

환원된 그래핀 옥사이드/폴리아닐린 복합재료 기반의 슈퍼커패시터용 전극 제조

정현택^{1*} · 김세현¹ · 안원준¹ · 최재용¹ · 박현영¹ · 김창현¹ · 김용렬^{1†}

대진대학교 에너지환경공학부
(2018년 11월 30일 접수: 2018년 12월 24일 수정: 2018년 12월 26일 채택)

Reduced Graphene Oxide / Polyaniline Composite Material for Supercapacitor Electrode

Se Hyun Kim¹ · Won Jun Ahn¹ · Jae Yong Choi¹ · Hyeon Young Park¹
Chang Hyun Kim¹ · Yong Ryeol Kim¹ · Hyeon Taek Jeong^{1†}

¹*Division of Energy and Environmental Engineering, Daejin University,
1007 Hoguk-Ro, Pocheon-Si, Gyeonggi-Do 11159, Korea*

(Received November 30, 2018; Revised December 24, 2018; Accepted December 26, 2018)

요약 : 본 연구에서는 탄소 나노재료 중 환원된 그래핀 옥사이드와 전도성 고분자중 폴리아닐린을 복합화 하여 슈퍼커패시터용 전극을 제조하였으며, 각각의 전극 재료가 가지는 단점을 서로 보완하고 장점을 극대화시킴으로써 전극의 전기화학적 특성을 크게 향상 시킬 수 있었다. 전극 물질에 사용된 폴리아닐린은 아닐린 단량체를 화학 중합법으로 제조하였고, 환원된 그래핀 옥사이드는 별도의 전 처리 과정 없이 사용하였으며, DMF(N,N-dimethyl formamide)를 용매로 도입하여 분산용액을 제조하였다. 분산용액은 금이 코팅된PET(Polyethylene terephthalate) 기판위에 산업적 스케일로 적용이 가능한 스프레이 코팅 방법을 이용하여 전극으로 제조하였다. 환원된 그래핀 옥사이드/폴리아닐린 복합재료를 기반으로 제조된 전극의 전기화학적 특성을 비교하기 위하여 환원된 그래핀 옥사이드와 폴리아닐린 단일 전극을 제조하였으며, 동일한 조건하에서 순환전압전류법, 임피던스 분광법, 정전류 충·방전법을 통하여 각각의 전극이 나타내는 전기화학적 특성을 비교·분석 하였다. 그 결과로, 환원된 그래핀 옥사이드/폴리아닐린 복합재료를 기반으로 제조된 전극은 폴리아닐린, 환원된 그래핀 옥사이드 단일 전극에 비하여 전기 용량 값이 높게 나타났으며, 전해질 계면과의 내부 저항은 폴리아닐린, 환원된 그래핀 옥사이드 단일 전극에 비하여 각각 24 %, 58 % 감소하는 결과를 나타내었다. 이러한 결과로 미루어보아 본 연구를 통하여 제조된 환원된 그래핀 옥사이드/폴리아닐린 복합재료 기반의 전극은 유연성 에너지 저장 매체나 웨어러블 전자기기에 적용이 가능할 것으로 판단된다.

주제어 : 슈퍼커패시터, 폴리아닐린, 환원된 그래핀 옥사이드, 의사커패시터

[†]Corresponding author
(E-mail: jht4321@daejin.ac.kr)

Abstract : In this study, reduced graphene oxide/polyaniline composite was fabricated to maximize their advantages with electrochemical performances and use as an electrode material for supercapacitor. Polyaniline as an electrode material was synthesized by chemical polymerization of aniline monomer and reduced graphene oxide was introduced to prepare composite with polyaniline without any pre-treatment. The reduced graphene oxide, polyaniline and their composite electrodes were fabricated on gold coated PET (polyethylene terephthalate) substrate through spray coating method which can also apply to industrial scale. We have also prepared reduced graphene oxide and polyaniline single material electrode to compare their electrochemical properties with reduced graphene oxide/polyaniline composite electrode. We have analyzed and compared electrochemical properties of each electrode by using cyclic voltammetry (CV), galvanostatic charge-discharge (GCD) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) at same condition. As a result, reduced graphene oxide / polyaniline composite electrode showed higher capacitance value more than polyaniline and reduced graphene oxide electrode, respectively. Internal resistance of reduced graphene oxide/polyaniline composite electrode was 24% and 58% less than polyaniline and reduced graphene oxide electrode respectively. These results considered that reduced graphene oxide/polyaniline composite electrode has potential ability and enable to apply flexible energy storage and wearable devices.

Keywords : supercapacitor, polyaniline, reduced graphene oxide, pseudocapacitor

1. 서론

최근 급격한 환경문제의 발생에 따라 석탄 원료 절감을 위한 대책의 일환으로 친환경 에너지에 대한 연구가 주목되고 있다. 친환경 에너지에 대한 주제들 중에 특히 우리 생활에서 자주 접할 수 있는 하이브리드 자동차나 웨어러블 기기, 휴대용 전자기기 같은 매체에 대한 주목이 증가함에 따라 그러한 장치에 사용되는 에너지 저장 장치에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다[1-5].

에너지 저장 장치는 크게 연료전지, 배터리, 커패시터, 슈퍼커패시터로 구분되어 있는데, 이 중 특히 슈퍼커패시터는 다른 에너지 저장 장치들과 비교하여 매우 높은 효율을 가진 장치로서, 빠른 충전 속도와 높은 전력밀도, 높은 안정성을 가지고, 작동 중 환경을 오염시킬 수 있는 물질이 발생하지 않는 친환경적이고 반영구적인 기능을 가진 차세대 에너지 저장 매체이다[6-10].

슈퍼커패시터는 그 작동 방식에 따라 전기 이중층 커패시터(Electric Double Layer Capacitor, EDLC)와 의사 커패시터(Pseudocapacitor)로 나뉘게 된다. 전기 이중층 커패시터는 서로 마주보고 있는 집전체와 전해질 사이에 격리막을 두고 전압을 가하면 해리된 전해질 이온이 전극 표면에 흡착하여 전기가 충전되는 방식이고[11], 의사

커패시터는 한쪽의 산화전극에 음전하를 대전시키면 전해질속 양성자가 흡착하는 식의 산화환원 반응을 이용하여 전자를 저장, 방출하는 방식이다[12]. 먼저 전기 이중층 커패시터는 높은 출력밀도와 빠른 충·방전 특성, 반영구적인 장점을 가지고 있으나, 낮은 에너지밀도와 높은 자기방전이라는 단점이 있고, 의사 커패시터는 전기 이중층 커패시터에 비해 높은 저장용량을 가지고 있지만, 낮은 출력밀도를 가지는 단점이 있다[13, 14].

의사 커패시터로 사용되는 전극 물질로는 금속 산화물이나 전도성 고분자 등이 있다[15, 16]. 그 중 전도성 고분자에서 특히 폴리아닐린은 높은 안정성과 쉬운 합성 방법, 높은 전기 전도도 및 친환경성을 가지고 있어 의사 커패시터의 전극 재료로 많이 연구되고 있다[17-19].

폴리아닐린은 아닐린 단량체를 중합하여 만들 수 있는데, 일반적으로 전기화학적 합성과 화학적 합성이 있다. 전기화학적 합성은 아닐린과 전해질이 있는 상태에서 전극표면에 아닐린 단량체를 전기적으로 증착을 시키는 방식이고, 추가적인 정제 과정 없이 높은 순도를 갖는 폴리아닐린을 얻을 수 있다는 장점이 있다[20]. 화학적 합성은 아닐린을 염산이나 황산이 있는 상태에서 산화제를 첨가해서 중합하는 방식이며, 생산된 폴리아닐린의 수득율이 높다는 장점이 있다[21]. 이러한 전

도성 고분자인 폴리아닐린을 이용해 만들어진 커패시터는 앞서 설명한 장점들을 가지고 있으나 출력밀도가 낮다는 단점이 있다[22]. 이러한 단점을 보완하기 위해 탄소나노재료, 금속산화물 등에 복합시키는 연구들이 이루어지고 있다. J. Dominic과 그의 연구진은 산화리튬과 폴리아닐린을 복합하여 178.57 W/kg의 높은 출력밀도의 커패시터를 제작하였다[23].

전기 이중층 커패시터에 사용되는 주된 물질로는 일반적으로 탄소 나노재료가 이용되고 있는데, 그 중 그래핀은 탄소 원자가 육각형의 벌집모양의 평면 이차원 구조체로 이루어져 있으며, 최근 그래핀이 가지는 높은 전자 이동도와 열전도성, 넓은 비표면적이라는 물리적 특성을 이용해 비휘발성 메모리, 트랜지스터 등 차세대 전극 물질로 많이 연구되고 있다[24-26]. 그래핀은 크게 스킵치테이프법, 화학적 합성법으로 나뉘어져 있으며, 이 중 스킵치테이프법은 쉽게 그래핀을 얻을 수 있으나, 소량으로 생산되며 크기와 형태를 제어하기가 매우 어려워서 산업적으로 응용하기가 힘들다고 할 수 있다. 반면에, 강산을 이용하여 흑연을 산화 시킨 후 화학적으로 환원하여 그래핀을 제조하는 화학적 합성법은 스킵치테이프법에 비해서 강산에 의한 그래핀의 물성이 저하되는 단점이 있으나 대량 생산과 크기 및 형태의 조절이 용이하다는 점 때문에 화학적 합성법이 스킵치테이프법에 비해 더욱 많은 연구가 이루어지고 있다[27].

이러한 탄소 나노 재료인 그래핀을 이용하여 만들어진 전기이중층 커패시터는 충·방전이 빠르고, 높은 출력밀도와 반영구적이라는 특징을 가지고 있다. 그러나 전해질과의 계면에서 산화-환원 반응이 일어나지 않아 낮은 에너지밀도를 가지고 있다는 한계가 있다[13].

따라서, 본 연구에서는 환원된 그래핀 옥사이드와 폴리아닐린을 복합화하여 그래핀의 낮은 에너지 밀도와 폴리아닐린의 낮은 출력 밀도라는 각각의 단점을 극복하고자 하였으며, 환원된 그래핀 옥사이드/폴리아닐린 복합재료 기반의 슈퍼커패시터용 전극을 제조 하였다. 제조된 환원된 그래핀 옥사이드/폴리아닐린 복합재료 기반 전극은 순환전압전류법, 임피던스 분광법, 정전류 충·방전법을 통하여 전기화학적 특성을 분석하여 보았으며, 폴리아닐린, 환원된 그래핀 옥사이드 단일 재료 기반의 전극과도 그 특성을 비교·분석하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

본 실험에서 전극물질로 사용된 환원된 그래핀 옥사이드(reduced graphene oxide, rGo)는 Graphene all사에서 구매하여 별도의 전처리 과정 없이 사용하였다. 폴리아닐린(Polyaniline, PANI)의 중합에 사용된 Aniline($C_6H_5NH_2$, 99.5%) 단량체(monomer)와 산화제인 과황산암모늄(Ammoniumdisulphate, $(NH_4)_2S_2O_8$, APS, 98%)은 Sigma-Aldrich사에서 구매하였다. 폴리아닐린을 중합하는데 사용한 용매인 염산(Hydrochloric acid, HCl, 35~37%)은 삼전순약공업(주)에서 구매하여 증류수(D.I. water)로 희석시켜 사용하였다. 금이 코팅된 Polyethylene terephthalate (PET)는 Delta Technology, Inc.사에서 구매하였으며 전극의 기판으로 사용하였다. 폴리아닐린/환원된 그래핀 옥사이드 분산용액 제조를 위해 용매로 사용한 N,N-dimethylformamide (DMF)는 삼전순약공업(주)에서 구매하였으며 별도의 정제과정 없이 사용하였다.

2.2. 폴리아닐린(Polyaniline) 합성

전도성 고분자인 폴리아닐린을 합성하여 전극 물질로 사용하기 위해서 화학적 중합법을 사용하였다. 먼저, 아닐린 단량체 2 ml를 1 M 염산 50 ml에 넣고 0 °C를 유지시켜주며 교반시켜준 뒤, 산화제인 과황산암모늄 5 g을 1 M 염산 50 ml에 용해시킨 용액을 교반중인 아닐린 혼합액에 스포이드를 사용하여 천천히 첨가시켰다. 첨가가 끝난 용액은 10 시간동안 0 °C에서 냉장 보관하여 중합을 완료하였다. 중합이 완료된 폴리아닐린 용액을 여과하며 증류수로 씻어주어 남아있는 염산을 제거한 후 수득된 분말 형태의 폴리아닐린을 24 시간동안 60 °C의 오븐에서 건조하여 남아있는 용매를 제거하였다[28].

2.3. 환원된 그래핀 옥사이드, 폴리아닐린, 환원된 그래핀 옥사이드/폴리아닐린 복합재료 기반의 전극 제조

환원된 그래핀 옥사이드, 폴리아닐린 및 환원된 그래핀 옥사이드/폴리아닐린 복합재료를 각각 DMF를 용매로 사용하여 1 mg/ml의 농도로 1 시간동안 초음파 처리하여 분산용액을 제조 하였다. 각 분산용액을 금이 코팅된 PET 소재의 기판에 1cm x 1cm 면적에 air brush를 이용하여 15

cm의 이격 거리에서 10 ml/hr의 속도로 스프레이 코팅하여 전극을 제조 하였다.

2.4. 전기화학적 특성 분석

스프레이 코팅 방법을 이용하여 제조된 환원된 그래핀 옥사이드, 폴리아닐린, 환원된 그래핀옥사이드/폴리아닐린 복합재료 기반 전극의 전기화학적 특성은 순환전압전류법(cyclic voltammetry; CV), 정전류 충·방전법 (galvanostatic charge-discharge; GCD), 임피던스 분광법 (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 을 통하여 비교·분석 하였으며 원아테크사의 ZIVE SP2 work station을 이용하여 실시하였다. 모든 전기화학적 분석은 3전극법(3electrode system) 하에서 실시하였으며, 전해질로는 1 M 황산(H₂SO₄)용액을 사용하였다.

순환전압전류법은 각각 50, 100, 200 mV/s의 주사속도(scan rate)로 측정하였으며 전압범위는 0-1 V로 하였다. 정전류 충·방전법은 0-1 V의 전압범위에서 1 A/g 의 일정한 전류 밀도를사용하였고 임피던스 분광법은 0.1 Hz부터 100 kHz 의 범위 로 측정하여 Nyquist plot으로 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 순환전압전류법 분석

환원된 그래핀 옥사이드, 폴리아닐린, 환원된 그래핀 옥사이드/폴리아닐린 복합재료 기반 전극의 전기화학적 특성을 비교·분석하기 위해서 순환전압전류법을 실시하였으며 Fig. 1과 2에 나타내었다. 전해질은 1 M 황산 용액을 사용하였고, 주사속도는 50, 100, 200 mV/s 로 측정하였으며, 전압범위는 0-1 V로 하여 전기화학적 특성을 비교·분석하였다. 먼저 Fig. 1은 환원된 그래핀 옥사이드, 폴리아닐린, 환원된 그래핀 옥사이드/폴리아닐린 복합재료 기반 전극의 순환전압전류 곡선으로, 세 가지 전극 모두 100 mV/s의 동일한 주사속도에서 전기화학적 특성을 비교·분석 하였다. 환원된 그래핀 옥사이드 전극의 순환전압전류 곡선과는 다르게 폴리아닐린 전극과 환원된 그래핀 옥사이드/폴리아닐린 복합재료 기반 전극의 순환전압전류 곡선에서는 산화·환원 피크가 관찰 되었으며, 이러한 결과로 미루어보아 전도성 고분자인 폴리아닐린은 전해질과의 계면 사이에서 산화·환원 반응이 일어

났다는 것을 예상할 수 있었다[29]. 세 가지 전극의 순환전압전류곡선 면적(current)은 환원된 그래핀 옥사이드, 폴리아닐린, 환원된 그래핀 옥사이드/폴리아닐린 복합재료 기반 전극 순으로 증가하는 것을 확인하였으며, 곡선의 면적(current)이 증가함에 따라 전기용량 값의 증가도 예상할 수 있다 [30].

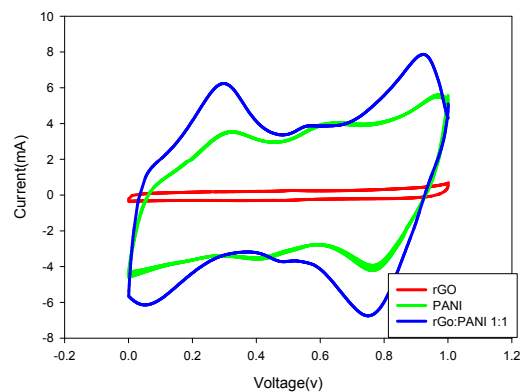


Fig. 1. cyclic voltammetry curves of reduced graphene oxide, polyanilin and reduced graphene oxide / polyaniline composite electrode.

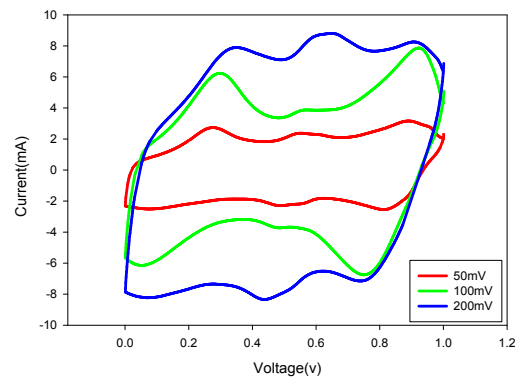


Fig. 2. cyclic voltammetry curves of reduced graphene oxide / polyaniline composite at 50mv, 100mv, 200mv scan rate.

주사속도에 따른 환원된 그래핀 옥사이드/폴리아닐린 복합재료 기반 전극의 전기화학적 특성 변화를 순환전압전류법으로 관찰하여 보았으며 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 보는바와 같이 주사속도를 높일수록 곡선의 면적이 증가하는 현상

을 확인 할 수 있었으며, 이는 주사속도가 증가 하면 전극표면에 전하가 확산될 수 있는 시간이 짧아짐으로서 확산면적이 감소하여 단위면적대비 전하의 농도가 증가하게 되어 결과적으로 순환전 압전류 곡선의 면적이 증가하게 된다[31].

3.2. 정전류 충·방전법 분석

환원된 그래핀 옥사이드, 폴리아닐린, 환원된 그래핀 옥사이드/폴리아닐린 복합재료 기반 전극의 전기화학적 특성을 0-1 V의 전압범위와 1 A/g의 전류밀도 하에서 정전류 충·방전법을 통하여 비교·분석 하였으며 Fig. 3에 나타내었다. 그림에서 보논바와 같이 환원된 그래핀 옥사이드/폴리아닐린 복합재료 기반 전극의 충·방전 시간이 다른 두 가지의 전극에 비해서 증가한 것을 확인 할 수 있었으며, 이는 전극에 분산된 폴리아닐린이 전극과 전해질의 접촉 면적을 더 넓혀 주고 이온 전도도를 증가시키며, 동시에 환원된 그래핀 옥사이드의 전기화학적 비표면적을 증가 시켜 충·방전 과정에서 전자 이동에 더 유리한 경로를 제공하여 복합재료 기반 전극의 전기 용량값을 향상시킨 것으로 사료된다[29]. 따라서, 환원된 그래핀 옥사이드/폴리아닐린 복합재료 기반 전극의 전기용량 값이 다른 두 가지 전극에 비해서 높아진 것을 간접적으로 확인 할 수 있었다(Fig 4 참조). 세 가지 전극의 충·방전 그래프에서 방전시 공통적으로 전압이 일시적으로 급격하게 내려가는 iR drop (voltage drop)을 관찰할 수 있었으며, 이는 전극과 전해질 계면 사이의 높은 내부저항에 의해 발생한 것으로 사료된다 [32].

Fig. 3에서의 결과 값을 다음과 같은 식을 이용하여 세 가지 전극의 전기 용량 값을 측정하였으며 Fig. 4에 나타내었다.

$$C = I \times \Delta t / \Delta V \times m$$

여기에서 C는 전기 용량 값, I는 방전 전류를 나타내며, Δt 는 방전 시간을, ΔV 는 방전 시간 동안의 전압 변화를, m은 전극 물질의 무게를 나타낸다. 이때 ΔV 는 iR drop 수치를 제외하여 계산하였다[33].

전기 용량 값은 환원된 그래핀 옥사이드, 폴리아닐린, 환원된 그래핀 옥사이드/폴리아닐린 복합재료 기반 전극의 순서로 각각 47 F/g, 120 F/g,

165 F/g으로 확인 할 수 있었으며, 환원된 그래핀 옥사이드/폴리아닐린 복합재료 기반 전극의 전기 용량값이 가장 높은 수치를 나타내었다. 이러한 결과로 미루어보아 폴리아닐린이 전해질과의 계면에서 산화-환원 반응을 하여 의사 전기용량을 발생시키고 이로 인하여 전기화학적 특성을 향상시킬 수 있었다고 사료된다[34]. 또한, 폴리아닐린 분자가 환원된 그래핀 옥사이드층의 응집을 방지하여 전기화학적 비표면적과 산화-환원 반응에 의한 전기화학적 특성을 증가시키어 결과적으로 향상된 환원된 그래핀 옥사이드/폴리아닐린 기반 전극의 전기용량 값을 확인할 수 있었다고 판단된다[29].

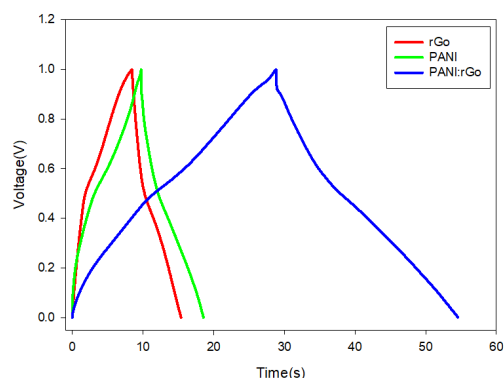


Fig. 3. galvano charge-discharge curves of reduced graphene oxide, polyaniline, reduced graphene oxide / polyaniline composite at 1A/g.

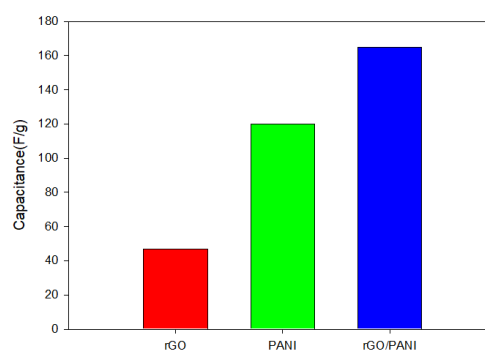


Fig. 4. Specific capacitance of reduced graphene oxide, polyaniline, reduced graphene oxide / polyaniline composite.

3.3. 임피던스 분광법 분석

임피던스 분광법을 이용하여 0.1 Hz부터 100 kHz 의 범위로 환원된 그래핀 옥사이드, 폴리아닐린, 복합재료 기반 전극들과 전해질 계면 사이의 전기화학적 특성을 비교·분석하여 보았으며 Nyquist plot 으로 Fig 5 에 나타내었다. 세 가지 종류 전극의 내부 저항값은 환원된 그래핀 옥사이드, 폴리아닐린 그리고 환원된 그래핀 옥사이드/폴리아닐린 복합재료 기반 전극 순으로 각각 13.5Ω , 7.4Ω , 5.6Ω 으로 저항 값이 감소하는 현상을 확인 할 수 있었으며, 이러한 결과는, 폴리아닐린이 전해질과의 계면에서 이온 전도 및 확산을 용이하게 하며, 환원된 그래핀 옥사이드가 전자 이동에 더 유리한 경로를 제공하여 전해질 계면 사이에서 이온 전도도를 증가시켜 계면 저항을 낮춘 것으로 사료되며, 순환전압전류법을 통하여 관찰된 세 가지 전극의 전기 화학적 특성도 부합되는 결과를 보였다[29].

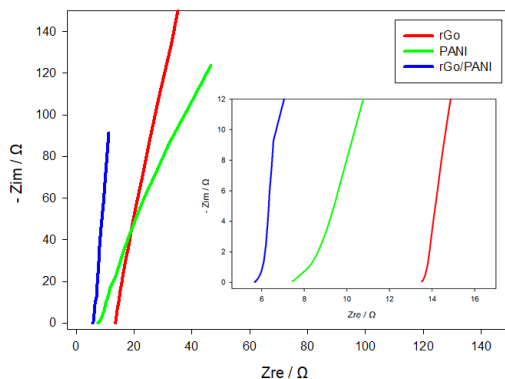


Fig. 5. Nyquist plot of reduced graphene oxide, polyaniline, reduced graphene oxide / polyaniline composite.

4. 결론

본 연구는 환원된 그래핀 옥사이드와 폴리아닐린의 단점을 보완하고 장점을 극대화하기 위하여 환원된 그래핀 옥사이드/폴리아닐린 복합재료를 기반으로 전기 화학적 특성이 향상된 슈퍼커패시터용 전극을 개발하는 것에 목적을 두고 진행하였다. 제작된 복합재료 기반의 전극은 순환전압전류법, 정전류충·방전법, 임피던스 분광법을 이용하여 전기화학적 특성을 분석하였다.

먼저 순환전압전류법을 이용하여 환원된 그래핀 옥사이드와 폴리아닐린 단일 전극보다 환원된 그래핀 옥사이드/폴리아닐린 복합재료 기반 전극이 더욱 높은 전류 값을 나타내었으며, 이는 폴리아닐린의 산화-환원 반응과 환원된 그래핀 옥사이드 층의 반복적층을 방지함에 따른 전기화학적 비표면적의 증가로 인한 결과라고 사료된다. 정전류충·방전법 결과로, 환원된 그래핀 옥사이드, 폴리아닐린, 환원된 그래핀 옥사이드/폴리아닐린 복합재료 기반 전극 순으로 충·방전 시간이 증가함을 확인 할 수 있었다. 환원된 그래핀 옥사이드 단일 전극의 전기 용량 값은 47 F/g, 폴리아닐린 단일 전극의 전기 용량 값은 120 F/g로 확인 할 수 있었으며, 환원된 그래핀 옥사이드/폴리아닐린 복합재료 기반 전극의 전기용량 값은 165 F/g로서 폴리아닐린 단일 전극 대비 약 37%의 전기 용량 값이 증가하는 결과를 나타내었다. 임피던스 분광법에서 환원된 그래핀 옥사이드/폴리아닐린 복합재료 기반의 전극이 환원된 그래핀 옥사이드 단일 전극에 비해서 약 58%, 폴리아닐린 단일전극에 비해서 계면저항이 약 24% 감소하는 결과를 확인 할 수 있었다. 이는 환원된 그래핀 옥사이드가 폴리아닐린과 복합화되어 전해질 계면 사이에서 이온 전도도를 증가시킴으로 인하여 계면 저항을 낮춘 것으로 사료된다.

본 연구결과는 환원된 그래핀 옥사이드와 폴리아닐린을 복합화하여 서로의 단점을 보완하고 전기화학적 특성을 증가시키는 결과를 나타내었다. 이를 토대로 환원된 그래핀 옥사이드/폴리아닐린 복합재료 기반 전극이 환원된 그래핀 옥사이드, 폴리아닐린 단일 전극에 비하여 전기화학적으로 우수한 슈퍼커패시터의 전극재료로 활용될 수 있을 것이라 판단되며, 이를 응용하여 웨어러블 기기, 플렉시블 디스플레이 등 다양한 전자 기기에 적용할 수 있을 것으로 기대된다.

References

1. K. Z. Htut, M. Kim, E. Lee, S. H. Baek, S. E. Shim, "Biodegradable polymer-modified graphene/polyaniline electrodes for supercapacitors", *Synthetic Metals*, Vol. **227**, pp. 61-70(2017).
2. J. Chen, K. Fang, Q. Chen, J. Xu, C-P. Wong, "Integrated paper electrodes derived

- from cotton stalks for high-performance flexible supercapacitors”, *Nano Energy*, **Vol. 53**, pp. 337-344(2018).
3. X. Liu, M. N. Marlow, S. J. Cooper, B. Song, X. Chen, N.P. Brandon, B. Wu, “Flexible all-fiber electrospun supercapacitor”, *Journal of Power Sources*, **Vol. 384**, pp. 264-269(2018).
 4. P. Sivakumar, M. Jana, M. Kota, M. G. Jung, A. Gedanken, H. S. Park, “Controllable synthesis of nanohorn-like architected cobalt oxide for hybrid supercapacitor application”, *Journal of Power Sources*, **Vol. 402**, pp. 147-156(2018).
 5. G. A. Snook, P. Kao, A. S. Best, “Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes”, *Journal of Power Sources*, **Vol. 196**, pp. 1-12(2011).
 6. A. Balducci, R. Dugas, P.L. Taberna, P. Simon, D. Plee, M. Mastragostino, S. Passerini, “High temperature carbon-carbon supercapacitor using ionic liquid as electrolyte”, *Journal of Power Sources* **Vol. 165**, pp. 922-927(2007).
 7. J. Zhao, Q. Li, L. Han, R. Liu, “Spherical Mesocrystals from Self-assembly of Folic Acid and Nickel(II) Ion for High-performance Supercapacitors”, *Journal of Colloid and Interface Science*, **Vol. 538**, pp. 142-148(2018).
 8. F. Zheng, Y. Li, X. Wang, “Study on effects of applied current and voltage on the ageing of supercapacitors”, *Electrochimica Acta*, **Vol. 276**, pp. 343-351(2018).
 9. A. Tahri, H. El Fadil, F.Z. Belhaj, K. Gaouzi, A. Rachid, F. Giri, F.Z. Chaoui, “Management of fuel cell power and supercapacitor state-of-charge forelectric vehicles”, *Electric Power Systems Research*, **Vol. 160** pp. 89-98(2018).
 10. S. Korkmaz, F. Meydaneri Tezel, İ.A. Kariper, “Synthesis and Characterization of GO/V₂O₅ Thin Film Supercapacitor”, *Synthetic Metals*, **Vol. 242**, pp. 37-48(2018).
 11. G. Xiong, C. Meng, R. G. Reifenger, P. P. Irazoqui and T. S. Fisher, “A review of graphene based electrochemical microsupercapacitor”, *Electroanalysis*, **Vol. 26**, pp. 30-51(2014)
 12. D. W. Wang, F. Li, M. Liu, G. Q. Lu and H. M. Cheng, “3D aperiodic hierarchical porous graphitic carbon material for high-rate electrochemical capacitive energy storage”, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **Vol. 47**, pp. 373-376(2008)
 13. C. Peng, S. Zhang, D. Jewell and G. Z. Chen, “Carbon nanotube and conducting polymer composites for supercapacitors”, *Prog. Nat. Sci*, **Vol. 18**, pp. 777-788(2008).
 14. M. Kim, Y. Kim, K. M. Lee, S. Y. Jeong, E. Lee, S. H. Baeck, S. E. Shim, “Electrochemical improvement due to alignment of carbon nanofibers fabricated by electrospinning as an electrode for supercapacitor”, *Carbon*, **Vol. 99**, pp. 607-618(2016).
 15. X. Jin, H. Wang, Y. Liu, H. Wang, W. Wang, T. Lin, “Hydrogen-bonding power interfacial load transfer of carbon fabric/polypyrrole composite pseudosupercapacitor electrode with improved electrochemical stability”, *Applied Surface Science*, **Vol. 470**, pp. 783-791(2018).
 16. Y. Zhou, X. Zou, Z. Zhao, B. Xiang, Y. Zhang, “CoO/rGO composite prepared by a facile direct-flame approach for highpower supercapacitors”, *Ceramics International*, **Vol. 44**, pp. 16900-16907(2018).
 17. S. Chen, X. Zhang, B. Liu, H. Shi, F. Chen, C. Hu, J. Chen, “Characterisations of carbon-fenced conductive silver nanowires-supported hierarchical polyaniline nanowires”, *Electrochimica Acta*, **Vol. 292**, pp. 435-445(2018)
 18. A. Torvi, S. Naik, M. Kariduraganavar, “Development of supercapacitor systems based on binary and ternary

- nanocomposites using chitosan, graphene and polyaniline”, *Chemical Data Collections*, **Vol. 18**, pp. 459-471(2018).
19. R. da S. Oliveira, M. A. Bizeto, F. F. Camilo, “Production of self-supported conductive films based on cellulose, polyaniline and silver nanoparticles”, *Carbohydrate Polymers*, **Vol. 199**, pp. 84-91(2018).
 20. M. A. Bavio, G., G. G. Acosta, T. Kessler, “Synthesis and characterization of polyaniline and polyaniline-carbon nanotubes nanostructures for electrochemical supercapacitors”, *Journal of Power Sources*, **Vol. 245**, pp. 475-481(2014).
 21. Zh. A. Boeva and V. G. Sergeev, “Polyaniline: Synthesis, Properties, and Application”, *Polymer Science Series C*, **Vol. 56**, pp. 144-153(2014).
 22. A. Eftekhari, Lei Li, Yang Yang, “Polyaniline supercapacitors”, *Journal of Power Sources*, **Vol. 347**, pp. 86-107(2017).
 23. J. Dominic, T. David, A. Vanaja, G. Muralidharan, N. Maheswari, K.K. Satheesh Kumara, “Supercapacitor performance study of lithium chloride doped polyaniline”, *Applied Surface Science*, **Vol. 460**, pp. 40-47(2018).
 24. J. Park, Y. S. Cho, S. J. Sung, M. Byeon, S. J. Yang, “Characteristics tuning of graphene-oxide-based-graphene to various end-uses”, *Energy Storage Materials*, **Vol. 14**, pp. 8-21(2018).
 25. A. Hosseinzadeh, S. Bidmeshkipour, Y. Abdi, E. Arzi, S. Mohajerzadeh, “Graphene based strain”, *Applied Surface Science*, **Vol. 448**, pp. 71-77(2018).
 26. T. S. Tran, N. K. Dutta, N. R. Choudhury, “Graphene inks for printed flexible electronics: Graphene dispersions, ink formulations, printing techniques and applications”, *Advances in Colloid and Interface Science*, **Vol. 261**, pp. 41-61(2018).
 27. D. G. Papageorgiou, I. A. Kinloch, R. J. Young, “Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites”, *Progress in Materials*, **Vol. 90**, pp. 75-127(2017).
 28. B Kavitha, K Siva Kumar & N Narsimlu, “Synthesis and characterization of polyaniline nano-fibers”, *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, **Vol. 51**, pp. 207-209(2013).
 29. N. Chen, Y. Ren, P. Kong, L. Tan, H. Feng, Y. Luo, “In situ one-pot preparation of reduced graphene oxide/polyaniline composite for high-performance electrochemical capacitors”, *Applied Surface Science*, **Vol. 392**, pp. 71-79(2017).
 30. Y. Uchida, E. Kätelhön, R. G. Compton, “Cyclic voltammetry with non-triangular waveforms: Electrochemically reversible systems”, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **Vol. 801**, pp. 381-387(2017).
 31. V Climent and JM Feliu, “Cyclic Voltammetry”, *Elsevier Inc, Spain*, **Vol. 10**, pp. 1-28(2015).
 32. H. Mi, X. Zhang, S. Yang, X. Ye, J. Luo, “Polyaniline nanofibers as the electrode material for supercapacitors”, *Materials Chemistry and Physics*, **Vol. 112**, pp. 127-131(2008).
 33. S-J Bao, C. MingLi, C.-X. Guo, Y. Qiao, “Biomolecule-assisted synthesis of cobalt sulfide nanowires for application in supercapacitors”, *Journal of Power Sources*, **Vol. 180**, pp. 676-681(2008).
 34. W. Wu, Y. Li, L. Yang, Y. Ma, D. Pan, Y. Li, “A Facile One-pot Preparation of Dialdehyde Starch Reduced Graphene Oxide/Polyaniline Composite for Supercapacitors”, *Electrochimica acta*, **Vol. 139**, pp. 117-126(2014).