

PANi/GO композит нэгдлийн цахилгаан химийн шинж чанарын судалгаа

Б. Бумаа*, Б. Болормаа, Э. Уянга, Г. Сэвжидсүрэн, П. Алтанцог
ШУА, Физик, технологийн түүрээлэн, Материал судлалын салбар

Энэхүү ажилд үе хоорондын полимержих аргаар полианилиныг графены оксид (PANi/GO) -оор жингийн 1–10% байхаар хольцлон композит нэгдлийг гарган авч, улмаар композит нэгдлийн цахилгаан химийн шинж чанарыг циклик вольтамперметр (cyclic voltammetry-CV), цахилгаан химийн импеданс спектроскопи (electrochemical impedance spectroscopy-EIS), цэнэглэгдэх/цэнэг алдах (charge/discharge-CD) аргуудаар судалсан үр дүнгүүдийг харуулав. Судалгааны дүнгээс харахад графены оксидоор хольцолсон композит PANi/GO нэгдлийн цахилгаан химийн үзүүлэлтүүд хольцлоогүй полианилинтай харьцуулахад эрс сайжирсан байна. Графены оксидыг жингийн 10% -аар хольцолсон композит нэгдлийн исэлдэн ангижрах урвалын идэвх сайн, эсэргүүцэл багатай, хувийн цахилгаан багтаамж өндөр (355 Ф/г) байв. Мөн дээжүүдийн гадаргуугийн морфологи, химийн найрлагыг энергийн тархалтын спектрометр бүхий сканин электрон микроскопи (SEM-EDS) ашиглан тодорхойлсон үр дүнг үзүүлэв.

Түлхүүр үгс: полианилин(PANi); графены оксид(GO); цахилгаан химийн шинж чанар;

I. ОРШИЛ

Дамжуулагч полимер болох полианилин (PANi) нь өнөө үед эрчимтэй судлагдаж байгаа цэнэг хадгалах, хувиргах конденсаторууд, супер конденсаторууд, мэдрэгч сенсорууд, дахин цэнэглэгддэг батарей болон түлшний элементийн электродын материалуудын нэг юм [1–3]. Дамжуулагч полимерүүдэд суурилсан төхөөрөмжүүд нь цахилгаан цэнэгийн хос үе дээр суурилсан конденсаторуудтай харьцуулахад хувийн цахилгаан багтаамж өндөр, органик биш электрод бүхий батарейтай харьцуулахад дамжууллын бүсийн өргөн бага, химийн кинетик ихтэй тул энергийн сайн хадгалагч, хуримтлуулагч болдог [4]. Ийм полимерүүдийн хувьд органик гинжин хэлхээ нь дотооддоо болон гадагшаа электрон дамжуулалттай байдаг. Эдгээр дамжуулагч полимеруудыг нүүрс-төрөгчит материалуудаар хольцлон хөөсөн хөнгөн, сүвэрхэг бүтэц бүхий композит нэгдлүүдийг гарган авдаг бөгөөд эдгээрийг супер конденсаторуудад ашиглахад илүү тохиромжтой. Полианилин нь исэлдэн ангижрах урвалын үед завсрын олон төлөвүүдийг үзүүлдэг. Полианалины хагас-исэлдэх урвалын дүнд эмеральдины суурь (EB), бүрэн-исэлдэлтийн дүнд пернигранилин (PE) үүсдэг бол бүрэн-ангижрах урвалаар лейкоэмеральдин (LE) үүсэх ба эдгээр нь электрон болон протоныг нэгдүүлэх, алдах замаар өөр өөр шинж чанарыг үзүүлнэ. Жишээ нь: PANi-EB нь протоныг нэгдүүлэн маш тогтвортой, сайн дамжуулагч болдог бол PANi-LE, PANi-PE нь тусгаарлагчид болно. Завсрын төлөвүүдийн электрон, протоныг алдах, нэгдүүлэх механизм нь PANi –г электрод болгон ашиглах үндэс болдог бөгөөд эдгээр төлөвүүдээс полианалины эмеральдины суурь (PANi-EB)

үүсэхэд илүү сайн электрод гаргаж авна [5].

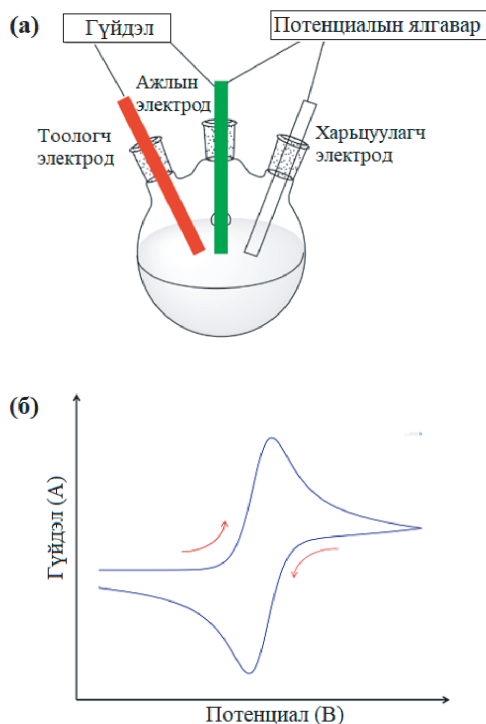
Полианилины исэлдэн ангижрах урвалын завсрын төлөвүүдээс шалтгаалан цахилгаан химийн урвалын үеийн багтаамж өөрчлөгдөх, цикл процессын үед тогтвортой бус болох [6], цахилгаан дамжуулал [7, 8] болон хувийн гадаргуугийн талбай [9, 10] харьцангуй бага байх зэрэг дутагдалтай талуудтай. Эдгээр шинж чанарыг сайжруулан шаардлага хангасан электродын материалыг гарган авах зорилгоор полианалиныг нано хэмжээс бүхий нүүрс-төрөгчит материалуудаар хольцлон [11–16], цахилгаан химийн үзүүлэлтийг нь ихэсгэх ажлууд олон хийгдэж байна.

Бид полианалин болон графены оксидын жингийн харьцааг PANi:GO = 100:1; 100:3; 100:6; 100:10 байхаар хольцолон судаллаа. Графены оксид нь графентай харьцуулахад олон тооны функциональ бүлгүүд (карбоксил /-COOH/, гидроксил /OH/, карбонил /-C=O/ бүлэг гэх мэт) –тэй байдаг бөгөөд эдгээр нь түүнийг илүү сүвэрхэг, шингээгч шинж чанартай болгодог. Түүнчлэн графены оксид нь уусмалд маш сайн дисперслэгдэж, уусах чанар сайтай [17, 18] нэгдэл юм. Полианалиныг графены оксидоор хольцлоход тэдгээрийн молекулуудын хооронд цахилгаан таталцлын хүч үйлчилдэг. Энд химийн $\pi - \pi$ давхар холбоо, устөрөгчийн холбоогоор холбогдож сийрэг бүтэц бүхий, тогтвортой композит нэгдэл үүснэ. Түүнчлэн полианалины бөөмнөрөл багасдаг тул каталитик шинж чанар сайжирдаг гэж үздэг [19].

Полианалиныг графены оксидоор хольцлон гарган авсан PANi/GO композит нэгдлийн цахилгаан химийн шинж чанарыг тодорхойлохдоо Epsilon Eclipse болон Powerstat 20 маркын цикл вольтамперметр (CV) багажуудыг ашиглалаа. Зураг 1 –т эргэх процессын гүйдэл-хүчдэлийн хамаарлыг хэмжсэн 3 электрод бүхий цахилгаан химийн системийн ерөнхий схемийг үзүүлэв. Бидний ашигласан 3 электрод бүхий цахилгаан химийн систем нь I зэргийн цахилгаан химийн систем юм. Энэ хэмжилтээр электродын потенциалыг тооцо-

*E-mail: bumaab@mas.ac.mn

хоос гадна электродын цахилгаан химийн идэвхит гадаргуугийн талбайг тодорхойлдог. Энд ажлын, харьцуулах буюу стандарт, тоологч электродууд байдаг. Харьцуулах болон ажлын электродын хоорондох потенциалын ялгавараар электродын потенциалыг тохируулж, тоологч болон ажлын электродын хоорондох гүйдлийг хэмжих замаар гүйдэл-хүчдэлийн хамаарлын CV - муруйг байгуулна.



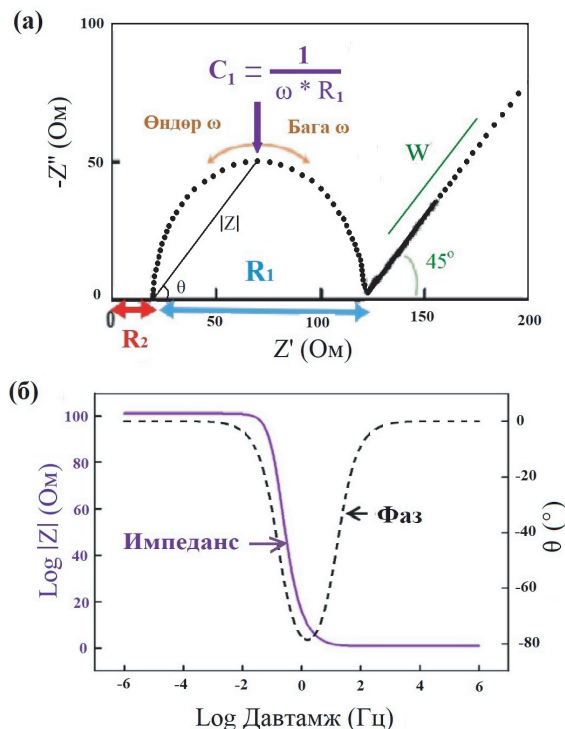
Зураг 1: (а) Цахилгаан химийн 3 электродтой хэлхээ, (б) электродын потенциалын CV муруй

Цахилгаан химийн импеданс (EIS) спектроскопи нь цахилгаан химийн үүр эсвэл хэлхээгээр гүйх хувьсах гүйдлийн давтамжаас хамаарсан системийн эсэргүүцлийг хэмждэг арга юм. Өөрөөр хэлбэл хувьсах гүйдлийн давтамжаас хамаарах эсэргүүцлийг импеданс буюу хуурмаг эсэргүүцэл (Z'') гэж ойлгодог (зураг.2). Цахилгаан химийн системийн нийт эсэргүүцэл нь хуурмаг болон бодит эсэргүүцлийн (Z') нийлбэр бөгөөд комплекс эсэргүүцлийн утгаар илэрхийлэгддэг.

$$Z(\omega) = Z' + Z'' \quad (1)$$

$$Z' = |Z| \cos \theta, \quad Z'' = |Z| \sin \theta \quad (2)$$

Энд $|Z|$ – хуурмаг эсэргүүцлийн абсолют утга, θ – фазын өнцөг.



Зураг 2: Импеданс спектроскопийн хэмжилтийн (а) Найквистийн болон (б) Бодийн хавтгай

Импеданс спектроскопийн хэмжилтийн утгуудаар Найквистийн (комплекс) болон Бодийн (вектор) хавтгайг байгуулдаг (Зураг 2а, б). Мэдэрэгч сенсорууд, шүүлтүүр, транзистор гэх мэт электроникийн эд ангиудад фазын өөрчлөлтийг ажиглах замаар системийн тогтвортой байдлыг хянах, тогтооход Бодийн муруйг ашигладаг. Манай системийн хувьд идеал конденсатор биш учир эквивалент хэлхээ байгуулж, Найквистийн муруйг хэмждэг. Энэ хэлхээнд электролитийн эсэргүүцэл (R_2), цэнэг зөөлтийн эсэргүүцэл (R_1), багтаамж (C_1) болон нэмэлтээр системд явагдах диффузийн процессыг тооцсон Варбургийн эсэргүүцэл (W) –ийг авч үзнэ.

Цэнэг зөөлтийн эсэргүүцэл (R_1) нь цахилгаан химийн урвалын кинетикийг илэрхийлэх бөгөөд энэ нь электродын гадаргуу, фазын шилжилт, хориотой бүсийн өргөн, партиклын хэмжээ зэргээс хамаардаг [20]. Электрод болон электролитийн шүргэлцэх гадаргуу дээр цахилгаан цэнэгийн хос үе үүсэх ба багтаамжийн хэмжээ (C_1) нь электродын гадаргуу, багтаамжийн алдагдал, нэгэн жигд бус түгэлт зэрэг хүчин зүйлүүдээс хамаардаг. Варбургийн эсэргүүцэл (W) нь нам давтамжийн мужид 45° чиглэлд (идеал конденсаторын хувьд 90° чиглэлд) хэмжилтийн муруйгаар илэрхийлэгддэг. Энэ эсэргүүцэл нь давтамжтай урвуу ($1/\sqrt{\omega}$) хамааралтай учир давтамжийн их мужид маш бага хэмжигдэхүүн буюу кинетик процесст тооцох шаардлагагүй

байдаг. Зураг 2а –д үзүүлсэн хагас дугуйн нум (электрод электролитийн гадаргуу дээр явагдах кинетик процесс)-ны диаметр (Z'' хамгийн бага байх утга) нь эсэргүүцлийн хэмжээг илэрхийлдэг бол өнцөг давтамж (ω) нь багтаамжийг тооцоолоход ашиглагддаг.

Цэнэглэгдэх болон цэнэг алдалт (CD – charge/discharge) –ыг тооцохдоо цикл процессын үед батарей, конденсатор болон түлшний элементийн электродын тогтвортой байдлыг тэдгээрийн багтаамжаар авч үзнэ [21]. Электродын хувийн цахилгаан багтаамж (C_s) –ийг дараах томъёогоор тодорхойлдог.

$$C_s = \frac{I \cdot \Delta t}{\Delta V \cdot m} \quad (3)$$

Энд: C_s – хувийн цахилгаан химийн багтаамж, I – цэнэг алдах үеийн гүйдэл, ΔV – цэнэг алдах үеийн потенциалын ялгавар, Δt – цэнэг алдалтын хугацаа, m – электродын идэвхтэй масс.

II. ТҮРШИЛТЫН ХЭСЭГ

Туршилтанд ашигласан химийн бодис, урвалжууд: Анилин $C_6H_5NH_2$, (Sigma-Aldrich, 99.9%), Аммонийн пероксидисульфат APS, $(NH_4)_2S_2O_8$, (Sigma-Aldrich, >98%), Графит (Wako, >98%), Калийн перманганат $KMnO_4$, (99%), Цагаан алтны хлоридын давс $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$, (>99%), Хүхрийн хүчил H_2SO_4 , (98%), Фосфорын хүчил H_3PO_4 ($\geq 85\%$), Хлорформ $CHCl_3$ ($\geq 99\%$), Давсны хүчил HCl , (99%), Этиленгликоль $C_2H_6O_2$, (99%), Устөрөгчийн хэт исэл (H_2O_2 , 30%), Идэмхий натри ($NaOH$, 99%), Нафион уусмал (Sigma-Aldrich), Ионгүйжүүлсэн ус.

Графен оксид (GO)-ыг гарган авах, графен оксидоор хольцолсон полианилины (PANi/GO) химийн синтез: Графен оксидыг Хаммерын аргаар, графены оксидоор хольцолсон полианилины (Pan/GO) композит нэгдлийг үе хооронд полимержих аргаар тус тус гарган авсан бөгөөд сонгон авсан дээрх аргуудын синтезийн нөхцөл, горим, үр дүнг өмнөх ажил [13] –д хэвлүүлсэн болно. Бусад судлаачдын ажлуудад [22, 23] графены оксидын хольцын концентраци жингийн 10-50% байхад дулааны тогтвортой байдал ихэсч, цахилгаан дамжуулал нь буурсан байна. Харин [21, 24, 25] ажилд 10% -иас бага хувиар хольцлоход цахилгаан дамжуулал, багтаамж зэрэг зарим үзүүлэлтүүд сайжирсан үр дүнгүүдийг тусгажээ.

Эдгээр судалгааны үр дүнгүүдийг тооцон, хольцлох графены оксидыг жингийн 1%, 3%, 6%, 10% байхаар сонгосон. Гарган авсан дээжүүдийг хольцолсон жингийн харьцаагаар Pan/GO1 (Pan:GO=100:1), Pan/GO3

(Pan:GO=100:3), Pan/GO6 (Pan:GO=100:6), Pan/GO10 (Pan:GO=100:10) гэж ялган тэмдэглэсэн.

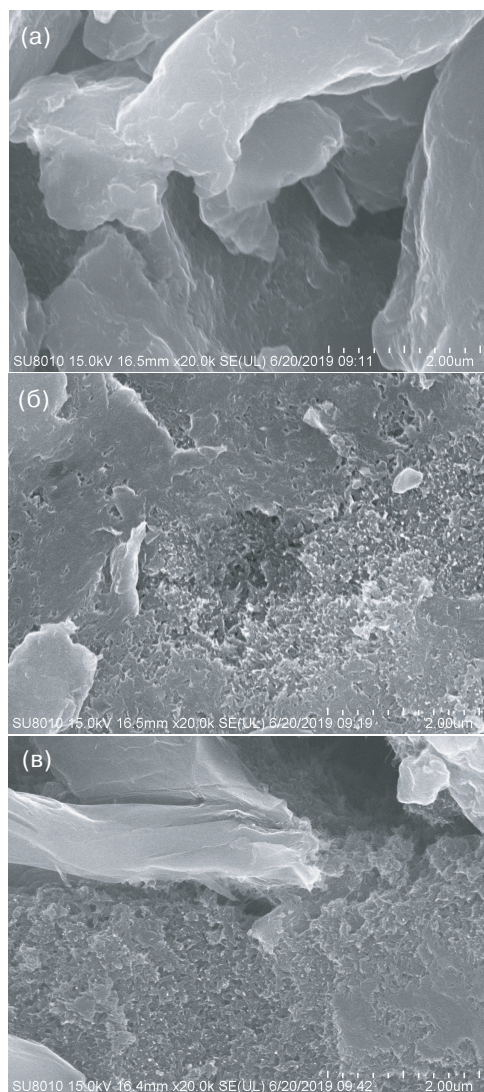
Дээжүүдийн гадаргуугийн морфологийг Hitachi SU8010 сканинг электрон микроскоп (SEM) – оор, электродын гүйдэл, хүчдэлийн хамаарал, цэнэглэгдэх/цэнэг алдах, цахилгаан химийн импеданс (electrochemical impedance spectroscopy – EIS) зэрэг цахилгаан химийн үзүүлэлтүүдийг Epsilon Eclipse болон Powerstat 20 потенциометрээр хэмжив. Электродын цахилгаан химийн хэмжилтэнд ашиглах 5 мг зуурмагийг бэлтгэхдээ 5μл нафион уусмалыг (5wt%) 1мл этанолд хийж 20 минут хэт авиагаар үйлчилнэ. Зуурмагыг электродын гадаргуу дээр нимгэн үе болгон суулгаж, электролитээр 1M концентрацитай хүхрийн хүчлийн (H_2SO_4) уусмал, харьцуулагч электродоор Ag/AgCl, ажлын электродоор 3мм диаметртэй нүүрстөрөгчийн (glassy carbon) электрод дээжүүдийн электродын потенциалыг тодорхойллоо.

III. ҮР ДҮН БА ХЭЛЭЛЦҮҮЛЭГ

Зураг 3а-д үзүүлсэн хольцлоогүй PANi дээжийн гадаргуугийн морфологийн SEM –ийн зургаас харахад анилины полимержих процессын дүнд полианилин үүсэхдээ бүхэллэг, цул морфологийг үзүүлж байна. Харин зураг 3б,в-д үзүүлсэн графен оксидоор хольцолсон PANi/GO композит нэгдлийн хувьд анилины полимержих процессын явцад графены оксидын хуудсан үе давхрагуудын хооронд полианилин (PANi) үүссэнээр бүхэллэг биш илүү сэвсгэр, сүвэрхэг морфолог үзүүлсэн байна.

PANi/GO композит нэгдлийн элементийн анализын дүнг дээж тус бүрээр хүснэгт I – т үзүүлэв. Энд графены оксидын хольцын хэмжээ ихсэхэд полианилины найрлага дахь усны молекулууд эсвэл PANi гинжин хэлхээний бүрэн бүс исэлдэлттэй холбоотойгоор үүссэн хүчилтөрөгч [26] –ийн агуулга нэмэгдэх замаар нийт хүчилтөрөгчийн агуулга өсөж, харин нийт композит масс т тооногдох азотын хэмжээ буурч байна.

Гарган авсан композит нэгдлийн гүйдэл хүчдэлийн хамаарлын CV-грамыг зураг 4 –д үзүүлээ. CV муруйг буулгахын тулд -0.2-аас 1В потенциалын мужид 100мВ/сек алхмын хурдтайгаар хэмжилтийг гүйцэтгэв. Графены оксид нь дангаараа исэлдэн ангижрах урвалын идэвх муу байдаг. CV анализаас PANi/GO1; PANi/GO3; PANi/GO6; PANi/GO10 дээжүүдийн исэлдэх процессын үеийн хүчдэл тогтмол буюу 0.6В байхад дээж тус бүр харгалзан $I_{max} = 0.04mA, 0.05mA, 1.18mA, 4.94mA$

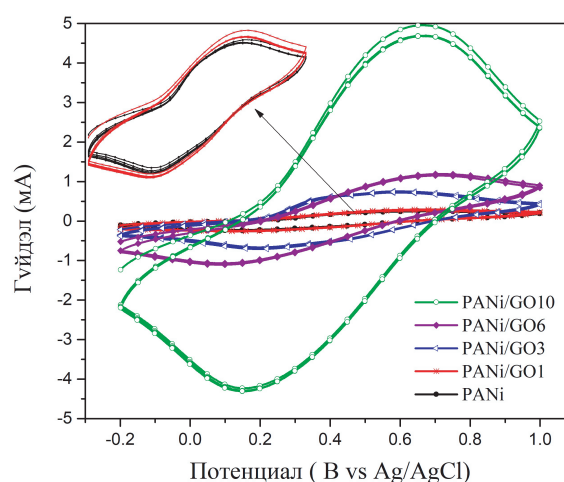


Зураг 3: (а) Хольцлоогүй PANi болон (б) PANi:GO=100:1 (в) PANi:GO=100:10 жингийн харьцаагаар хольцолсон композит нэгдлүүдийн SEM-ийн зураг

гүйдлийн утгатай, ангижрах потенциал 0.1В байхад $I_{\max} = -0.05\text{mA}$, -0.04mA , -1.07mA , -4.25mA утгатай байна. Эндээс харахад графены оксидын концентраци жингийн 10% -тай байхад исэлдэн ангижрах урвалын идэвх хамгийн өндөр буюу редокс пик 50 дахин өссөн байна. Энэ нь полианилин болон графены оксидын молекулуудын хооронд цахилгаан таталцлын хүч үйлчилж, $\pi - \pi$ давхар холбоо, устөрөгчийн холбоо үүссэн ба илүү сүвэрхэг бүтэц бүхий композит нэгдэл үүсжээ. Композит нэгдэл үүсэхэд полианалины бөөмнөрөл (агломераци) багасч, каталитик шинж чанар сайжирсан байна. Эндээс полианилиныг графены оксидоор хольцолсноор цахилгаан химийн идэвх сайжирсан байна.

Хүснэгт I: PANi/GO композит нэгдлийн элементийн анализын үр дүн.

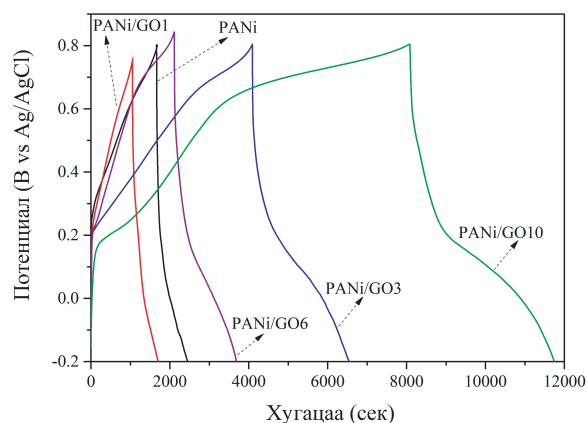
Элемент	Атомын жин %					
	C	H	O	N	S	Cl
GO	57.5	-	41.1	-	1.1	0.3
PANi	74.1	2.2	7.2	12.7	1.4	2.4
PANi/GO1	75.1	0.9	12.1	9.5	2.1	0.3
PANi/GO3	79.5	0.7	11.2	6.7	1.5	0.4
PANi/GO6	75.8	0.1	14.7	7.5	1.6	0.3
PANi/GO10	72.8	0.5	19.8	4.3	1.7	0.9



Зураг 4: PANi/GO композит нэгдлийн CV-грам

Гарган авсан PANi/GO композит нэгдлийн цахилгаан химийн багтаамжийг тодорхойлохын тулд цэнэглэгдэх/цэнэг алдах хэмжилтийг -0.2-аас 0.8В потенциалын мужид 0.1А/г (Зураг 5) гүйдлийн нягттайгаар хэмжилтийг гүйцэтгэв. Хэмжилтийн муруйгаас томъёо 3 -оор тооцож олсон цахилгаан химийн хувийн багтаамж (C_s) -ийг хүснэгт. II -т үзүүлэв. Энд PANi/GO1 дээж нь хамгийн богино хугацаанд цэнэгээ алдаж байгаа бол PANi/GO10 дээжний хувьд цэнэглэгдэх/цэнэг алдах процесс хамгийн удаан үргэлжилж байна. Эндээс хувийн цахилгаан химийн багтаамжийг тооцоолоход хольцлоогүй полианилины хувьд 27Ф/г байсан бол графены оксидоор 10% хүртэл хольцолсноор 355Ф/г болж өссөн байна. Дээж тус бүрийн хувийн цахилгаан багтаамжийн утгыг хүснэгт II- т үзүүлэв.

Зураг 6 -д гарган авсан PANi/GO композит нэгдэл Найквистийн хавтгай дээр байгуулсан цахилгаан химийн импеданс спектр (EIS) -ийн муруйг үзүүлээ. Хэмжилтийг 10мГц -ээс 10 кГц давтамжийн мужид тогтмол гүйдлийн 5В -ийн хүчдэлтэйгээр гүйцэтгэв. Хэмжилтийн муруйнууд хэв-



Зураг 5: PANi/GO композит нэгдлүүдийн цэнэглэгдэх болон цэнэгээ алдах муруй

Хүснэгт II: PANi/GO композит нэгдлийн цахилгаан химийн хэмжилтийн үр дүн.

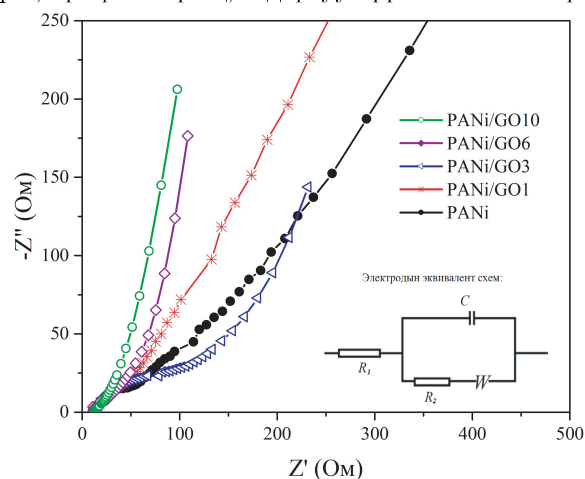
Редокс потенциал, В				
Дээж	Cs, (Ф/г)	θ , ($^{\circ}$)	Исэлдэх	Ангижрах
PANi	27	38	0.66	0.15
PANi/GO1	68	48	0.67	0.14
PANi/GO3	190	53	0.59	0.20
PANi/GO6	118	72	0.71	0.09
PANi/GO10	355	75	0.67	0.15

тээ тэнхлэгтэй 45° чиглэлд байгаа нь Варбург эсэргүүцэл [27–29] буюу электродын материалын импеданс эсэргүүцлийг заана. Өөрөөр хэлбэл, босоо тэнхлэг нь электродын материалын багтаамжийг, хэвтээ тэнхлэг нь эсэргүүцлийг илэрхийлдэг [30]. PANi/GO композит нэгдлийн EIS муруй нь $40-90^{\circ}$ (хүснэгт II) чиглэлд босоо шулуун байгаа нь эсэргүүцэл багатай, багтаамж өндөр болохыг харуулж байна. Энд PANi/GO10 дээжийн хувьд хувийн цахилгаан багтаамж хамгийн өндөр байгаа учир бусад дээжүүдтэй харьцуулахад муруйн налалтын өнцөг өндөр буюу 75° байна.

IV. ДҮГНЭЛТ

Полианилиныг графены оксидоор (жингийн 1, 3, 6 10%) хольцлоход графены оксидын хуудсан

үе хооронд полианилин нэвчин орж суусан нь полианилины бөөмнөрөл багасч, каталитик шинж чанар сайжрах нөхцөлийг бүрдүүлж байна. Гарган авсан композит нэгдэлд полианилин болон графены оксидын молекулууд нь цахилгаан талцлын хүчээр, эсвэл химийн $\pi - \pi$ давхар холбоо, устөрөгчийн холбоогоор холбогдож илүү сийрэг, сүвэрхэг бүтэц, гадаргууг үүсгэжээ. Электро-



Зураг 6: PANi/GO композит нэгдлүүдийн EIS муруй.

дын гүйдэл, хүчдэлийн хамаарлын CV анализаас PANi/GO дээжүүдийн исэлдэн ангижрах процессын үед хүчдэл тогтмол байхад гүйдэл тасралтгүй өсөж байгаа нь графены оксидоор хольцлоход цахилгаан химийн идэвх сайжирч байна. Цэнэглэгдэх/цэнэгээ алдах анализ болон импедансийн хэмжилтийн үр дүнгээс харахад хувийн цахилгаан багтаамж 27Ф/г –аас 355Ф/г , налалтын өнцөг 38° –аас 75° хүртэл өсөв. Энэ ажлын үр дүнгээс полианилиныг графены оксидоор хольцлоход цахилгаан химийн шинж чанар сайжирч, улмаар түлшний элементийн катализатор, конденсаторын электродод ашиглаж болох өрсөлдөхүйц материал болох нь харагдаж байна.

ТАЛАРХАЛ

Энэхүү судалгааны ажлыг ШУТ сангийн ШуСс-2018/12 төслийн санхүүжилтээр гүйцэтгэсэн болно.

- [1] H. Wang, J. Lin, Z. X. Shen, Polyaniline (PANi) based electrode materials for energy storage and conversion, Journal of Science: Advanced Materials and Devices 1 (2016) 225 – 255.
- [2] K. Zhang, L. Zhang, S. Zhao, J. Wu,

Graphene/polyaniline nanofiber composites as supercapacitor electrodes, Chem. Mater. 22 (2010) 1392–1401.

- [3] F. Ettingshausen, A. Weidner, S. Zils, A. Wolz, J. Suffner, M. Michel, C. Roth, Alternative Support

- Materials for Fuel Cell Catalysts, ECS Transactions 25 (2009) 1883–1892.
- [4] G.A.Snook, P.Kao, A.S.Best, Conducting polymer based supercapacitor devices and electrodes, J. Power Sources 196 (2011) 1–12.
 - [5] C.H. Silva, N.A. Galote, F. Hunguenin, E. Teixeira-Neto, V.R. Constantino, M.L. Temperini, Spectroscopic, morphological and electrochromic characterization of layer-by-layer hybrid films of polyaniline and hexaniobate nanoscrolls, J. Mater. Chem. 22 (2012) 14052–14060.
 - [6] Y. Li, Y. Zheng, Preparation and electrochemical properties of polyaniline/reduced graphene oxide composites, J. Appl. Polym. Sci 135 (2018) 46103–46111.
 - [7] J.-C. Chiang, A.G. MacDiarmid, 'Polyaniline': Protonic acid doping of the emeraldine form to the metallic regime, Synthetic Metals 13 (1986) 193–205.
 - [8] J. Stejskal, R. G. Gilbert, Polyaniline preparation of a conducting polymer, Pure Appl. Chem. 74 (2002) 857–867.
 - [9] M.M. Sk, C.Y. Yue, Synthesis of polyaniline nanotubes using the self-assembly behavior of vitamin C: A mechanistic study and application in electrochemical supercapacitors, J. Mater. Chem. A 2 (2014) 2830–2838.
 - [10] M. Ayad, S. Zaghlol, Nanostructured crosslinked polyaniline with high surface area: Synthesis, characterization and adsorption for organic dye, Chemical Engineering Journal 204 (2012) 79–86.
 - [11] Z. Chen, L. Xu, W. Li, M. Waje, Y. Yan, Polyaniline nanofiber supported platinum nanoelectrocatalysts for direct methanol fuel cells, Nanotechnology 17 (2006) 5254–5259.
 - [12] M. Michel, F. Ettingshausen, F. Scheiba, A. Wolz, C. Roth, Using layer-by-layer assembly of polyaniline fibers in the fast preparation of high performance fuel cell nanostructured membrane electrodes, Phys. Chem. Chem. Phys. 10 (2008) 3796–3801.
 - [13] Б. Бумаа, Э. Уянга, Г. Сэвжидсүрэн, П. Алтан-цог, Графены оксидоор хольцолсон полианилин (Pani/GO) композит материалын бүтэц, шинж чанарын судалгаа, Физик, технологийн хүрээлэн Бүтээл №46 (2019) 33–41.
 - [14] D. He, C. Zeng, C. Xu, N. Cheng, H. Li, S. Mu, M. Pan, Polyaniline-functionalized carbon nanotube supported platinum catalysts, Langmuir 27 (2011) 5582–5588.
 - [15] G. A. Rimbui, C. L. Jackson, K. Scott, Platinum / carbon / polyaniline based nanocomposites as catalysts for fuel cell technology, Journal of Optoelectronics and Advanced materials 8 (2006) 611–616.
 - [16] X. Lu, H. Dou, S. Yang, L. Hao, L. Zhang, L. Shen, F. Zhang, Xiaogang Zhang, Fabrication and electrochemical capacitance of hierarchical graphene/polyaniline/carbon nanotube ternary composite film, Electrochimica Acta 56 (2011) 9224–9232.
 - [17] U. R. Farooqui, A. L. Ahmad, N. A. Hamid, Graphene oxide: a promising membrane material for fuel cells, Renew Sust Energ Rev 82 (2018) 714–733.
 - [18] D. R. Dreyer, S. Park, C. W. Bielawski, The chemistry of graphene oxide, Chem Soc Rev 39 (2010) 228–240.
 - [19] Z. Wang, J. -Jun Han, N. Zhang, D. -Dan Sun, T. Han, Synthesis of polyaniline/graphene composite and its application in zinc-rechargeable batteries, Journal of Solid State Electrochemistry 23 (2019) 3373–3382.
 - [20] W. Choi, H. -Cheol Shin, J. M. Kim, J. -Young Choi, W. -Sub Yoon, Modeling and Applications of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) for Lithium-ion Batteries, J. Electrochem. Sci. Technol., 11 (2020) 1–13.
 - [21] D. Gui, C. Liu, F. Chen, J. Liu, Preparation of polyaniline/graphene oxide nanocomposite for the application of supercapacitor, Applied Surface Science 307 (2014) 172–177.
 - [22] L.R. Vargas, A.K. Poli, R.C.L. Dutra, C.B. Souza, M.R. Baldan, E.S. Goncalves, Formation of composite polyaniline and graphene oxide by physical mixture method, J. Aerosp. Technol. Manag. 9 (2017) 29–38.
 - [23] W. Wang, Q. Zhang, J. Li, X. Liu, L. Wang, J. Zhu, W. Luo, W. Jiang, An efficient thermoelectric material: preparation of reduced graphene oxide/polyaniline hybrid composites by cryogenic grinding, RSC Adv. 5 (2015), 8988–8995.
 - [24] T. N. A. B. T. A. Mutalib, S. J. Tan, K. L. Foo, Y. M. Liew, C. Y. Heah, M. M. A. B. Abdullah, Properties of polyaniline/graphene oxide (PANI/GO) composites: effect of GO loading, Polymer Bulletin (2020) 104.
 - [25] H. Gul, A. H. Ali Shah, U. Krewer, S. Bilal, Study on Direct Synthesis of Energy Efficient Multifunctional Polyaniline–Graphene Oxide Nanocomposite and Its Application in Aqueous Symmetric Supercapacitor Devices, Nanomaterials 2020, 10, 118.
 - [26] J. Stejskal, R. G. Gilbert, Polyaniline preparation of a conducting polymer, Pure Appl. Chem. 74 (2002) 857–867.
 - [27] N. M. Soudagar, V. K. Pandit, R. B. Pujari, K. B. Chorghade, C. D. Lokhande, S. S. Joshi, Chemically Synthesized Polyaniline Supercapacitor, International Journal of Engineering Research and Technology 10 (2017) 587–594.
 - [28] P. Zhu, T. Yu, S. Kang, S. Guan, One-step synthesis of spherical polyaniline/graphene composites by microemulsion for supercapacitors, Int. J. Electrochem. Sci., 11 (2016) 9019–9029.
 - [29] T. Fan, S. Tong, W. Zeng, Q. Niu, Y. Liu, C. Kao, J. Liu, W. Huang, Y. Min, A. J. Epstein, Self-assembling sulfonated graphene/polyaniline nanocomposite paper for high performance supercapacitor, Synthetic Metals 199 (2015) 79–86.
 - [30] H. Gul, A. A. Shah, U. Krewer, S. Bilal, Study on direct synthesis of energy efficient multifunctional polyaniline–graphene oxide nanocomposite and its application in aqueous symmetric Supercapacitor Devices, Nanomaterials 2020, 10, 118.