungsional	Lektor
4	Jabatan Struktural	-
5	NIP	196702171992031002
6	NIDN	0017026704
7	Tempat dan Tanggal Lahir	Semarang, 17 Februari 1967
8	Alamat Rumah	Jl Muwardi Timur IX/3 Kalicari PedurunganSemarang
9	Nomor Telepon/Faks/ HP	081575676245
10	Alamat Kantor	Gedung D7 Lt. 2, UNNES, Sekaran, Gunung Pati
11	Nomor Telepon/Faks	(024) 8508034
12	Alamat e-mail	ngurahmade.dp@mail.unnes.ac.id
13	Lulusan yang Telah Dihasilkan	S-1, S-2
14	Mata Kuliah yang Diampu	Gelombang, Optik
		Sains Fotonik, Material Optik
		Fisika Kuantum
		Fisika Matematika

**Anggota Peneliti 2.**

1	Nama Lengkap	Dr. Budi Astuti, S.Pd, M.Sc. P
2	Jabatan Fungsional	Lektor
3	Jabatan Struktural	-
4	NIP	197902162005012001
5	NIDN	0016027903
6	Tempat dan Tanggal Lahir	Banjarnegara, 16 Februari 1979
7	Alamat Rumah	Perumahan Bukit Sukorejo Blok H/17 Gunungpati Semarang
8	Nomor Telepon/Faks/ HP	081261516629
9	Alamat Kantor	Gedung D7 Lt 2 Kampus Unnes Sekaran Gunungpati Semarang, 50229
10	Nomor Telepon/Faks	024 -8508112/ 024 -8508112
11	Alamat e-mail	<a href="mailto:b_astuti79@mail.unnes.ac.id">b_astuti79@mail.unnes.ac.id</a>
12	Lulusan yang Telah Dihasilkan	-
13	Mata Kuliah yang Diampu	Struktur Elektronik Zat
		Fisika Zat Padat
		Fisika Modern
		Gelombang
		Optik
		Eksperimen Gelombang
		Fisika Dasar 1

## Lampiran 4: Surat Perjanjian Penelitian



KEMENTERIAN PENDIDIKAN, KEBUDAYAAN, RISET DAN TEKNOLOGI  
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG  
LEMBAGA PENELITIAN DAN PENGABDIAN KEPADA MASYARAKAT  
Gedung Prof. Dr. Retno Srimingsih Satmoko, Kampus Sekaran, Gunungpati, Semarang 50229  
Telp/Fax (024) 8508087, (024) 8508089  
Laman: <http://lppm.unnes.ac.id> Email: [lppm@mail.unnes.ac.id](mailto:lppm@mail.unnes.ac.id)

**SURAT PERJANJIAN  
PELAKSANAAN PENELITIAN DASAR (UNIVERSITAS)  
DANA DIPA UNNES TAHUN 2022  
Nomor: 75.8.4/UN37/PPK.3.1/2022**

Pada hari ini Jumat tanggal delapan bulan April tahun 2022, kami yang bertandatangan dibawah ini :

1. **Prof. Dr. Sucihatiningih DWP, M. Si** : **Pejabat Pembuat Komitmen** Lembaga Penelitian dan Pengabdian Kepada Masyarakat Universitas Negeri Semarang yang berkedudukan di Semarang, berdasarkan Keputusan Rektor Universitas Negeri Semarang Nomor : B/307/UN37/HK/2022 tanggal 25 Maret 2022, dalam hal ini bertindak untuk dan atas nama KPA Universitas Negeri Semarang, untuk selanjutnya disebut **PIHAK PERTAMA**;
2. **Dr Sugianto M.Si** : Dosen pada FMIPA Universitas Negeri Semarang, dalam hal ini bertindak sebagai Pengusul dan Ketua Pelaksana Penelitian Dasar (Universitas) Tahun Anggaran 2022 untuk selanjutnya disebut **PIHAK KEDUA**;

**PIHAK PERTAMA** dan **PIHAK KEDUA** secara bersama-sama bersepakat mengikatkan diri dalam suatu Perjanjian Pelaksanaan Penelitian Dasar (Universitas) dengan ketentuan dan syarat-syarat yang diatur dalam pasal-pasal sebagai berikut.

**PASAL 1  
DASAR HUKUM**

Perjanjian penugasan ini berdasarkan kepada:

1. Undang-Undang Republik Indonesia Nomor 20 Tahun 2003 tentang Sistem Pendidikan Indonesia;
2. Undang-Undang Republik Indonesia Nomor 12 Tahun 2012 tentang Pendidikan Tinggi;
3. Peraturan Menteri Riset, Teknologi dan Pendidikan Tinggi Republik Indonesia Nomor 23 Tahun 2015 tentang Organisasi dan Tata Kerja Universitas Negeri Semarang.
4. Peraturan Menteri Keuangan Nomor 60/PMK.02/2021 tentang Standar Biaya Masukan Tahun Anggaran 2022;
5. Peraturan Menteri Keuangan Nomor 112/PMK.02/2020 tentang Standar Biaya Keluaran Tahun Anggaran 2021;
6. Peraturan Menteri Keuangan Nomor 203/PMK.05/2020 tentang Tata Cara Pembayaran dan Pertanggungjawaban Anggaran Penelitian atas Beban Anggaran Pendapatan dan Belanja Negara;
7. Keputusan Rektor Universitas Negeri Semarang Nomor B/303/UN37/HK/2022 tanggal 24 Maret 2022, tentang Pengangkatan Ketua dan Sekretaris Lembaga Penelitian dan Pengabdian kepada Masyarakat Universitas Negeri Semarang;

8. Keputusan Rektor Universitas Negeri Semarang Nomor B/307/UN37/HK/2022 tanggal 25 Maret 2022, tentang Pengangkatan Pejabat Perbendaharaan/Pengelola Keuangan Tahun Anggaran 2022 Universitas Negeri Semarang;
9. Surat Keputusan Rektor Universitas Negeri Semarang Nomor B/347/UN37/HK/2022 tanggal 8 April 2022 tentang Pelaksanaan Penelitian dan Pengabdian Kepada Masyarakat Batch II Universitas Negeri Semarang Tahun 2022;
10. Daftar Isian Pelaksanaan Anggaran (DIPA) Universitas Negeri Semarang (UNNES) Nomor DIPA : DIPA-023.17.2.677507/2022, tanggal 17 November 2021.

## **PASAL 2 RUANG LINGKUP**

- (1) **PIHAK PERTAMA** memberi tugas kepada **PIHAK KEDUA**, dan **PIHAK KEDUA** menerima tugas tersebut untuk melaksanakan Penelitian Dasar (Universitas) tahun 2022 dengan judul "Sintesis Nanokomposit Oksida Logam Transisi Biner (CuO-ZnO)/Reduced Graphene Oxide sebagai Material Elektroda Superkapasitor";
- (2) **PIHAK KEDUA** bertanggungjawab penuh atas pelaksanaan, administrasi dan keuangan atas pekerjaan sebagaimana dimaksud pada ayat (1) dan berkewajiban menyerahkan semua bukti-bukti pengeluaran serta dokumen pelaksanaan lainnya dalam hal diperlukan oleh **PIHAK PERTAMA**.

## **PASAL 3 DANA PENELITIAN**

- (1) Besarnya dana untuk melaksanakan penelitian dengan judul sebagaimana dimaksud pada Pasal 2 adalah sebesar Rp. 35.000.000,00 ( tiga puluh lima juta Rupiah) sudah termasuk pajak;
- (2) Dana Penelitian sebagaimana dimaksud pada ayat (1) dibebankan pada Daftar Isian Pelaksanaan Anggaran UNNES Nomor DIPA-023.17.2.677507/2022, tanggal 17 November 2021.

## **PASAL 4 TATA CARA PEMBAYARAN**

- (1) **PIHAK PERTAMA** akan membayarkan Dana Penelitian kepada **PIHAK KEDUA** secara bertahap dengan ketentuan sebagai berikut:
  - a. Pembayaran Tahap Pertama sebesar 70% dari total dana penelitian yaitu  $70\% \times \text{Rp. } 35.000.000,00 = \text{Rp. } 24.500.000,00$  ( dua puluh empat juta lima ratus ribu Rupiah), yang akan dibayarkan oleh **PIHAK PERTAMA** kepada **PIHAK KEDUA** setelah mengunggah hasil revisi proposal yang sudah disahkan oleh Pejabat yang berwenang dan RAB penelitian ke SIPP;
  - b. Pembayaran Tahap Kedua sebesar 30% dari total dana penelitian yaitu  $30\% \times \text{Rp. } 35.000.000,00 = \text{Rp. } 10.500.000,00$  ( sepuluh juta lima ratus ribu Rupiah), dibayarkan oleh **PIHAK PERTAMA** kepada **PIHAK KEDUA** setelah mengunggah Laporan Kemajuan dan Laporan Akhir yang sudah disahkan oleh Pejabat yang berwenang pada SIPP **paling lambat tanggal 08 Nopember 2022**;
- (2) Dana Penelitian sebagaimana dimaksud pada ayat (1) akan disalurkan oleh **PIHAK PERTAMA** kepada **PIHAK KEDUA** melalui rekening BTN atas nama SUGIANTO dengan nomor rekening 108901500020171;

**Pasal 5  
JANGKA WAKTU**

Jangka waktu pelaksanaan penelitian sebagaimana dimaksud dalam Pasal 2 sampai selesai 100%, adalah terhitung sejak **Tanggal 08 April 2022** dan berakhir pada **Tanggal 08 Nopember 2022**;

**Pasal 6  
TARGET LUARAN**

- (1) **PIHAK KEDUA** berkewajiban untuk mencapai target luaran wajib seperti tersebut di bawah:  
**Luaran Wajib :**
  - a. Jurnal Internasional/Jurnal Internasional Bereputasi/Jurnal Nasional Terakreditasi S1/S2 (Draft)
  - b. Monograf/ Book Chapter Internasional/ Book Chapter Nasional (Sudah ber-ISBN)
- (2) **Semua anggota peneliti** harus dimasukkan ke luaran wajib penelitian dan pada artikel **disebutkan nomor kontrak pada bagian "ucapan terimakasih"**;
- (3) **PIHAK KEDUA** berkewajiban untuk melaporkan perkembangan pencapaian target luaran sebagaimana dimaksud pada ayat (1) kepada **PIHAK PERTAMA**.

**Pasal 7  
HAK DAN KEWAJIBAN**

- (1) **PIHAK PERTAMA** mempunyai kewajiban:
  - a. memberikan dana penelitian kepada **PIHAK KEDUA**
  - b. melakukan pemantauan dan evaluasi
  - c. melakukan penilaian luaran penelitian
- (2) **PIHAK KEDUA** mempunyai kewajiban:
  - a. Mengunggah dan mengisi dokumen sebagai berikut:
    1. Revisi proposal yang sudah disahkan oleh Pejabat yang berwenang;
    2. RAB penelitian;
    3. Instrumen penelitian;
    4. Laporan Kemajuan;
    5. Laporan Akhir;
    6. Catatan harian berikut bukti-bukti kegiatan atau pengeluaran dana;
    7. Laporan penggunaan anggaran (70 % dan 100%);
    8. Artikel ilmiah dan;
    9. Profil penelitian;
  - b. Menyerahkan hasil penelitian kepada **PIHAK PERTAMA** melalui Berita Acara Serah Terima (BAST);
  - c. Pengungkahan sebagaimana dimaksud pada ayat (2) huruf a, dilaksanakan paling lambat tanggal **08 Nopember 2022**;
  - d. **PIHAK KEDUA** berkewajiban menyerahkan *hardcopy* dokumen sebagaimana pada ayat (2) huruf a, masing-masing 1 (satu) eksemplar paling lambat tanggal **31 Desember 2022**;
  - e. **PIHAK KEDUA** berkewajiban menyerahkan kepada **PIHAK PERTAMA** luaran wajib sebagaimana pada pasal 6;
  - f. **PIHAK KEDUA** berkewajiban mengunggah bukti luaran wajib sebagaimana pada Pasal 6 paling lambat pada Tanggal **31 Agustus Tahun 2023** dengan status **PUBLISHED**.
- (3) **PIHAK PERTAMA** berhak menerima dokumen hasil unggahan di laman SIPP dan dokumen *hardcopy* sebagai berikut:
  1. Revisi proposal yang sudah disahkan oleh Pejabat yang berwenang;
  2. RAB penelitian;
  3. Instrumen penelitian;
  4. Laporan Kemajuan;

5. Laporan Akhir;
  6. Catatan harian berikut bukti-bukti kegiatan atau pengeluaran dana;
  7. Laporan penggunaan anggaran (70 % dan 100%);
  8. Artikel ilmiah dan;
  9. Profil penelitian;
- (4) **PIHAK PERTAMA** berhak untuk mendapatkan dari **PIHAK KEDUA** luaran penelitian sebagaimana dimaksud dalam Pasal 6;
  - (5) **PIHAK KEDUA** berhak mendapatkan dana penelitian dari **PIHAK PERTAMA**.

**Pasal 8**  
**MONITORING DAN EVALUASI**

- (1) **PIHAK PERTAMA** dalam rangka pengawasan akan melakukan Monitoring dan Evaluasi internal terhadap kemajuan pelaksanaan Penelitian Tahun Anggaran 2022;
- (2) **PIHAK KEDUA** selaku Ketua Pelaksana **wajib hadir** dalam kegiatan Monitoring dan Evaluasi internal, jika berhalangan wajib memberikan kuasa kepada anggota tim peneliti dalam judul yang sama.

**Pasal 9**  
**PENILAIAN LUARAN**

Penilaian luaran penelitian dilakukan oleh Komite Penilai/*Reviewer* Luaran sesuai dengan ketentuan yang berlaku.

**Pasal 10**  
**PENGGANTIAN KETUA PELAKSANA**

- (1) Apabila **PIHAK KEDUA** selaku ketua pelaksana tidak dapat melaksanakan penelitian ini, maka **PIHAK KEDUA** wajib mengusulkan pengganti ketua pelaksana yang merupakan salah satu anggota tim kepada **PIHAK PERTAMA**;
- (2) Perubahan terhadap susunan tim pelaksana dan substansi pelaksanaan penelitian ini dapat dibenarkan apabila telah mendapat persetujuan tertulis dari **PIHAK PERTAMA**;
- (3) Apabila **PIHAK KEDUA** tidak dapat melaksanakan tugas dan tidak ada pengganti ketua sebagaimana dimaksud pada ayat (1), maka **PIHAK KEDUA** harus mengembalikan dana penelitian kepada **PIHAK PERTAMA** yang selanjutnya disetor ke **Kas BLU UNNES**;
- (4) Bukti setor sebagaimana dimaksud pada ayat (3) disimpan oleh **PIHAK PERTAMA**.

**Pasal 11**  
**SANKSI**

- (1) Apabila sampai dengan batas waktu yang telah ditetapkan untuk melaksanakan Kontrak Penelitian telah berakhir, **PIHAK KEDUA belum menyelesaikan** tugasnya dan atau **terlambat** mengirim dan mengunggah laporan Kemajuan, catatan harian, Surat Pernyataan Tanggungjawab Belanja (SPTB) dan Laporan akhir, maka **PIHAK KEDUA** dikenakan **sanksi denda sebesar 1‰ (satu permil)** untuk setiap hari keterlambatan sampai dengan **setinggi-tingginya 5% (lima persen)** terhitung dari tanggal jatuh tempo (**08 Nopember 2022 s.d. 31 Desember 2022**);

- (2) Apabila sampai dengan batas waktu tanggal **31 Desember 2022**, **PIHAK KEDUA tidak melaksanakan kewajiban** sebagaimana dimaksud dalam Pasal 7, maka **PIHAK KEDUA** dikenai **sanksi denda** berupa **mengembalikan dana 30% dari dana penelitiannya** ke Kas BLU UNNES dan **sanksi administratif tidak dapat mengajukan proposal penelitian untuk sumber dana DIPA PNBPN UNNES (LPPM) dalam kurun waktu 2 (dua) tahun berturut-turut;**
- (3) Apabila **PIHAK KEDUA** tidak dapat memenuhi luaran yang telah dijanjikan sebagaimana dimaksud dalam Pasal 6 ayat (1) sampai dengan tanggal **31 Agustus 2023** maka:
  - a. **PIHAK KEDUA** dikenakan **sanksi denda** berupa **mengembalikan dana biaya publikasi sebesar 5%** dari total dana penelitian ke Kas BLU UNNES;
  - b. **PIHAK KEDUA** tidak dapat mengajukan proposal penelitian untuk sumber dana DIPA PNBPN UNNES (LPPM) UNNES dalam kurun waktu 2 (dua) tahun berturut-turut baik sebagai Ketua maupun Anggota.

#### **Pasal 12 PEMBATALAN PERJANJIAN**

- (1) Apabila dikemudian hari terhadap judul Penelitian sebagaimana dimaksud dalam Pasal 2 ditemukan adanya duplikasi dengan Penelitian lain dan/atau ditemukan adanya ketidakjujuran, itikad tidak baik, dan/atau perbuatan yang tidak sesuai dengan kaidah ilmiah dari atau dilakukan oleh **PIHAK KEDUA**, maka perjanjian Penelitian ini dinyatakan batal dan **PIHAK KEDUA** wajib mengembalikan dana penelitian yang telah diterima dari **PIHAK PERTAMA** yang selanjutnya akan disetor ke **Kas BLU UNNES**;
- (2) Bukti setor sebagaimana dimaksud pada ayat (1) disimpan oleh **PIHAK PERTAMA**.

#### **Pasal 13 PAJAK**

- (1) Ketentuan pengenaan pajak pertambahan nilai dan/atau pajak penghasilan dalam rangka pelaksanaan kegiatan penelitian ini wajib dilaksanakan oleh **PIHAK KEDUA** sesuai dengan peraturan perundang-undangan di bidang perpajakan;
- (2) **PIHAK KEDUA** berkewajiban menyerahkan bukti pembayaran pajak kepada **PIHAK PERTAMA**.

#### **Pasal 14 PERALATAN DAN/ALAT HASIL PENELITIAN**

- (1) Hak kekayaan intelektual yang dihasilkan dari Pelaksana Penelitian diatur dan dikelola sesuai dengan peraturan dan perundang-undangan;
- (2) Setiap publikasi, makalah dan/atau ekspos dalam bentuk apa pun yang berkaitan dengan hasil penelitian ini wajib mencantumkan **PIHAK PERTAMA** sebagai pemberi dana;
- (3) Pencantuman nama **PIHAK PERTAMA** sebagaimana dimaksud pada ayat (2), paling sedikit mencantumkan nama Lembaga Penelitian dan Pengabdian kepada Masyarakat UNNES;
- (4) Hasil penelitian berupa peralatan dan/atau peralatan yang dibeli dari kegiatan ini adalah milik negara, dan dapat dihibahkan kepada institusi/lembaga melalui Berita Acara Serah Terima (BAST).

**Pasal 15**  
**INTEGRITAS AKADEMIK**

- (1) Pelaksana penelitian wajib menjunjung tinggi integritas akademik yaitu komitmen dalam bentuk perbuatan yang berdasarkan pada nilai kejujuran, kredibilitas, kewajaran, kehormatan, dan tanggung jawab dalam kegiatan penelitian yang dilaksanakan;
- (2) Penelitian dilakukan sesuai dengan kerangka etika, hukum dan profesionalitas, serta kewajiban sesuai dengan peraturan yang berlaku;
- (3) Penelitian dilakukan dengan menjunjung tinggi standar ketelitian dan integritas tertinggi dalam semua aspek penelitian.

**Pasal 16**  
**KEADAAN MEMAKSA (*FORCE MAJEURE*)**

- (1) **PARA PIHAK** dibebaskan dari tanggung jawab atas keterlambatan atau kegagalan dalam memenuhi kewajiban yang dimaksud dalam Perjanjian Penugasan Pelaksanaan Penelitian disebabkan atau diakibatkan oleh kejadian di luar kekuasaan **PARA PIHAK** yang dapat digolongkan sebagai keadaan memaksa (*force majeure*);
- (2) Peristiwa atau kejadian yang dapat digolongkan keadaan memaksa (*force majeure*) dalam Perjanjian Penugasan Pelaksanaan Penelitian ini adalah bencana alam, wabah penyakit, kebakaran, perang, blokade, peledakan, sabotase, revolusi, pemberontakan, huru-hara, serta adanya tindakan pemerintah dalam bidang ekonomi dan moneter yang secara nyata berpengaruh terhadap Perjanjian Penugasan Pelaksanaan Penelitian;
- (3) Apabila terjadi keadaan memaksa (*force majeure*) maka pihak yang mengalami wajib memberitahukan kepada pihak lainnya secara tertulis, selambat-lambatnya dalam waktu 7 (tujuh) hari kerja sejak terjadinya keadaan memaksa (*force majeure*), disertai dengan bukti-bukti yang sah dari pihak berwajib dan **PARA PIHAK** dengan etiket baik akan segera membicarakan penyelesaiannya.

**Pasal 17**  
**PENYELESAIAN SENGKETA**

Apabila terjadi perselisihan antara **PIHAK PERTAMA** dan **PIHAK KEDUA** dalam pelaksanaan perjanjian ini akan dilakukan penyelesaian secara musyawarah dan mufakat, dan apabila tidak tercapai penyelesaian secara musyawarah dan mufakat maka penyelesaian dilakukan melalui proses hukum yang berlaku dengan memilih domisili hukum di Pengadilan Tinggi Semarang.

**Pasal 18**  
**LAIN-LAIN**

- (1) **PIHAK KEDUA** menjamin bahwa penelitian dengan judul tersebut di atas belum pernah dibiayai dan/atau diikutsertakan pada Pendanaan Penelitian lainnya, baik yang diselenggarakan oleh instansi, lembaga, perusahaan atau yayasan, baik di dalam maupun di luar negeri;
- (2) Segala sesuatu yang belum cukup diatur dalam Perjanjian ini dan dipandang perlu diatur lebih lanjut dan dilakukan perubahan oleh **PARA PIHAK**, maka perubahan-perubahannya akan diatur dalam perjanjian tambahan atau perubahan yang merupakan satu kesatuan dan bagian yang tidak terpisahkan dari Perjanjian ini.



**Pasal 19  
PENUTUP**

Perjanjian ini dibuat dan ditandatangani oleh **PARA PIHAK** pada hari dan tanggal tersebut di atas, dibuat dalam rangkap 4 (empat) dan bermeterai cukup sesuai dengan ketentuan yang berlaku, yang masing-masing mempunyai kekuatan hukum yang sama.

**PIHAK PERTAMA**



**Prof. Dr. Suchatningsih DWP, M. Si**  
NIP. 196812091997022001

**PIHAK KEDUA**



**Dr Sugianto M.Si**  
NIP. 196102191993031001

## Lampiran 5: Draft Artikel Ilmiah

### Synthesis, characterization and supercapacitor performance of reduced graphene oxide-metal (Cu,Zn)-oxide materials

Sugianto Sugianto<sup>1\*</sup>, Ngurah Made D.P.<sup>1</sup>, Agus S. Wismogroho<sup>2</sup>, Wahyu B. Widayatno<sup>2</sup>, Slamet Priyono<sup>2</sup>, Didik Aryanto<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Physics, Universitas Negeri Semarang  
Sekaran-Gunungpati, Semarang 50229 Indonesia

<sup>2</sup>Research Center for Advance Materials, Badan Riset dan Inovasi Nasional  
Serpong, Tangerang Selatan, Banten 15314 Indonesia

\*e-mail: sugianto@mail.unnes.ac.id

#### Abstract

In this work, the reduced graphene oxide (rGO) and metal (Cu,Zn)-oxide composite was synthesized by one-step hydrothermal technique. The effect of various contents of (Cu,Zn)-oxide on the physical and supercapacitor properties of the composite was investigated. The physical properties of the composite were analyzed with X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), Fourier-transform infrared (FTIR) and Raman spectroscopy. The electrochemical properties of the composite obtained from different content of (Cu,Zn)-oxide were investigated through galvanostatic charge/discharge measurement in a 1M KOH electrolyte at a constant current density of 0.2 A/g .

Keywords: Composite, morphology, rGO, ZnO and Cu-oxide

#### Introduction

Supercapacitors get attention in recent years among the experimental and theoretical scientific communities. It due to their becoming the most potential candidate as energy storage devices which can store and discharge a large quantity of energy very rapidly. However, the energy density of **supercapacitor** is way lower than of Li-ions batteries (**Otun et al., 2022**). It became the focus in supercapacitor development. Incorporation between electrical double-layer capacitor (EDLC) and pseudocapacitive capacitor become one promising solution to solve the problem. The both supercapacitor performance is strongly influenced by the electrode materials. EDLC uses carbon-based materials as electrode, due to their properties such as highly porous structure, good adsorption property, large surface area and high electrical conductivity (**Faraji and Ani, 2015**). Whereas, transition metal nitrides (**Dong et al., 2013**), various transition oxide (**Xie et al., 2013; Selvekumar et al., 2012, Aravinda et al., 2013**) and conducting polymers (**Firoz et al., 2013; Ghenaatian et al.,**

2012) was used as electrodes in the pseudocapacitor. It because of their high theoretical capacitance (Zhou and Ma, 2015). The surface oxygen groups may occur faradic reaction that can enhance the capacitance and self-discharge. Presence of transition metal oxide in the EDLC has effect on the improving the specific capacitance as compared with bare carbon (Miah et al., 2020). It promotes the development of supercapacitor with composite structure between transition metal-oxide and carbon-based materials.

Previous reports show that the various of transition metal oxide such as ruthenium oxide, nickel oxide ( $\text{RuO}_2$ ), cobalt oxide ( $\text{Co}_2\text{O}_3$ ), manganese oxide ( $\text{MnO}_2$ ), copper oxide ( $\text{CuO}$ ) and zinc oxide ( $\text{ZnO}$ ) have been composited with carbon-based materials as supercapacitor applications (Majeed et al., 2015). The result show that the electrochemical performance can be improved by the presence of metal oxide. Graphene and graphene oxide (GO) has been frequently used in supercapacitors, its due to the specific area and high electrical conductivity (Maity et al., 2018). Recently, reduced graphene oxide (rGO) is being used as an alternative for graphene. Its due to their strong  $\pi$ - $\pi$  interaction lead to accumulation and arranging of graphene oxide sheets, which leads to a decrease of specific area, hence limiting the application of graphene in supercapacitor (Ray et al., 2021). The composite of metal-oxide/rGO, by combining the specific characteristics one kind of metal oxide and rGO has been developed using the chemical method and evaluated for supercapacitor. To the best of our knowledge, no studies are reported the combination two kind of metal oxide and rGO as composite for supercapacitor applications.

Among all the metal oxide electrodes, ZnO with a 3.2 eV band-gap is most promising electrode materials, where its low cost, high chemical stability, high energy density of 650 Ah/g and good electrochemical activity (Otun et al., 2022; Alver et al., 2016). On the other hand, CuO is a metal oxide with a 1.2 eV bandgap with advantages such as high specific surface area, electrical conductivity, and manageable surface morphology, enhancing the electrochemical efficiency (Lohar et al., 2021). Besides, CuO are low cost, non-toxicity, good chemical/thermal stability and high theoretical capacitance (~1800 F/g) (Wu et al., 2017). Previous study revealed that the ZnO-rGO (Prabhuraj et al., 2021; Miah et al., 2020, Rai et al., 2021), CuO-rGO (Sagadevan et al., 2018; Lohar et al., 2021), CuO-ZnO (Wu et al., 2017), and N-rGO-CuO-ZnO (Maity et al., 2018) as an electrode material for supercapacitor application showed good supercapacitive properties such as high specific capacitance, good charge-discharge, and long cycling life.

Inspired by the research results above, herein we present a simple one-step facile synthesis of rGO-metal (Cu,Zn)-oxide composites with its application as electrode materials for supercapacitor. The surface morphology and phase of synthesized samples was studied by using SEM and XRD characterizations. FT-IR and Raman spectroscopy analysis was used to investigation of surface functional groups and micro-structure of synthesized samples. GCD and EIS analysis was uses to investigating the practical ability as supercapacitor electrode materials.

## **Experimental**

### ***Chemical***

Reduced graphene oxide (rGO) was prepared from graphene oxide (GO) purchased from IT-Nano, Indonesia. Hexamethylenetetramine (HMT) was supplied by SCR, China. Zinc nitrate and copper nitrate were supplied by Merck tbk, Indonesia. Deionized (DI) water was taken from Hanna Instruments SRL, Romania.

### ***Synthesis of reduced graphene oxide***

At first, 3 mg prepared GO powder was well dispersed in 40 ml of DI water through sonication. Then it was taken into a 100 ml stainless steel autoclave and kept for 15h at 110 °C in an electrical oven. Resulting black solid precipitate was washed and collected through filtering by using distilled water and ethanol. After that it was drying for 3 h at 110 °C in an oven.

### ***Synthesis of composites***

All the composites were prepared by one-steps hydrothermal method. To synthesize rGO-ZnO composites, 40 ml 0.4 M zinc nitrate tetrahydrate [ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ] and HMT were prepared and mixed together, with their ratio is 1:1. Then GO powder weighing 0.5 times of Zn-nitrate were added and mixed by sonication technique during 30 min. After that it was taken into a 100 ml stainless steel autoclave and kept for 15h at 110 °C in an oven. Resulting black with white dots precipitate was washed and collected through filtering by using distilled water and ethanol. After that it was drying for 3 h at 110 °C in an oven.

rGO-CuO composites was synthesized similar route with rGO-ZnO, 40 ml 0.4 M copper nitrate trihydrate [ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ] and HMT were prepared and mixed together, with their ratio is 1:1. Then GO powder weighing 0.5 times of Cu-nitrate were added and mixed by sonication technique during 30 min. After that it was taken into a 100 ml stainless steel autoclave and kept for 15 h at 110 °C in an oven. Resulting black with blue dots precipitate was washed and collected through filtering by using distilled water and ethanol. After that it was drying for 3 h at 110 °C in an oven.

Same route was followed to prepare rGO-ZnO-CuO composite. At first 10 ml 0.4 M zinc nitrate tetrahydrate, copper nitrate trihydrate [ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ] and HMT solution were prepared. Various ratio of Zn/Cu are 0.25/0.75 and 0.5/0.5. At the same time GO powder weighing 0.5 times of (Zn-Cu)-nitrate were added and mixed by sonication technique during 30 min. After that it was taken into a 100 ml stainless steel autoclave and kept for 15h at 110 °C in an oven. Resulting black precipitate was washed and collected through filtering by using distilled water and ethanol. After that it was drying for 3 h at 110 °C in an oven.

## Characterizations

All composite was studied using XRD (Smartlab, Rigaku) with Cu K $\alpha$  target ( $\lambda = 0.15404$  nm), SEM (JSM-IT200A/LA, Jeol), FTIR spectroscopy (Nicolet iS-10 FT-IR Spectrometer, Thermoscientific) and Raman spectroscopy (Raman iHR320, HORIBA) to identified the phase, morphology, surface functional groups and micro-structure of all composites. The electrochemical properties GCD-galvanostatic charging-discharging are studied by Neware 5V 50mA Coin Cell Tester Analyzer (TMAX Battery Equipments, China) electrochemical workstation using two electrode system, where the sample prepared as coin cell with 1M KOH as electrolyte solution. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) is carried out in the frequency from 0,1 to 50000 Hz.

## Results and Discussion

Figure 1 show the XRD pattern of the GO, rGO, rGO-ZnO, rGO-CuO, rGO-0.5CuO-0.5ZnO, and rGO-0.25CuO-0.75ZnO composites. As shown in Figure 1(a), the GO diffractogram shows a peak at  $2\theta = 8.98^\circ$ , which indicate a (100) plane with hexagonal structure due to the formation of graphene oxide (GO) (Soltani and Lee, 2016; Sheikhzadeh et al., 2018; Prabhuraj et al., 2021). The GO peak completely disappears and broad peak at  $2\theta = 24.61^\circ$  appear (see Figure 1(b)). Its revealed that the GO reduced to rGO after hydrothermal process at 110 °C during 15 jam. indicating most of the oxygen functional groups are removed causing a decrease in interlayer spacing (Park et al., 2011). The broad peak of rGO reflects to its structure defects and low crystallinity index (Wang et al., 2011). The  $2\theta$  peak above  $20^\circ$  can be ascribed to the diffraction peak of rGO, as previous report by Rai et al. (2021). In the XRD pattern of rGO-ZnO in Figure 1(c) show the peak of GO, rGO, ZnO, and ZnO<sub>2</sub>. Based on the XRD peak, the ZnO have a cubic structure. The peak GO, rGO, CuO, Cu<sub>2</sub>O, and Cu<sub>4</sub>O<sub>3</sub> was identified on rGO-CuO as shown in Figure 1(d). The rGO-ZnO-CuO composite is contain of phase was detected in the rGO-ZnO and rGO-CuO. However, the Zn- and Cu-hydrate are observed on the all of composite samples. The formation of Zn- and Cu-hydrate maybe related higher concentration ( $>0.01$  M) of Zn<sup>2+</sup> ion in precursor solution. As reported by Alver et al. (2016), which the zinc chloride hydroxide was observed when the concentration of Zn ion is higher on the fabrication of ZnO electrodes.

Secondary electron and backscattered electrons SEM images of Go and rGO are presented in Figure 2(a) and (b), respectively. Morphology of GO showed a layered structure with multiple folds. It confirms that the GO in this works has a distinctive characteristic of GO as show by the other reports (Li et al., 2013; Rai et al., 2021; Dar et al., 2022). Figure 2(b) show that the rGO present abundant wrinkles and folds. It due to numerous functional groups on the GO sheet surface disrupt the original conjugation and result in crumpled and folds morphology with densely stacked structure after chemical reduction (Tian et al., 2016

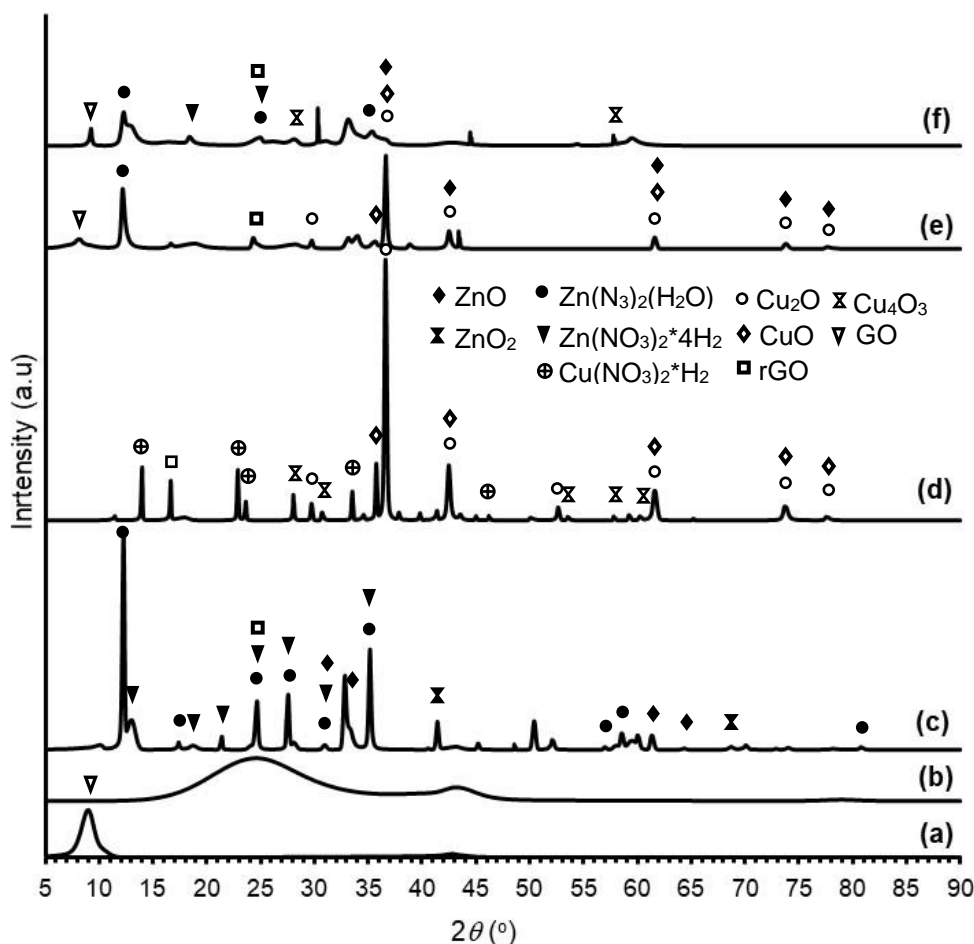


Figure 1. XRD pattern of (a) GO, (b) rGO, (c) rGO-ZnO, (d) rGO-CuO, (e) rGO-0.5CuO-0.5ZnO, and (f) rGO-0.25CuO-0.75ZnO

Figure 3 show SEM images of the rGO-ZnO, rGO-CuO, and rGO-CuO,ZnO composites. In SEM images of composite can be seen that all samples composite show that the dark gray color with wrinkles and folds structures, which indicated the rGO characteristics as show in the Figure 2(b). Besides that, the ZnO- and CuO- particles are non-homogeneously distributed on the surface and have different shape also observed on the morphology of the composites. the ZnO- and CuO- particles were sandwiched in between rGO layers. Detail observation in the high magnification, the ZnO particles in the rGO-ZnO (see in Figure 3(a)) have fibrous shapes with nano threads, nanoflowers-like and micro-spheres. The formation

of fibrous shapes was caused by relaxation of stress (Kim and Leem, 2021). The difference in the thermal expansion coefficient between the GO and ZnO during hydrothermal process believed as contribute in the fibrous shapes. On the other hand, fibrous shapes appear because ions do not have enough time to aggregate along the crystal planes having as similar lattice match under the slow cooling after heating in the hydrothermal process. Whereas, the ZnO nanoflower-like consists of numerous layers of nanosheets connect with each other. The formation of ZnO nanoflower-like can be explain as follows: firstly, the nanosheet were forms and then due to the coulomb attraction of (0001) polar surface of ZnO this nanosheet accumulated to form the nanoflowers (Sahu and Kar, 2019). Whereas, ZnO spherical shape in this research maybe formed formed from the Zn ion fill the gaps between sheets in the ZnO nanoflowers-like during process and become solid with increasing hydrothermal times.

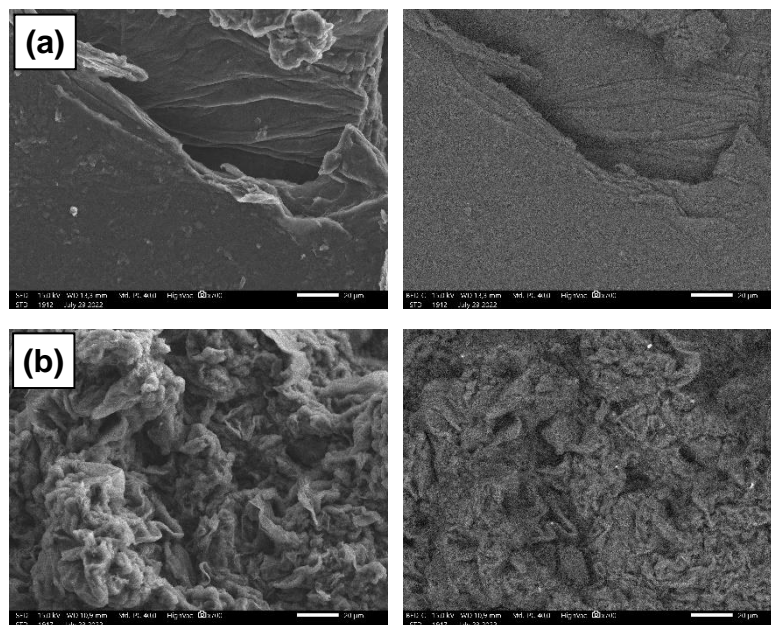


Figure 2. SE and BSE SEM image of (a) GO and (b) rGO

SEM observations at high magnification of the rGO-CuO (Figure 3(b)) clearly demonstrate that the Cu-oxide have a nanoflakes and octahedron-like shapes. Cu-oxide octahedral shape occurred in the presence of OH ions, which is independent of anions, due to the higher chemo-affinity of OH ions with Cu ions. The results similar with the reported by Chen dan Xue (2014) on the Cu<sub>2</sub>O octahedral structure. The Cu-oxide with flake shape clearly visible in the surface of rGO, which their some stand alone, some in groups and uniformly distributed. Accumulation of the large number of CuO particles has believed as causes the formation of Cu-oxide flake, which the formation process starts with nucleation followed by aggregation and self-assembly to large particles (Rao et al., 2018). interesting result was

observed in the rGO-CuO,ZnO composites, where the CuO and ZnO formed in between rGO layers have a similar structure as before, i.e. nano-flakes and octahedral for CuO shapes, whereas ZnO is nanoflowers-like and micro-spheres, but fibrous shapes with nano threads not visible (see Figure 3(c) and (d)).

The FTIR spectra of GO, rGO, rGO-ZnO, rGO-CuO, and rGO-CuO,ZnO composites is appeared in Figure 4. The characteristic IR feature of all sample shows the presence peak at  $\sim 3400$  corresponding to COOH group (Kalaiarasi et al., 2021; Saranya et al., 2016). The C–O bond and C=C bonding in all samples except GO gives the absorption peak at 1384 and  $\sim 1500$   $\text{cm}^{-1}$ , respectively (Boukhoubza et al., 2020; Kalaiarasi et al., 2021; Saranya et al., 2016). In the FTIR spectra of GO can be seen the peak at 1053, 1177, 1625, and 1734  $\text{cm}^{-1}$  which corresponding to C–O bending, hydroxyl groups, C–C bond and C=O stretching, respectively. It corroborated that the good quality of GO materials used in this works. The reducing of GO (rGO) was occurs after hydrothermal, where indicated by the decreasing of oxygen functional groups at 1057 and 1707  $\text{cm}^{-1}$  (see in Figure 4(b)) (Saranya et al., 2016, Rai et al., 2021). This also happened of GO in the composite's synthesis as shown in Figure 4(c)–(e). The result affirms that the reduced of GO was occurs after hydrothermal process for all samples. In rGO-ZnO, rGO-CuO, and rGO-CuO,ZnO shows the vibrational band in the range 400 to 604  $\text{cm}^{-1}$  can be assigned due to the Zn–O, Cu–O, O–Zn–O, O–Cu–O vibration modes (Maity et al., 2018). It confirms the formation of metal oxides. These results strengthen the XRD and SEM characterizations in Figure 1 and 3, respectively. In this works, Zn–O bond observed on the absorption band at 453, 512 and 599  $\text{cm}^{-1}$ , while the peak located at 778  $\text{cm}^{-1}$  belongs to stretching vibration of ZnO. As show in the previous report by Boukhoubza et al. (2020), stretching vibration of ZnO revealed by the absorption peak at 812  $\text{cm}^{-1}$ . Whereas, the Cu–O bond was confirmed on the absorption band at 477 and 604  $\text{cm}^{-1}$ . The result was supported by Maity et al. (2018), which the absorption band at 601  $\text{cm}^{-1}$  confirm the formation of the Cu-O bond. The absorption peak at 835  $\text{cm}^{-1}$  appear at the FTIR spectra of the rGO-CuO,ZnO, which believed as effect dissipation of the Cu atom on the ZnO crystal. It was causes that the absorption peak at 778  $\text{cm}^{-1}$  shifts to the 835  $\text{cm}^{-1}$ . However, the ZnO and CuO compound was confirmed by the FTIR result.



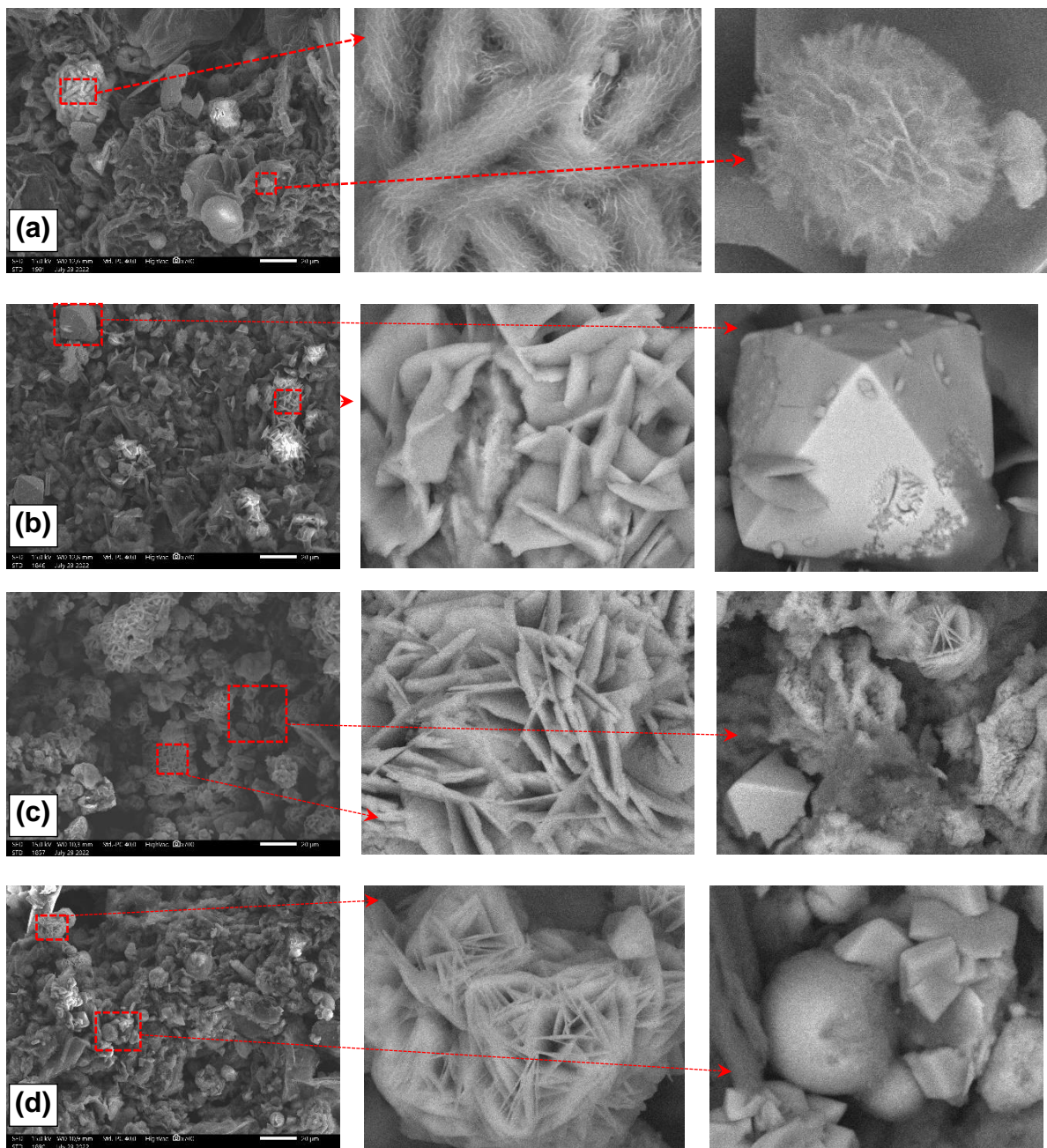


Figure 3. SEM image of (a) rGO-ZnO, (b) rGO-CuO, (c) rGO-0.5CuO-0.5ZnO, and (d) rGO-0.25CuO-0.75ZnO

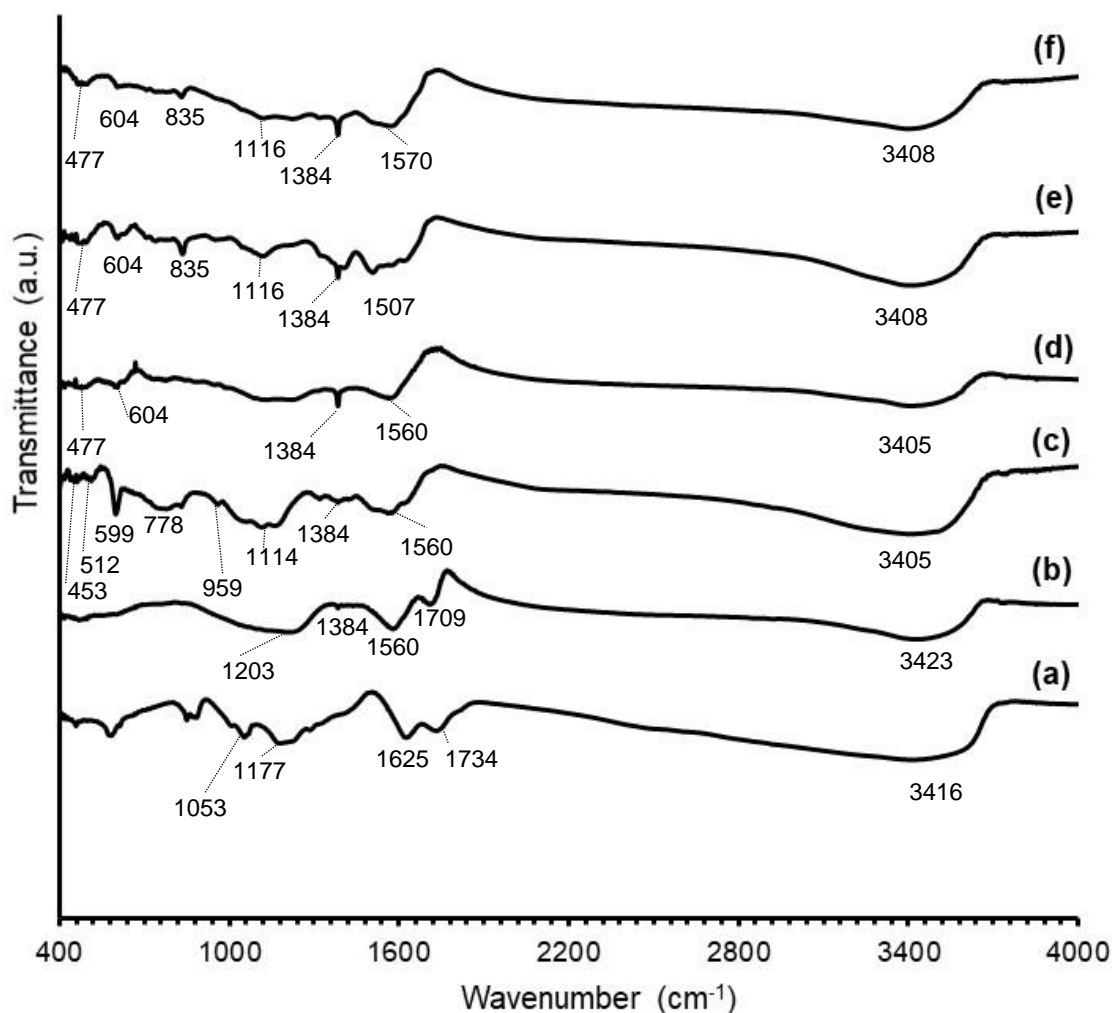


Figure 4. FT-IR Spectra of (a) GO, (b) rGO, (c) rGO-ZnO, (d) rGO-CuO, (e) rGO-0.75ZnO-0.25CuO, and (f) rGO-0.5ZnO-0.5CuO

Figure 5 shows the Raman spectrum of GO, rGO, rGO-ZnO, rGO-CuO, and rGO-CuO,ZnO composites. Raman measurement occurred at Raman shift in the range of 1000 to 2000  $\text{cm}^{-1}$ . All samples presence the D-band and G-band around 1345 and 1599  $\text{cm}^{-1}$ , respectively. The two characteristics band of graphene-based material i.e D and G band are corresponding to the  $\text{sp}^3$  defect or disorder and  $\text{sp}^2$  hybridized orbitals of C–C bond (Qin et al., 2014; Ramachandran et al., 2015; Rai et al., 2021; Dar et al., 2022). The low intensity ‘D-band’ and high intensity ‘G-band’ (with  $I_D/I_G$  intensity ratio of 0.96) was observed in the Raman spectra of GO as shown in Figure 5(a) which revealed the characteristic of graphene-base

material. The results indicated that C–C bond is more ordered and have a small means size of the  $sp^2$ -domain in GO materials from synthesis of this works. The position and intensity of the D and G band is depending on many factors, such as defect, doping level etc. Many previous reports show that defect in the graphene-based materials can be seen from the  $I_D/I_G$  intensity ratio (Ramachandran et al., 2015; Rai et al., 2021). The  $I_D/I_G$  intensity ratio of rGO, rGO-ZnO, rGO-CuO, and rGO-CuO,ZnO are increased as compared to GO. It indicates that there is a decrease in the in-plane  $sp^2$ -domain size on graphene-oxide reduction after hydrothermal process as shown in the Figure 5. The  $I_D/I_G$  value gets increased from 0.96 in GO to 1.09, 1.18, 1.01, 1.08, and 1.12 in GO, rGO, rGO-ZnO, rGO-CuO, rGO-(0.5CuO-0.5ZnO), and rGO-(0.25CuO-0.75ZnO), respectively. This is because on reduction of GO, where oxygen functionalities are removed. It was affected on the decreases the size of the  $sp^2$ -domains in GO and interaction between ZnO, CuO or ZnO-CuO and GO.

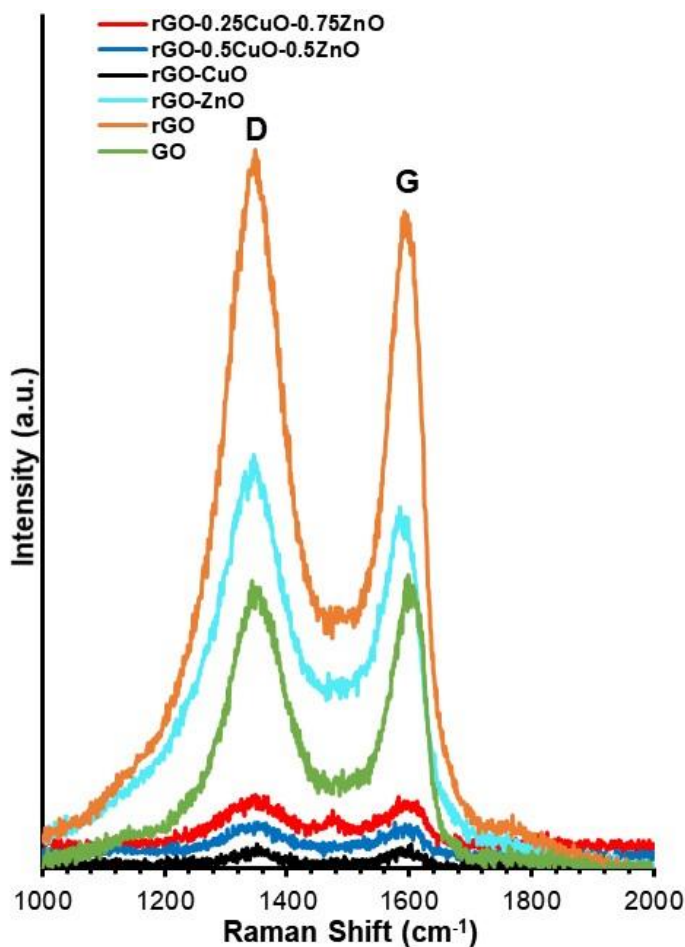


Figure 5. Raman spectra of GO, rGO, rGO-ZnO, rGO-CuO and rGO-CuO,ZnO at Raman shift of 1000 to 2000  $cm^{-1}$

Raman spectra in the range of 200 to 700  $\text{cm}^{-1}$  shows in Figure 6, which used to evaluate the vibration mode of the ZnO and CuO. In Figure 6 (a and b) can be seen that the GO and rGO does not show a vibration peak under 700  $\text{cm}^{-1}$ . The rGO-ZnO composite shows that two dominant peaks at 455 and 396  $\text{cm}^{-1}$  (Figure 6(c)). The ZnO  $E_2^{(\text{high})}$  phonon mode occurs at 455  $\text{cm}^{-1}$ , which due to the vibration of O lattice (Bundesmann et al., 2003; Boukhoubza et al., 2020). The line at 396 corresponds to the  $E_2^{(\text{low})} - E_2^{(\text{high})}$  mode which is second-order structure of ZnO resulted from transverse optical phonon (Yahia et al., 2008; Boukhoubza et al., 2020). Figure 6 (d) shows the Raman spectrum of rGO-CuO, which the two peaks are emphasized at 219 and 290  $\text{cm}^{-1}$ . The peak at 290  $\text{cm}^{-1}$  represent the Ag modes of monoclinic CuO, originating from the vibration of oxygen atom (Cheng et al., 2021). Besides, the peaks present in the Raman measurement are indicate of each phase (Debbichi et al., 2012; Alajlani et al., 2017), where the vibration peak at 219 and 290  $\text{cm}^{-1}$  corresponds to  $\text{Cu}_2\text{O}$  and CuO, respectively. The result strengthens the XRD analysis, which XRD pattern contain of CuO and  $\text{Cu}_2\text{O}$  as Cu-oxide product after hydrothermal process. The single peak was observed in the rGO-(0.5CuO-0.5ZnO) at 278  $\text{cm}^{-1}$ . Not clear discussed for these, but the peak at 277  $\text{cm}^{-1}$  was also observed in Fe-, Sb-, Al-, Ga-, and Li-doped ZnO films (Bundesmann et al., 2003). Moreover, Bian et al. (2013) also reported that the peak at 245  $\text{cm}^{-1}$  appears on the Ag-doped ZnO thin films. Their peak may be apart from the ZnO  $E_2^{(\text{high})}$  phonon mode at 455  $\text{cm}^{-1}$  which appears in the edge and top backscattering configuration (Bundesmann et al., 2003). It may be used as an indication of the Cu incorporation in the ZnO lattice. Different result shown in the rGO-(0.25CuO-0.75ZnO) composite, four dominant peaks observed in the Raman spectrum. The peak is 278, 396, 455, and 535  $\text{cm}^{-1}$  dan most of the peaks have been discussed previously. Previous report shown that the peak  $E_1^{(\text{LO})}$  approximately positioned to 584  $\text{cm}^{-1}$  (Yahia et al., 2008), 583  $\text{cm}^{-1}$  (Bundesmann et al., 2003; Bian et al., 2013). Therefore, peak position at 535  $\text{cm}^{-1}$  may be from the formation of the defect such as an absence of oxygen, interstitial Zn and the free carrier lack (Yahia et al., 2008). This can also mean that the 535  $\text{cm}^{-1}$  peak is due to the defects in ZnO lattice resulting from the replacement of Zn atom with Cu.

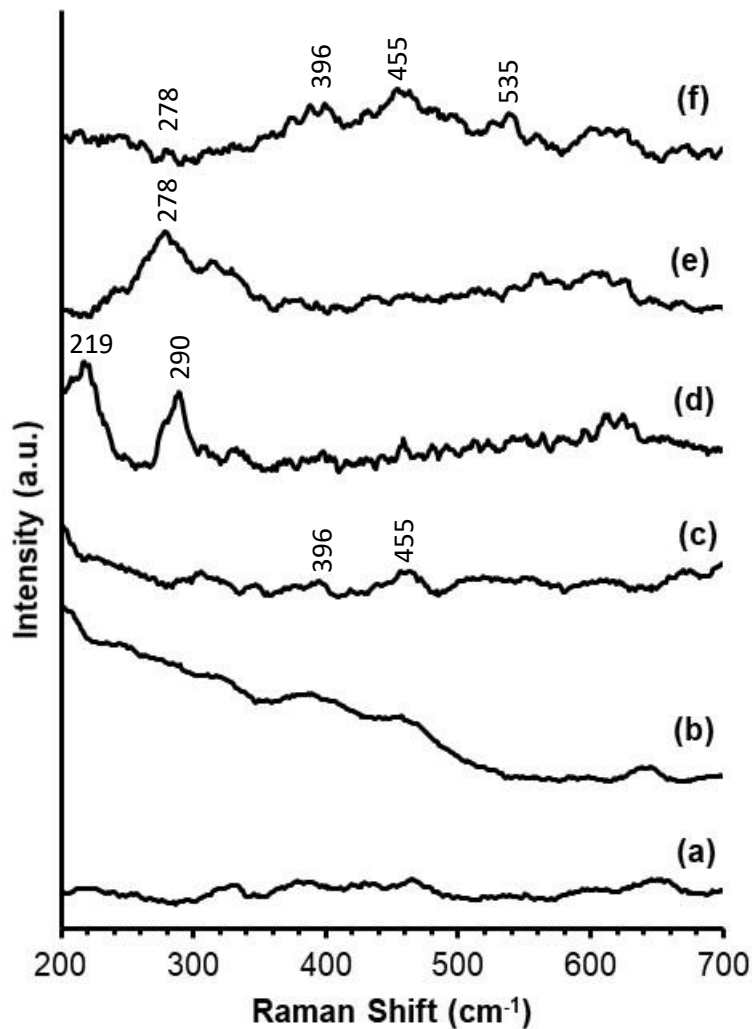


Figure 6. Raman spectra of (a) GO, (b) rGO, (c) rGO-ZnO, (d) rGO-CuO and (e) rGO-(0.5CuO-0.5ZnO) and (f) rGO-(0.5CuO-0.5ZnO)

Current Galvanostatic charge/discharge (GCD) measurement were used as two cell setups in the potential range from 0 to 1 volt at a constant current density of 0.2 A/g. Figure 7 show the GDC analysis of rGO, rGO-ZnO, rGO-CuO, and rGO-(CuO-ZnO) composites. The GCD curve describes that the composite sample have a linier plateau as well as the pseudocapacitor and EDLC behavior (Prabhuraj et al., 2018). In rGO-(CuO, ZnO or CuO-ZnO) composite, pseudocapacitor originates from the faradic redox process of the CuO, ZnO or CuO-ZnO in addition, the charge storage is also occurs by EDLC process due to

rGO, in which electrolytic ions get released more quickly during discharging because of electrostatic interactions with rGO. The results strengthen the SEM, XRD, FTIR and Raman analysis, where the electrode contains of rGO and metal (Cu-,Zn-) oxide. Besides, symmetric nature of charging part from their corresponding discharge part, indicating that the sample has excellent supercapacitive behavior of the composites (Maity et al., 2018; Luo et al., 2017). The specific capacitance ( $C_{sc}$ ) was also determined through in equation (Daragmeh, D et al, 2017)

$$C_{sc} = \frac{2 \times I}{\left(\frac{dV}{dt}\right) \times m} \quad (1)$$

where  $I$  is constant current (A),  $t$  is discharge time (s),  $V$  is potential window (V) and  $m$  is active mass of the electrode materials (g). The calculated specific capacitance ( $C_{sc}$ ) of rGO, rGO, rGO-ZnO, rGO-CuO, rGO-(0.5CuO-0.5ZnO) and rGO-(0.25CuO-0.75ZnO) composites were show in Table 1. Two key factors for evaluating the practical power applications of electrochemical supercapacitor is energy density and power density. From GCD analysis, the energy density and power density of all electro active materials can be calculated using (Maher, M. et al, 2021)

$$E = \frac{1}{2} C_{sc} \Delta V^2 \times \frac{1000}{3600} \quad (2)$$

$$P = \frac{E}{t} \times 3600 \quad (3)$$

where  $E$  is energy density (Wh/kg) and  $P$  is power density (W/kg). The calculation result for samples is shows in the Table 1. The results suggest that the specific capacitance and energy density of rGO-(CuO, ZnO or CuO-ZnO) composite higher than the rGO. Nevertheless, the rGO-0.5CuO-0.5ZnO composite have smaller than others composite. It can be explained by the microstructure analysis, which the rGO-0.5CuO-0.5ZnO composite have a microstructure separated between metal oxide and rGO. Besides, the metal oxide aggregating together to get big with micro-flake clusters shape (see in Figure 3(c)). Their microstructure causes the electrolyte contact to the material surface to decrease. It affects the discharge and charging currents, which becomes not optimal (Lo et al., 2020). Different with the other composite samples, there have a structure where the CuO, ZnO or CuO-ZnO inserts between rGO sheet. The insertion of ZnO NRs in the GO acted as electrically conductive pathways that can facilitate electron transport during the charging and discharging process (Lee et al., 2018; Miah et al., 2020). Presence CuO, ZnO or CuO-ZnO in which rGO form electrically conductive networks that ensures higher rate of ion transport. Besides, the number of mobile transport defects absorbed within the medium will affect ion

mobility, which supports the charge storage capacitive behavior. A lower defect concentration obstructs ion migration within the electrolyte and increases the charge accumulation at the electrolyte-electrode interface. These findings suggested that the metal oxide-rGO composite with the microstructure of metal-oxide embedded or incorporated in the rGO could be improve the performance of the supercapacitor, so it promises to use as high-performance supercapacitor applications.

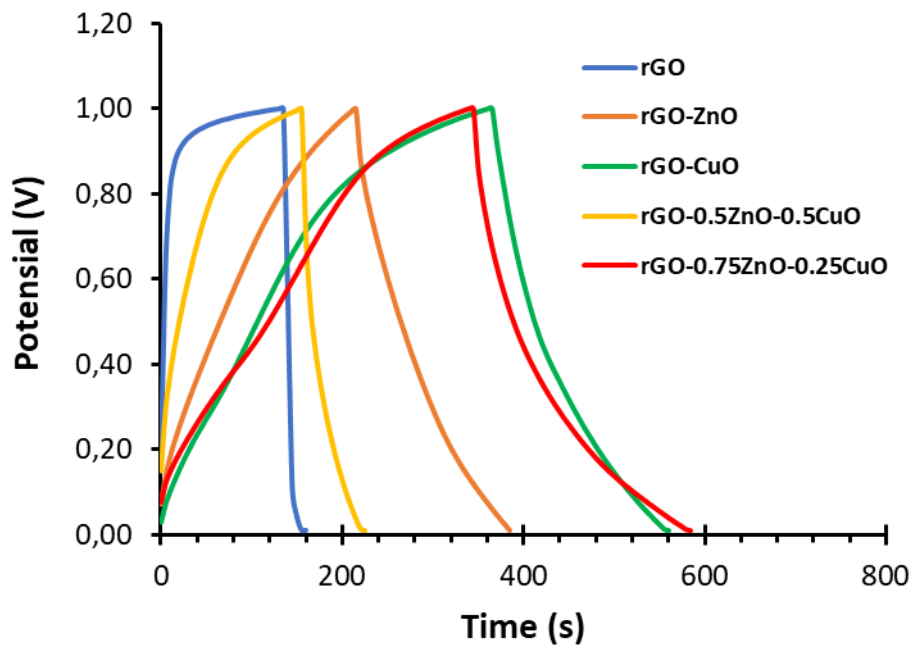


Figure 7. Comparison GCD curve of rGO, rGO-ZnO, rGO-CuO, rGO-(0.5CuO-0.5ZnO), and rGO-(0.25CuO-0.75ZnO).

Table 1.

Materials	Specific capacitance (F/g)	Energy density (Wh/kg)	Power density (W/kg)
rGO	9.32	1.31	188.24
rGO-ZnO	58,53	8.29	175.59
rGO-CuO	54.14	7.57	143.47
rGO-(0.5CuO-0.5ZnO)	25,21	3.75	192.86
rGO-(0.25CuO-0.75ZnO)	69,27	9.93	148.92

## Conclusions

One steps hydrothermal method was successfully used to synthesis the rGO, rGO-ZnO, rGO-CuO, and rGO-(CuO-ZnO) composite as an electrode material for super capacitor. The reduction of GO and direct growth of metal oxide on the rGO sheet was occurs during hydrothermal process. XRD analysis show the presence of impurity besides metal oxide formed after cleaning and drying process. Based on the SEM characterization, the Zn-oxide particles in composite have fibrous shapes with nano threads, nanoflowers-like and microspheres shapes, whereas the Cu oxide particles have nanoflakes and octahedron-like shapes. The supercapacitor behaviour of the composite strongly related with their microstructure. rGO based electrode have a specific capacitance of 9.4 F/g, and energy density 1.31 Wh/kg. Whereas, rGO-ZnO, rGO-CuO, rGO-0.5CuO-0.5ZnO, and rGO-0.25CuO-0.75ZnO are found to exhibit specific capacitance and energy density of (58.53 F/g, 8.29 Wh/kg), (54.14 F/g, 7.57 Wh/kg), (25.21. F/g, 3.75 Wh/kg), and (69.27 F/g, 9.93 Wh/kg), respectively. Presence of the ZnO, CuO, or CuO-ZnO in the rGO base electrode can improve the specific capacitance. In the present study, the CuO, ZnO or CuO-ZnO inserts between rGO sheet significantly improve specific capacitance and energy density of the supercapacitor behavior.

rGO-ZnO, rGO-CuO, rGO-0.5CuO-0.5ZnO, dan rGO-0.25CuO-0.75ZnO ditemukan menunjukkan kapasitansi spesifik dan rapat energi (58,53 F/g, 8,29 Wh/kg), (54,14 F/g, 7,57 Wh/kg), (25,21 F/g, 3,75 Wh/kg), dan (69,27 F/g, 9,93 Wh/kg),

### **Acknowledgment**

This research was supported by Daftar Isian Pelaksanaan Anggaran (DIPA) Universitas Negeri Semarang, Indonesia under Grant No. DIPA-023.17.2.677507 /2022. The authors acknowledge Research Centre for Advanced Materials BRIN for providing the research facilities.

### **Compliance with ethical standards**

Conflict of interest: The authors declare that they have no conflict of interest

### **References**

Alajlani, Y., Placido, F., Chu, H. O., Bold, R. D., Fleming, L., Gibson, D. 2017. Characterisation of Cu<sub>2</sub>O/CuO thin films produced by plasma-assisted DC sputtering for solar cell application, *Thin Solid Films*, doi: 10.1016/j.tsf.2017.09.023



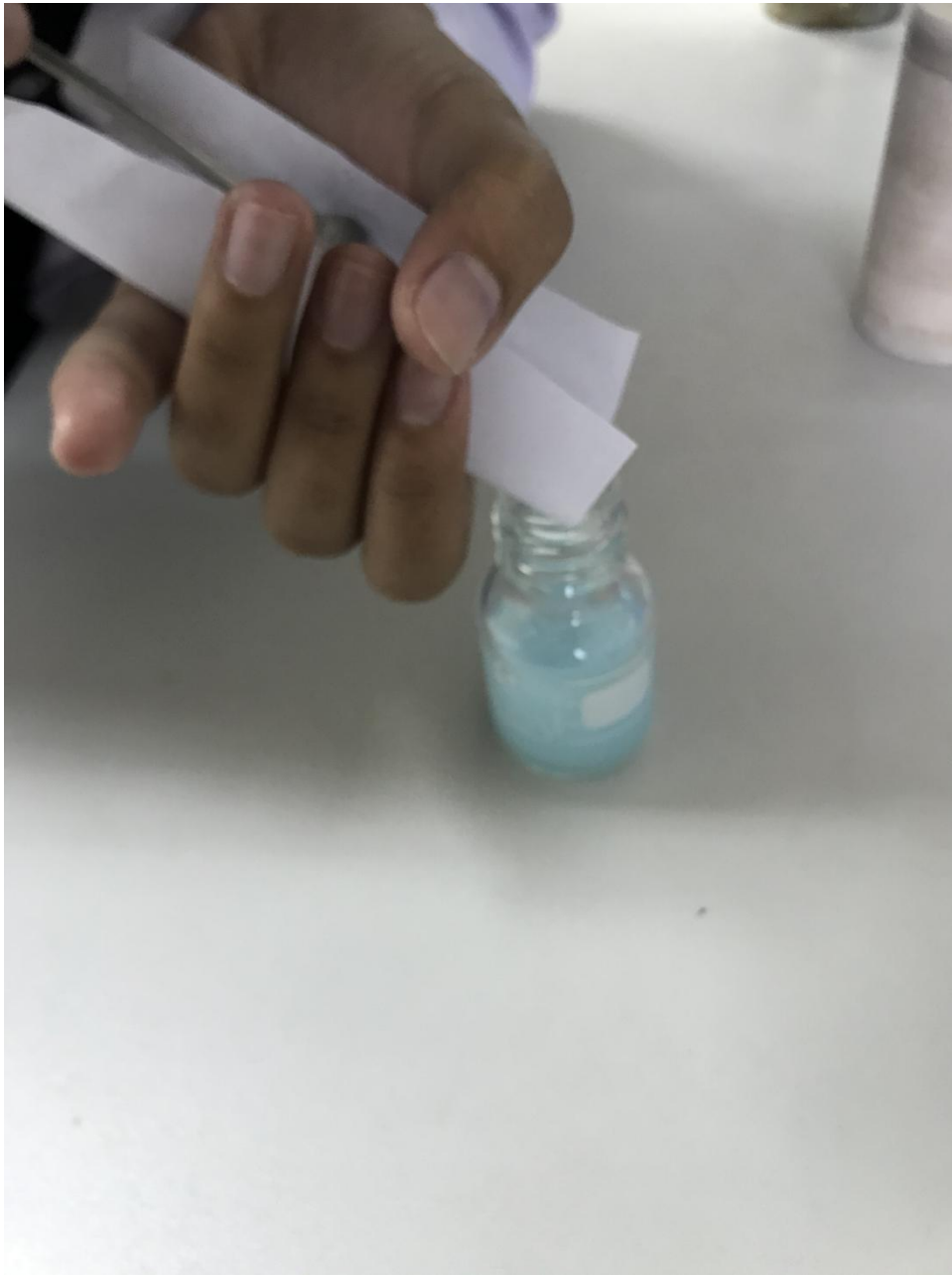
- Alver, U., Tanriverdi, A., Akgul, O. 2016. Hydrothermal preparation of ZnO electrodes synthesized from different precursors for electrochemical supercapacitors. *Synthetic Metals* 211: 30-34
- Aravinda L.S., Udaya Bhat K., Ramachandra Bhat B. 2013. Nano CeO<sub>2</sub>/activated carbon based composite electrodes for high performance supercapacitor. *Mater Lett.* 2013
- Bian, H.Q., Ma, S.Y., Li, F.M., Zhu, H.B. 2013. Influence of ZnO buffer layer on microstructure and raman scattering of ZnO:Ag film on Si substrate, *Superlattice and Microstructures* 58: 171-177.
- Boukhoubza, I., Khenfouch, M., Achehboune, M., Leontie, L., Carlescu, A., Doroftei, C., Mothudi, B.M., Zorkani, I., Jorio, A. 2020. Graphene oxide coated flower-shaped ZnO nanorods: optoelectronic properties, *J. Alloys and Compounds* 831: 154874.
- Bundesmann, C., Askenov, N., Schubert, M., Spemann, D., Butz, T., Kaidashev, E.M., Lorenz, M., Grundmann, M. 2003. Raman scattering in ZnO thin films doped with Fe, Sb, Al, Ga and Li, *Applied Physics Letters* 83: 974-1976
- Chen, K., Xue, D. 2014. Reaction route to the crystallization of copper oxides, *Applied Science and Convergence Technology* 23: 14-26
- Cheng, W., He, H., Liu, X., Liu, Y., Zhang, Z., Li, S., Zhang, R., Wang, X., Wu, Z., Wu, Z., 2021, The study on nanostructural evolution of CuO/Graphene oxide nanocomposite during the first discharge processes, *Materials Chemistry and Physics* 260: 124157
- Daraghmeh, A., Hussain, S., Saadeddin, I., servera, L., Xuriguera, E., Cornet, A., Ciera, A., 2017, A Study of Carbon Nanofibers and Active Carbon as Symmetric Supercapacitor in Aqueous Electrolyte: A Comparative Study, *Nano Research Lett.* 12: 639 (1-10).
- Dar, R. A., Naikoo, G. A., Srivastava, A. K., Hassan, I. U., Karna, S. P., Giri, L., Shaikh, A. M. H., Rezakazemi, M., Ahmed, W. 2022. Performance of graphene-zinc oxide nanocomposite coated-glassy carbon electrode in the sensitive determination of para-nitrophenol, *Scientific Reports.* 12: 117(1-14)
- Debbichi, L., Marco de Lucas, M. C., Pierson, J. F., Krüger, P. 2012. Vibrational Properties of CuO and Cu<sub>4</sub>O<sub>3</sub> from First-Principles Calculations, and Raman and Infrared Spectroscopy, *J. Phys. Chem. C.* 116: 10232–10237.
- Dong S., Chen X., Zhang X., Cui G. 2013. Nanostructured transition metal nitrides for energy storage and fuel cells. *Coord Chem Rev* 257: 1946–56.
- Faraji, S., Ani, F.N. 2015. The development supercapacitor from activated carbon by electroless plating-a review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 42: 823–834.
- Firoz B. K., Siva S.S.P., Anbu K.M. 2013. Functionalisation of fabrics with conducting polymer for tuning capacitance and fabrication of supercapacitor. *Carbohydr Polym* 94: 487–95.
- Ghenaatian H.R., Mousavi M.F., Rahmanifar M.S.. 2012. High performance hybrid supercapacitor based on two nanostructured conducting polymers: selfdoped polyaniline and polypyrrole nanofibers. *Electrochim Acta* 78: 212–22.
- Kalaiarasi, J., Pragathiswaran, C., Subramani, P. 2021 Green chemistry approach for the functionalization of reduced graphene and ZnO as efficient supercapacitor application, *Journal of Molecular Structure.* 1242. 130704
- Kim, D., Leem, J.-Y. 2021. Optimal temperature of the sol–gel solution used to fabricate high-quality ZnO thin films via the dip-coating method for highly sensitive UV photodetectors, *Journal of the Korean Physical Society.* 78: 504–509.
- Lee, K.S., Park, C.W., Kim, J.-D. 2018. Synthesis of ZnO/active carbon with high surface area for supercapacitor electrodes, *Colloids and Surfaces A* 555: 482–490.

- Li, Z., Zhou, Z., Yun, G., Shi, K., Lv, X., Yang, B. 2013. High-performance solid-state supercapacitors based on graphene-ZnO hybrid nanocomposites, *Nanoscale Research Letters* 8: 473.
- Lo, A.-Y., Saravanan, L., Tseng, C.-M., Wang, F.-K., Huang, J.-T. 2020. Effect of composition ratios on the performance of graphene/carbon nanotube/manganese oxide composites toward supercapacitor applications. *ACS Omega* 5: 578–587.
- Lohar, G.M., Pore, O.C., Fulari, A.V. 2021. Electrochemical behavior of CuO/rGO nanopellets for flexible supercapacitor, non-enzymatic glucose, and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sensing application, *Ceramic International* 47: 16674-16687.
- Luo, Q., Xu, P., Qiu, Y., Cheng, Z., Chang, X., Fan, H. 2017. Synthesis of ZnO tetrapods for high-performance supercapacitor applications. *Materials Letters* 198: 192-195.
- Maher, M., Hassan, S., Shoueir, K., Yousif, B., Eldin, M., Elsoud, A., 2021. Activated carbon electrode with promising specific capacitance based on potassium bromide redox additive electrolyte for supercapacitor application, *J. Mat. Res. And Technol.* 11:1232-1244.
- Maity, C. K., Hatui, G., Verma, K., Udayabhanu, G., Pathak, D.D., Nayak, G. C. 2018. Single pot fabrication of N doped reduced GO (N-rGO)/ZnO-CuO nanocomposite as an efficient electrodematerial for supercapacitor application, *Vacuum*. 157: 145-154
- Majeed, A., Ullah, W., Anwar, A.W., Nasreen, F., Sharif, A., Mustafa, G., Khan, A. 2016. Graphene-metal oxide/hydroxide nanocomposite materials: Fabrication advancements and supercapacitive performance, *Journal of Alloys and Compounds* 671: 1-10.
- Miah, M., Mondal, T.K., Ghosh, A., Saha, S.K. 2020. Study of highly porous ZnO nanospheres embedded reduced graphene oxide for high performance supercapacitor application, *Electrochimica Acta* 354: 136675.
- Otun, K.O., Xaba, M.S., Zong, S., Liu, X., Hildebrandt, D., El-Bahy, S.M., Alotaibi, M.T., El-Bahy, Z.M. 2022. ZIF-8-derived ZnO/C decorated hydroxyl-functionalized multi-walled carbon nanotube as a new composite electrode for supercapacitor application, *Colloid Interface Sci. Commun.*, 47: 100589.
- Park, S., An, J., Potts, J. R., Velamakanni, A., Murali, S., and Ruoff, R. S. 2011. Hydrazine-reduction of graphite-and graphene oxide. *Carbon*. 49: 3019-3023.
- Prabhuraj, T., Prabhu, S., Dhandapani, E., Duraisamy, N., Ramesh, R., Ramesh Kumar, K.A., Maadeswaran, P. 2021. Bifunctional ZnO sphere/r-GO composites for supercapacitor and photocatalytic activity of organic dye degradation, *Diamond & Related Materials* 120: 108592.
- Qin, Z., Li, Z.J., Yun, G.Q., Shi, K., Li, K., Yang, B.C. 2014. ZnO nanorods inserted graphene sheets with improved supercapacitive performance, *Applied Surface Science*. 292: 544–550.
- Rai, S., Bhujel, R., Khadka, M., Chetry, R.L., Swain, B.P., Biswas, J. 2021. Synthesis, characterizations, and electrochemical studies of ZnO/reduced graphene oxide nanohybrids for supercapacitor application. *Materials Today Chemistry* 20: 100472.
- Ramachandran, R., Saranya, M., Kollu, P., Raghupathy, B.P.C., Jeong, S.K., Grace, A.N. 2015. Solvothermal synthesis of Zinc sulfide decorated Graphene (ZnS/G) nanocomposites for novel supercapacitor electrodes. *Electrochimica Acta*. 178: 647-657
- Rao, M.P., Wu, J.J., Asiri, A.M., Anandan, S., Ashokkumar, M. 2018. Photocatalytic properties of hierarchical CuO nanosheet synthesized by a solution phase method, *J. Environmental Sciences*. 69: 115-124.

- Sagadevan, S., Chowdhury, Z.Z., Johan, M.R.B., Aziz, F.A., Salleh, E.M., Hawa, A., Rafique, R.F. 2018. A one-step facile route synthesis of copper oxide/reduced graphene oxide nanocomposite for supercapacitor applications, *Journal of Experimental Nanoscience* 13: 284-295.
- Sahu, K., Kar, A.K. 2019. Morphological, optical, photocatalytic and electrochemical properties of hydrothermally grown ZnO nanoflowers with variation in hydrothermal temperature, *Materials Science in Semiconductor Processing*. 104: 104648.
- Saranya, M., Ramachandran, R., Wang, F. 2016. Graphene-zinc oxide (G-ZnO) nanocomposite for electrochemical supercapacitor applications, *Journal of Science: Advanced Materials and Devices* 1: 454-460.
- Selvakumar, M., Bhat, D.K. , Aggarwal, A.M., Iyer, S.P., Sravani, G. 2010. Nano ZnO-activated carbon composite electrodes for supercapacitors, *Physica B* 405: 2286–2289.
- Sethi, M., Shenoy, U.S., Bhat, D.K. 2020. A porous graphene–NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite with high electrochemical performance and high cycling stability for energy storage applications, *Nanoscale Advances* 2: 4229-4241.
- Sheikhzadeh, M., Sanjabi, S., Gorji, M., Khabazian, S. 2018. Nano composite foam layer of CuO/graphene oxide (GO) for high performance supercapacitor, *Synthetic Metals*, 244: 10-14.
- Soltani, T., Lee, B.K. 2017. A benign ultrasonic route to reduced graphene oxide from pristine graphite, *Journal of Colloid and Interface Science*. 486: 337-343.
- Tian, Z., Bai, S., Cao, K., Li, J. 2016. Facile preparation of ZnO nanorods/reduced graphene oxide nanocomposites with photocatalytic property, *Mater. Express*, 6: 437-443
- Wang, H., Tian, H., Wang, X., Qiao, L., Wang, S., Wang, X., Zheng, W., and Liu, Y. (2011). Electrical conductivity of alkaline-reduced graphene oxide. *Chemical Research Chinese Universities*, 27(5): 857-861.
- Wu, F., Wang, X., Hu, S., Hao, C., Gao, H., Zhou, S. 2017. Solid-state preparation of CuO/ZnO nanocomposites for functional supercapacitor electrodes and photocatalysts with enhanced photocatalytic properties, *International Journal of Hydrogen Energy* 42: 30098–30108.
- Xie L.-J., Wu J.-F., Chen C.-M., Zhang C.-M., Wan L., Wang J.-L., Q.-Q. Kong, C.-X. Lv, K.-X. Li, G.-H. Sun. 2013. A novel asymmetric supercapacitor with an activated carbon cathode and a reduced graphene oxide–cobalt oxide nanocomposite anode. *J Power Sources* 242:148–56.
- Yahia, S. B., Znaidi, L., Kanaev, A., Petitet, J.P., 2008, Raman study of oriented ZnO thin films deposited by Sol-gel method, *Spectrochimica Acta Part A* 71: 1234–1238.
- Zhou X. and Ma, L. 2015. MnO<sub>2</sub>/ZnO porous film: Electrochemical synthesis and enhanced supercapacitor performances, *Thin Solid Films* 597: 44-49

## Lampiran 6: Dokumentasi

### 1) Preparasi sampel sebelum proses hidrotermal



Membuat larutan yang mengandung Cu, Zn atau Cu-Zn,



memasukkan GO yang sudah disonifikasi dalam wadah teflon.



Mencampur GO dan larutan yang mengandung Cu, Zn atau Cu-Zn ke dalam wadah teflon.

## 2) Proses hidrotermal



Memasukkan wadah teflon yang berisi sampel ke dalam vial stainless steel



Memasukkan vial ke dalam oven untuk proses hidrotermal.



### 3) Preparasi sampel setelah proses hidrotermal



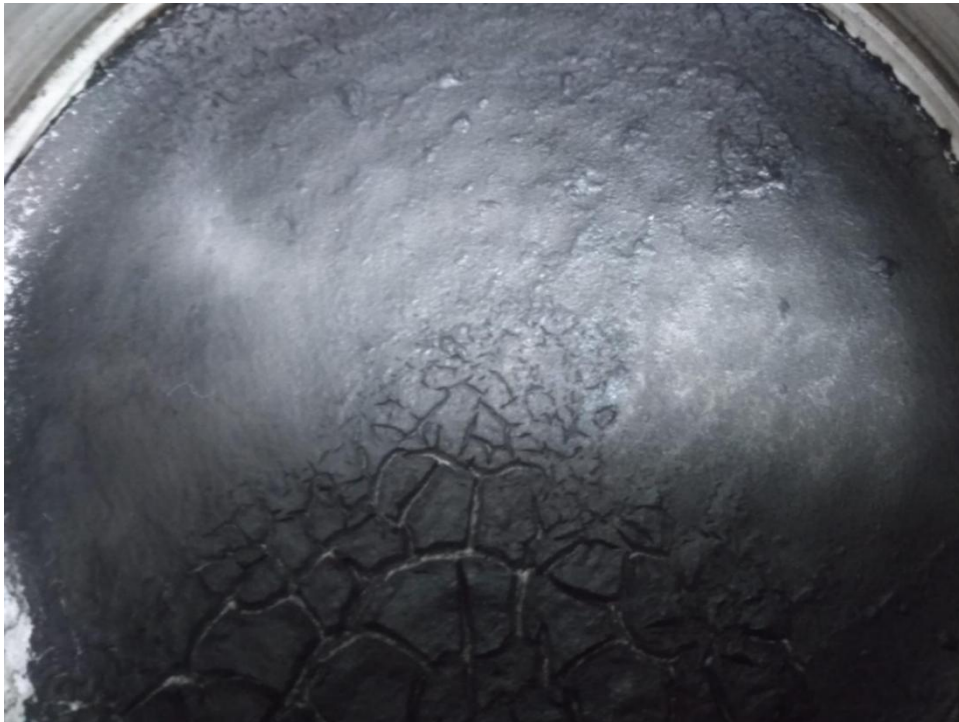
Mengeluarkan sampel setelah proses hidrotermal



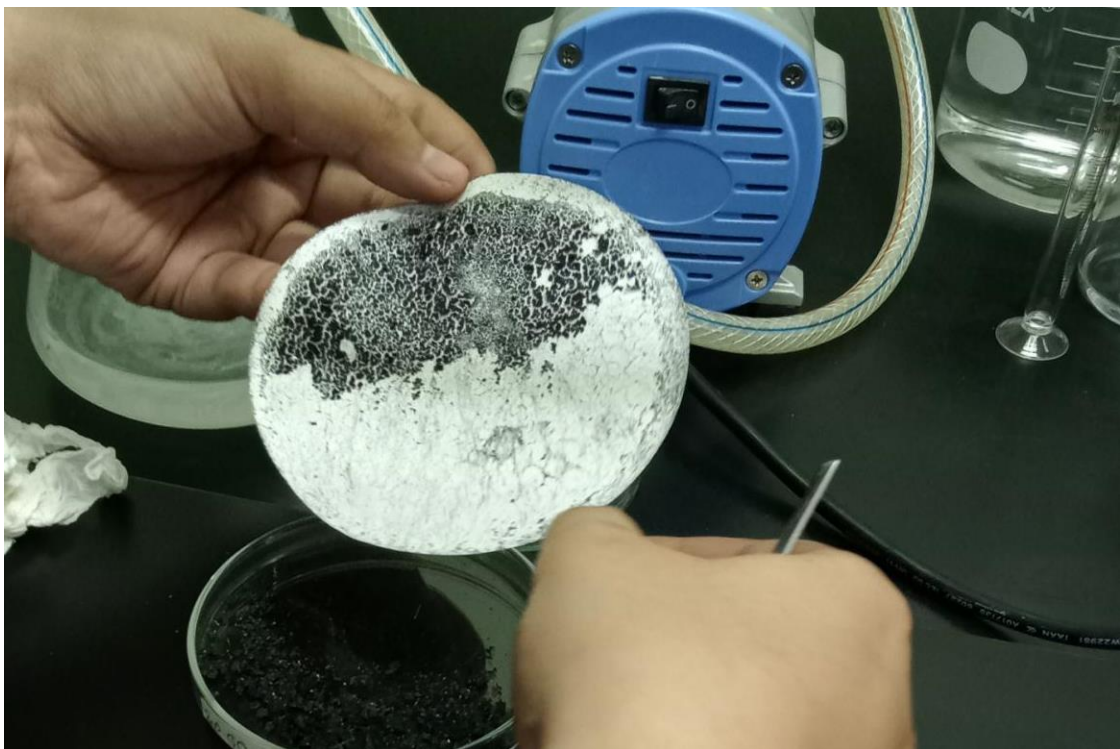
Mengambil sampel dengan cara menyaring



Hasil sampel yang sudah disaring



Kondisi sampel yang masih lembab ketika selesai penyaringan



Pengambilan sampel dengan memisahkan sampel dengan kertas saring



Hasil sampel yang sudah dipisahkan dan siap untuk dikeringkan dalam oven



Hasil sampel yang sudah dikeringkan dengan oven siap dikarakterisasi

