

تحضير فلم من "تركيبة" نانوية من بولي أنيلين/ غرافين لمكثفة فائقة عالية الاداء (طريقة خضراء)

لجين رياض المؤذن¹ أيمن ناظم المصري² حسن جمعة كلاوي³

¹طالب دكتوراه في قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة دمشق - سوريا

ljain.moazeen@damascusuniversity.edu.sy

²استاذ مساعد في قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة دمشق - سوريا .

ayman.massri@damascusuniversity.edu.sy

³استاذ دكتور في قسم الكيمياء - كلية العلوم جامعة دمشق - سوريا

H.Kellawi@damascusuniversity.edu.sy

المخلص

حُضِر الكترود مكثفة فائقة من فلم نانوي هجين من تركيبة (composite) من البولي أنيلين (الباني) واكسيد الغرافين المرجع (rGO) بطريقة مبتكرة سهلة من خطوتين: الأولى كيميائية والثانية كهركيميائية. جرى توصيف الفلم بمطيافية الاشعة فوق البنفسجية والمرئية (UV-Vis) ومطيافية الاشعة تحت الحمراء (FT-IR) وشُخصت بنيته السطحية بالمجهر الالكتروني الماسح (FE-SEM). وُدُرست خواصه الكهركيميائية والسعوية بالقياس الفولطاً أمبيرومتري الحلقي (CV) وبتقانة الشحن/التفريغ الغلفاني (GCD). كما دُرست المقاومة الكهربية للفلم بقياس المعاوقة الكهركيميائية (EIS). بلغت السعته الكهربية النوعية للفلم (650) F/g عند التيار A/g (1) بثبات يزيد على (500) دورة محتفظاً بكفاءة بلغت (98%) ومقدرة جيدة على الشحن والتفريغ (73.5%) بين (0.3-5)A/g.

تاريخ الإيداع: 2022/08/10

تاريخ الموافقة: 2022/10/04



حقوق النشر: جامعة دمشق -

سورية، يحتفظ المؤلفون بحقوق

النشر بموجب الترخيص

CC BY-NC-SA 04

الكلمات المفتاحية: بولي أنيلين - أكسيد الغرافين المرجع - فلم هجين - تركيبة-أوليوروبين -
مكثفات فائقة-تفاعلات الأكسدة والارجاع-شحن/تفريغ -القياس الفولطاً أمبيرومتري الحلقي -
السعة الكهربية النوعية.

Preparation of nanofilm of Polyaniline/Graphene "composite" for high performance supercapacitor (green method)

Lujain Ryead Moazeen¹ Ayman Nazem Almassri² Hassan Jomoa Kellawi³

Ph.D. student in Department of Chemistry - Faculty of Science - Damascus University - Syria.

lujain.moazeen@damascusuniversity.edu.sy

Prof A. in Department of Chemistry - Faculty of Science - Damascus University - Syria.

ayman.massri@damascusuniversity.edu.sy

Prof. in Department of Chemistry - Faculty of Science - Damascus University - Syria.

H.Kellawi@damascusuniversity.edu.sy

Abstract

A supercapacitor electrode was prepared by fabrication of hybrid nano composite film of Polyaniline (Pani) and reduced Graphene oxide (rGO). By facile two steps: method: chemical and electrochemical. The hybrid prepared nanofilm (Pani/rGO) was characterized by (uv-vis) spectrophotometry and (FTIR) spectroscopy. The surface morphology was examined by scanning electron microscopy (SEM). The electrochemical properties and capacity estimation were carried via cyclic voltammetry (CV) and galvanic charge/discharge (GCD). The film electrical resistance was studied by electrochemical impedance microscopy (EIS).

The specific capacity of prepared hybrid film was (650 F/g at 1 A/g) with long life stability (98% of initial specific capacity after 500 cycle). and good rate capability (73.5% retention from 0.3A/g to 5A/g).

Received :2022/08/10

Accepted:2022/10/04



Copyright: Damascus University- Syria, The authors retain the copyright under a CC BY- NC-SA

Keywords: Polyaniline-reduced graphene oxide-hybrid film-composite-oleuropein-supercapacitor-redox reaction- charge/discharge -cyclic voltammetry.

1- المقدمة:

لعل البطاريات والمكثفات هي من أهم نبائط تحويل الطاقة ونقلها وتخزينها. تمتاز المكثفات عن البطاريات بدورة حياة (شحن/تفريغ) طويلة وبمصر زمن الشحن وبكثافة طاقة مخترنة معتبرة ولا تحتاج لصيانة مقارنة بالبطاريات، وهي أكثر أماناً بيئياً منها. لكن لا تلي المكثفات العادية القديمة ذات السعة 10^{-2} - 10^{-4} F حاجات الاستعمالات الحديثة الفائقة المتزايدة (الأجهزة الالكترونية المحمولة والعميات الكهربائية) [1]. الامر الذي تطلب البحث عن مكثفات أكثر تطوراً فابتكرت المكثفات الكهركيميائية. تصنف المكثفات (الكهركيميائية) الفائقة في نمطين على حسب مبدأ تخزين الطاقة: مكثفات مضاعفة الطبقة الكهركيميائية EDCL: تعتمد على امتصاص الايونات (العمليات غير الفارادائية). والمكثفات الكاذبة: تعتمد على تفاعلات الاكسدة والارجاع السطحية السريعة (العمليات الفارادائية). بينت العديد من الابحاث أن بنى التركيبات النانوية التي اساسها الكربون مع البوليمرات الناقلة أو اكاسيد المعادن تعطي كثافة طاقة عالية وعمر تدوير مطول عندما تستخدم في الكترودات المكثفات الفائقة لا سيما منها المعتمدة على البولي أنيلين ومواد الكربون النانوية، كالغرافين. تتميز هذه المواد المركبة بمقدرتها على التخزين العالي للطاقة يزيد على 200 F/g بعمر تدوير طويل. ويبقى تحضير هذه الأنواع من المركبات قيد البحوث المستفيضة الراهنة وموضع جدال ونقاش بشأن كثير من الجوانب لاسيما مواصفات المادة المنتجة والية تحضيرها وخواصها وطرائق استخدامها وثباتها وامكانية انتاجها على المستوى الصناعي. يدخل الغرافين في بنية الالكترودات الكهركيميائية الفائقة، والغرافين هو رقاقة ثنائية البعد من طبقة واحدة من ذرات الكربون ذات التهجين sp^2 مرتبطة بشكل يماثل ترتيب خلايا النحل. نظراً لخواصه الخارقة: الكهركيميائية والسطحية والميكانيكية. فهو يشغل الباحثين في المخابر العلمية في مختلف العلوم مذ اكتشفه أول مرة [3][2]. فطورت عدة طرائق لإنتاجه إما بالبناء التصاعدي (bottom-up) للجزيئات الصغيرة كالهيدروكربونات العطرية المتعددة الحلقات PAHs [4] للحصول على مركب شبيه بالغرافين بنويماً. أو تكاثف البنزن أو التولوين بالتفاعل غير المتجانس بين طورين سائلين لا مزوجين [5]. أو أنه يحضر بالهدم (Top-Down) من بنى ضخمة كالغرافيت بالنقش الميكانيكي [6] او بالنقش الكهربي [7] أو الاكسدة الكيمائية [8]. يعد البولي أنيلين (الباني) من أشهر البوليمرات الناقلة ويدخل في تركيب الكترودات المكثفات بسبب خواصه الجذابة من حيث سهولة تصنيعه وانخفاض تكلفته وثباته والسعة الكهركيميائية المعتمدة التي تعزى إلى تأكسده وارجاعه وانتقال الالكترونات بين أشكاله الثلاثة: ملح /اساس ليكوامرالدين (Leucoemeraldine) وملح /اساس امرالدين (Emeraldine) وملح/اساس بريغاليينين (Pernigraniline). لكن الباني يعاني -في تطبيقاته - بعض السلبيات التي تؤدي إلى تدني أدائه والتي تبدو في اضمحلال ناقليته الكهركيميائية مع الاستخدام المطول وانخفاض ثباته في التدوير الناجم اساسا عن التغيرات في حجمه اثناء استمرار الشحن والتفريغ (كالانتباج والشرح والانكماش). فيخسر الباني حوالي 60% من كفاءته بعد نحو خمس دورات شحن وتفريغ [9]. وقد جرت وتجري محاولات عديدة لتعزيز الخواص الكهركيميائية للالكترودات الطور الواحد من الباني باقترانه مع المواد الكربونية، مثلا الكربون وأليافه وأنايبه النانوية والغرافين. يعد الغرافين المرشح الأفضل لهذه الغاية بسبب انخفاض كلفته وسعة سطحه وخواصه الميكانيكية الممتازة واتساع نافذة كمونه [17].

يهدف هذا العمل إلى تحضير فلم نانوي من تركيبية (composite) من الباني واكسيد الغرافين المرجع (الباني/rGO) على ركازة من الزجاج الناقل (ITO) بطريقة سهلة قابلة للتوسع من خطوتين: في الخطوة الاولى يحضر اكسيد الغرافين بطريقة همر (Hammer) المعدلة ثم يرجع بعد ذلك اكسيد الغرافين بطريقة كيميائية خضراء مبتكرة تقوم على استعمال مرجع الاوليوروبين المحضر بالاستخلاص من ورق الزيتون الجاف وهي طريقة مبتكرة طبقت لأول مرة في مخبرنا [10],[12] وتمتاز باستخدام مادة صديقة للبيئة مبدولة وسهلة وذات نتائج ممتازة. والخطوة الثانية هي بلمرة الأنيلين بوجود معلق اكسيد الغرافين المرجع (rGO) بالتدوير الفولطاً أمبيرومتري في خلية ثلاثية الالكترودات، الالكترود العامل فيها: شريحة من زجاج ITO الناقل، والكهركيمية مزيج من الأنيلين واكسيد الغرافين المرجع المحمض بـ $0.5M H_2SO_4$. يترسب بذلك على الركازة فلم هجين من المادتين يدخل فيه الغرافين في بنية البوليمير. وقد بلغت سعة هذا الفلم الكهركيميائية (650 F/g) عند تيار (1 A/g) وأظهر ثباتاً بنسبة 98% بعد (500) دورة شحن/تفريغ مما يشير إلى التأثير القوي بين مادتيه.

2-القسم التجريبي:

المواد والكواشف الكيميائية:

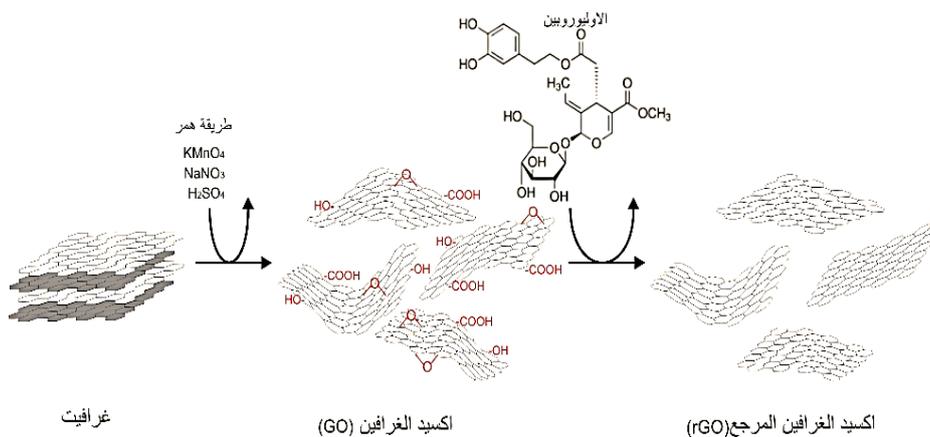
زجاج ITO (zhang guo shujin) $40 \times 6 \times 1.1$ mm وبمقاومة $40 \Omega/cm$ ، غرافيت ($\sigma < 20 \mu m$)، حمض الكبريت (Merck)، دي ميثيل فورماميد (Merck)، برمنغنات البوتاسيوم (Avonchem)، نترات الصوديوم (Reidel)، ماء أكسجيني 33% (panreac)، هدركسيد الامونيوم (Merck)، أنيلين ثنائي التقطير (panreac)، اكسيد الألمنيوم (panreac)، كلوريد البوتاسيوم (Merck)، إيثانول (Merck)، مستخلص ورق الزيتون الجاف بالماء (الأوليوروبين).

التوصيفات:

مُسح طيف تحت الاحمر للفلم الباني/rGO في المجال $400-4000 cm^{-1}$ بمطياف (FTIR) صنع (Shimadzu IRSpirit) و مسح الطيف المرئي-فوق البنفسجي (200-800)nm بمطياف (SINCO-S3100) صورت الافلام بالمجهر الإلكتروني الماسح (FE-SEM) (MIRA 3 TESCAN) عند مقدره تكبير (10 μm -200nm). نُفذت القياسات الكهركيميائية في خلية ثلاثية الالكتروودات: الالكتروود العامل ركازة ITO المعدل بالتركيبية الثنائية الباني/rGO. والالكتروود المساعد: سلك من البلاتين، والالكتروود المرجعي: الكترود الفضة/كلوريد الفضة المعياري. جُهِز الالكتروود العامل بحمولة mg (0.5-1) من المادة على شكل فلم وبمساحة $0.8 cm^2$. اجريت القياسات الفولطامبيرومترية الحلقية (CV) وقياسات الشحن والتفريغ الغلفاني (CDG) وقياسات المعاوقة الكهركيميائية (EIS) بمحطة (IVIUMSTAT. XR) في درجة حرارة المختبر في كهليلت مائي من $1 M H_2SO_4$ مع $0.1 M KCl$. اجريت القياسات الفولطامبيرومترية الحلقية في المجال V (0.8 -0.2) عند سرعات مسح مختلفة (10-400) mV/s وسجلت قياسات الشحن والتفريغ الغلفاني عند كثافات تيار (0.3-5) A/g واجريت قياسات المعاوقة الكهركيميائية في كهليلت ($0.1 M KCl$) عند ترددات (100 kHz-100 MHz) عند كمون الدارة المفتوحة بمطال (1mV).

تحضير اكسيد الغرافين المرجع rGO بالأوليوروبين:

خُضر (GO) بطريقة همر المعدلة [11] ثم ارجع \rightarrow الى (rGO) اكسيد الغرافين المرجع بطريقة خضراء: حيث يمزج 100mL من معلق (GO) في الماء المقطر بتركيز 5 mg/mL مع 50mL من محلول الأوليوروبين المحضر باستخلاص أوراق الزيتون الجافة (20% وزناً) بالتسخين في الدرجة $60^\circ C$ ثمان ساعات.



الشكل (1): مخطط ترسيمي لتحضير الغرافين بالأكسدة بطريقة همر المعدلة ثم الارجاع بمستخلص الأوليوروبين من ورق الزيتون الجاف بالماء المقطر.

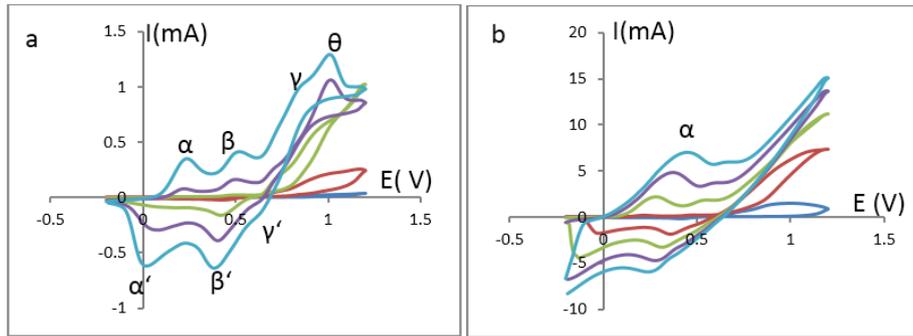
يسخن مزيج GO ومحلول الاوليوروبين مع 5 mL محلول هدرسيد الامونيوم 30% (لمنع تخثر GO في الوسط الحمضي) حتى الدرجة 90°C مدة 24 ساعة مع التحريك حتى الحصول على راسب أسود يُغسل ثلاث مرات بعد ترشيحه باستخدام مرشحة ميكرونية ويجفف في الدرجة 70°C مدة 24 ساعة في فرن فراغي لحين الاستعمال [12]. يبين الشكل الترسيمي (1) خطوات العمل. كما أرجع اكسيد الغرافين GO بالهدرازين ($1\mu\text{L}$ لكل 3mg من GO) [13] في تجربة موازية للمقارنة الطيفية مع طريقة الارجاع الخضراء.

تحضير فلم الباني/rGO باللمرة الكهربائية:

حُضِر فلم الباني/rGO الهجين كهركيميائياً بالتدوير الفولطامبيرومترى لركازة ITO (الالكترود العامل) في المجال $V(1.2 -0.2)$ بسرعة مسح 50mV/s خمس دورات في الخلية ثلاثية الالكترودات : الالكترود المقابل $\leftarrow\rightarrow$ سلك البلاتين والالكترود القياسي الفضة كلوريد الفضة و الكهرليت عبارة عن مزيج معلق ثابت مكون من: 25 mL من محلول الأنيلين بتركيز 0.1M في محلول 0.5M حمض كبريت مذاباً فيه 25 mg من rGO (1 mg/mL) المحضر بالطريقة الخضراء.

3-النتائج والمناقشة:

يضم الشكل (2-a) المنحني الفولطامبيرومترى الحلقي الناتج عند بلمرة الأنيلين الصرف و الشكل (2-b) المنحني الفولطامبيرومترى الحلقي الناتج عند بلمرة الأنيلين بوجود rGO في تحضير فلم الباني/rGO الهجين.



الشكل (2) : (a): المنحني الفولطامبيرومترى الحلقي لبلمرة الباني في محلول 0.1M أنيلين المحمض $0.5\text{ M H}_2\text{SO}_4$.

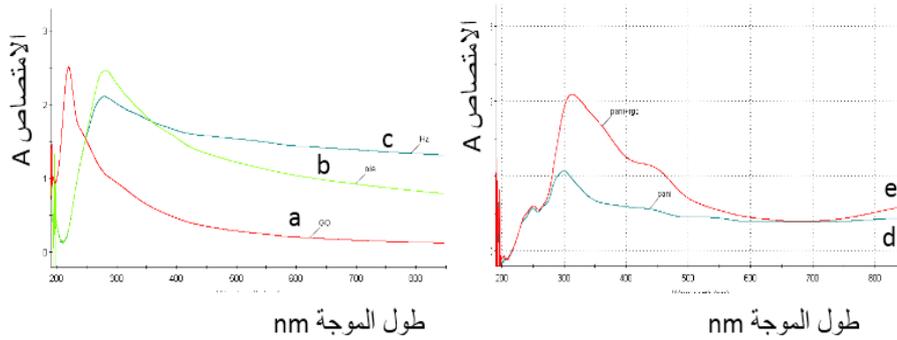
(b): المنحني الفولطامبيرومترى الحلقي لبلمرة الباني/rGO الهجين في محلول 0.1M أنيلين و 1mg/mL اكسيد الغرافين المرجع في وسط $0.5\text{ M H}_2\text{SO}_4$.

توافق قمم المنحني الفولطامبيرومترى في الشكل (2-a) ادخال/اخراج البروتونات والانيونات في فلم الباني والتحولات بين اشكاله المختلفة. فيتأكسد ليكوامرالدين (الباني بشكله المرجع) الى امرالدين (الباني المرجع جزئياً) عند القمة الأنودية $\alpha=0.2\text{V}$ ثم تتشكل منتجات ثانوية (مثل بارا بنزوكينون) وتتأكسد عند القمة الانودية $\beta=0.5\text{V}$ ثم يتأكسد الامرالدين الى برنغرانييلين عند القمة الأنودية $\gamma=0.8\text{V}$ [14] واخيراً يتولد (كتيون-جذر) جديد عند القمة الانودية $\theta=0.9\text{V}$ بعملية غير عكوسة. يُرجع البرنغرانييلين الى الأمرلدين بعد تجاوز القمة الكثودية γ' وتُرجع منتجات التخرب الوسطية وبارا البنزوكينون الى الهيدروكينون عند قمة β' الكثودية، ويرجع الامرالدين الى ليكوامرالدين عند القمة α' الكثودية. تزداد قيم تيار القمة الانودية عند α بعد كل دورة من الدورات الخمس من $30\mu\text{A}$ إلى $330\mu\text{A}$ في الشكل (2-a) بسبب التحفيز الذاتي المميز للباني حيث تزداد عملية البلمرة سهولة بوجود البوليمير على الالكترود، فيسرّع البرنغرانييلين اكسدة مونوميرات الأنيلين مقارنة بالالكترود المجرد. [15]. يُلاحظ من المنحني الفولطامبيرومترى لتشكل الفلم الهجين الباني/rGO في الشكل (2-b) وفي الدورة الأخيرة زيادة قيم التيار عند α قرابة العشرين ضعفاً، 6.994mA ، عما كانت عليه في تشكل الباني الصرف وكذلك تضاعف المساحة المحصورة اشارة الى تزايد السعة الكهربائية مما يدل على توضع الغرافين في الفلم ومشاركته في النقل الالكتروني وخفض المقاومة الأومية للتركيبة. كما تكاد تختفي القمة β الأنودية التي تعود إلى تأكسد

المنتجات الجانبية الوسيطة. حضر للمقارنة فلم من كل من اكسيد الغرافين GO واكسيد الغرافين المرجع rGO بفرش 100 μ L من معلق كل منهما في الماء بتركيز 1mg/mL بشفرة حادة على ركازة ITO. ثم تجفيف في درجة حرارة المختبر والحفظ في المجفف الزجاجي للمقارنة.

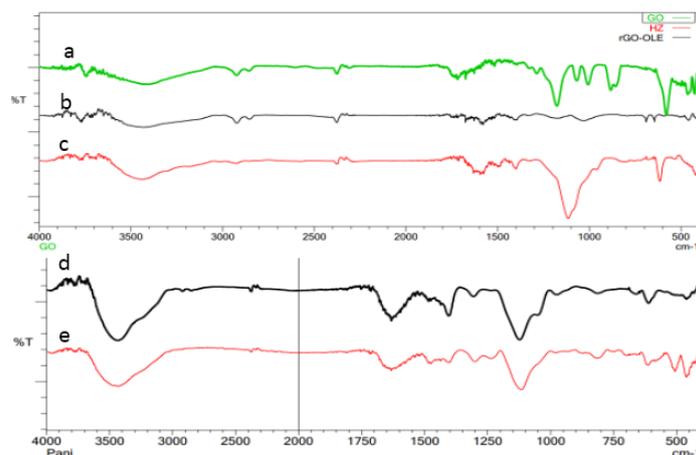
دراسة الفلم الهجين rGO/Pani ضوئياً:

رُسمت طيف امتصاص في المجال الفوق بنفسجي والمرئي (uv-vis) لمحاليل ذات تركيز 0.5 mg/mL من: اكسيد الغرافين، الشكل (3-a). واكسيد الغرافين المرجع بالهدرازين، الشكل (3-b). واكسيد الغرافين المرجع بالأوليوروبين، الشكل (3-c). لدراسة كفاءة الارجاع الكيميائي بالطريقة الخضراء. رُسم طيف امتصاص فلم الباني/rGO الهجين الشكل (3-e) وفلم الباني الصرف في الشكل (3-d).



الشكل (3) : a- طيف امتصاص محلول GO. b- طيف امتصاص محلول rGO المرجع بالأوليوروبين. c- طيف امتصاص محلول rGO المرجع بالهدرازين. d- طيف امتصاص فلم باني. e- طيف امتصاص الفلم الهجين باني/rGO

يلاحظ من طيف امتصاص (uv-vis) لمحلول اكسيد الغرافين في الشكل (3-a) ظهور قمة امتصاص عند 228nm التي تعود للانتقال الالكتروني $\pi-\pi^*$ في الرابطة C=C. تتزاح قمة الامتصاص نحو الاحمر الى 272nm عند ارجاع GO الى rGO بمحلول الاوليوروبين (b) أو بالهدرازين (c) في الشكل (3) بسبب تغير الترتيب الالكتروني للحلقات بعد الارجاع للحصول على اكسيد الغرافين المرجع. يلاحظ من الشكل (3-a) كنف عريض عند 310nm يوافق الانتقال $n-\pi^*$ للرابطة C=O في GO وتصغر هذه الكنف بعد الارجاع في الشكل (3-b). كما يلاحظ ازدياد امتصاص قمة اكسيد الغرافين المرجع بالأوليوروبين على امتصاص اكسيد الغرافين عند القمة وعلى كامل مجال الطيف المقيس [16]. يلاحظ في الشكل (3-d) في طيف فلم الباني الصرف ظهور قمة واضحة عند 300nm تعود للانتقال $\pi-\pi^*$ في حلقة البنزويد وكنف عند 450nm التي تزداد شدتها في الشكل (3-e) لتزايد برتنة الباني [17] وسهولة النقل الالكتروني بسبب انتظام الترافق بوجود الغرافين. قيس الطيف تحت الاحمر في المجال $(400-4000)cm^{-1}$ بتباين $2cm^{-1}$ خمس مكررات لعينات : اكسيد الغرافين و اكسيد الغرافين المرجع بالأوليوروبين وبالهدرازين بعد تجفيفها تحت الفراغ عند الدرجة 70°C مدة 24 ساعة ، كما قيس طيف فلمي الباني و الباني/rGO الهجين وكانت النتائج كما في الشكل التالي:



الشكل (4) : طيف FTIR (a) أكسيد الغرافين. (b) أكسيد الغرافين المرجع بالأوليوروبين (c) أكسيد الغرافين المرجع بالهدرازين (d) فلم باني/ rGO الهجين (e). فلم باني.

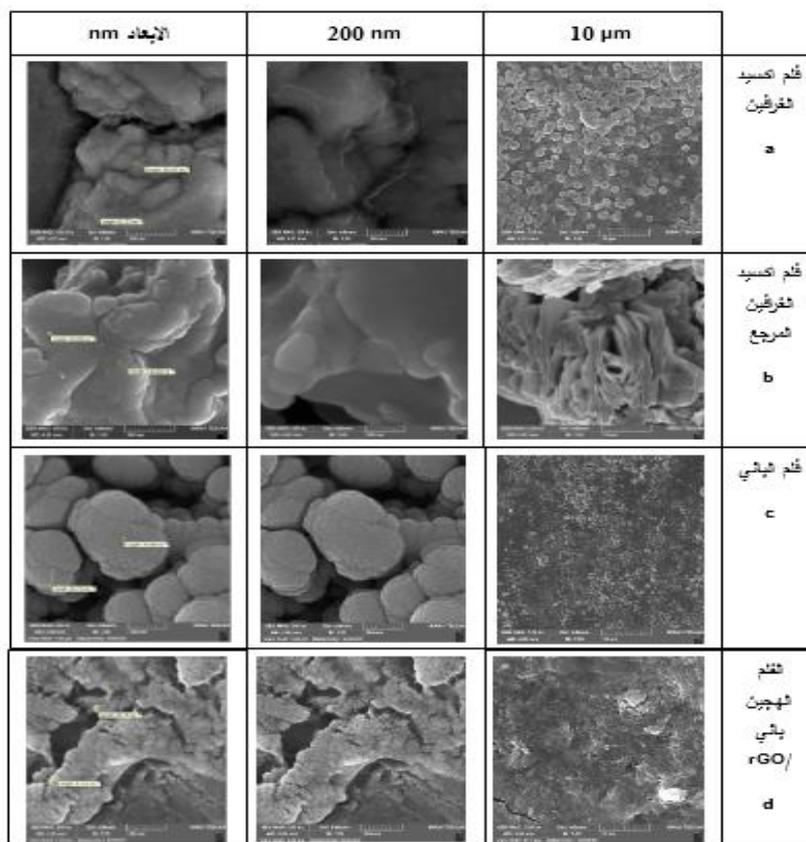
يلاحظ من طيف GO في الشكل (4-a) امتصاصاً ضعيفاً و ضعيفاً عند 3780cm^{-1} يعود لزمرة الكربوكسيل في البنية ووجود امتصاص قوي وعريض عند 3370cm^{-1} يعود لزمرة الهدركسيل الكحولية. كما تعزى عصابة $(1568-1710)\text{cm}^{-1}$ لزمرة الكربونيل $(\text{C}=\text{O})$ وعصابة 1450cm^{-1} تعود لزمرة $(\text{C}-\text{O})$ كما يلاحظ عصابة امتصاص عند $(1120-1068)\text{cm}^{-1}$ تعودان للأيوكسي وعصابات امتصاص عند $(630-2840-2910)\text{cm}^{-1}$ التي توافق امتطاط زمرة $(\text{C}-\text{H})$. [18]. تختفي معظم العصابات وتقل شدة امتصاصها عند ارجاع GO الى rGO بالأوليوروبين في الشكل (4-b) بسبب ارجاع الزمر الأكسجينية في اكسيد الغرافين بالأوليوروبين. يلاحظ من طيف فلم الباني الشكل (4-e) ظهور عصابة عند 1137cm^{-1} التي تعود للزمرة $(\text{C}=\text{N})$ وعصابة عند 1340cm^{-1} تعود الى زمرة $(\text{C}-\text{N})$. وعصابة عند 1586cm^{-1} تعود لحلقة الكينويد و عصابة 1488cm^{-1} تعود لحلقة البنزويد دليلاً على وجود الشكلين والحصول على مركب الامرالدين . يلاحظ من طيف الفلم الهجين من الشكل (4-d) قمماً تعود للزمر المرافقة $(\text{C}=\text{N})$ 1600cm^{-1} لحلقة الكينويد و 1461cm^{-1} $(\text{C}=\text{C})$ لحلقة البنزويد دليلاً على تشكل الباني على سطح الغرافين و تعود قمة 1200cm^{-1} لتشوّه (deformation) حلقة الكينويد N-Q-N-Q. ويدل وجود امتصاص عند 805cm^{-1} بسبب امتطاط حلقة البنزويد على وجود الباني نصف المؤكسد بشكله الامرالدين. وامتصاص 630cm^{-1} الموافق لامتطاط زمرة $(\text{C}-\text{H})$ [18]

تظهر السمات الايجابية لإرجاع اكسيد الغرافين بالأوليوروبين بالمقارنة مع الهدرازين بالرجوع الى طيفي (uv-vis) و (FTIR) في الشكلين (3-4) حيث يظهر طيف (uv-vis) امتصاصا اكبر عند 280nm في محلول اكسيد الغرافين المرجع بالأوليوروبين. ويظهر طيف (FTIR) شبه غياب لكامل عصابات الزمر الوظيفية في اكسيد الغرافين المرجع بالأوليوروبين مقارنة بعصابات اكسيد الغرافين أو اكسيد الغرافين المرجع بالهدرازين في الاشكال (4-a-b-c). دليلاً على فعالية المستخلص النباتي في الارجاع. وتعزى هذه الفعالية المميزة الى غنى المستخلص بالمركبات المتعددة الفنولات أهمها مركب الاوليوروبين الذي تتراوح نسبته في الورق الجاف بين (6-14%) إلى جانب أنواع اخرى من متعددات الفنولات [19] .

توضح صور المجهر الالكتروني الماسح (FE-SEM) في الشكل (5) بنية أفلام: اكسيد الغرافين GO، واكسيد الغرافين المرجع rGO، و فلم الباني، وفلم الباني/ rGO الهجين وأبعادها على ركازات ITO بدرجتي تكبير (10 μm -200nm)

نجد أن فلم اكسيد الغرافين في الشكل (5-a) ذو بنية حبيبية بالتكبير $10\mu\text{m}$ ومتجانسة الابعاد ومنظمة وتظهر الرقائق النانوية ذات الابعاد 85.45nm بالتكبير 200nm . تظهر صور اكسيد الغرافين المرجع بالأوليوروبين في الشكل (5-b) تظهر الشرائح النانوية بالتكبير $10\mu\text{m}$ المتجانسة والمنظمة وتظهر الأغشية ذات الأبعاد 84.35nm بالتكبير حتى 200nm لأن ارجاع الزمر الاكسجينية زاد من تراص الطبقات وازداد تقارب الطبقات على ما كانت عليه في اكسيد الغرافين. تظهر البنية الحبيبية للبوليمير

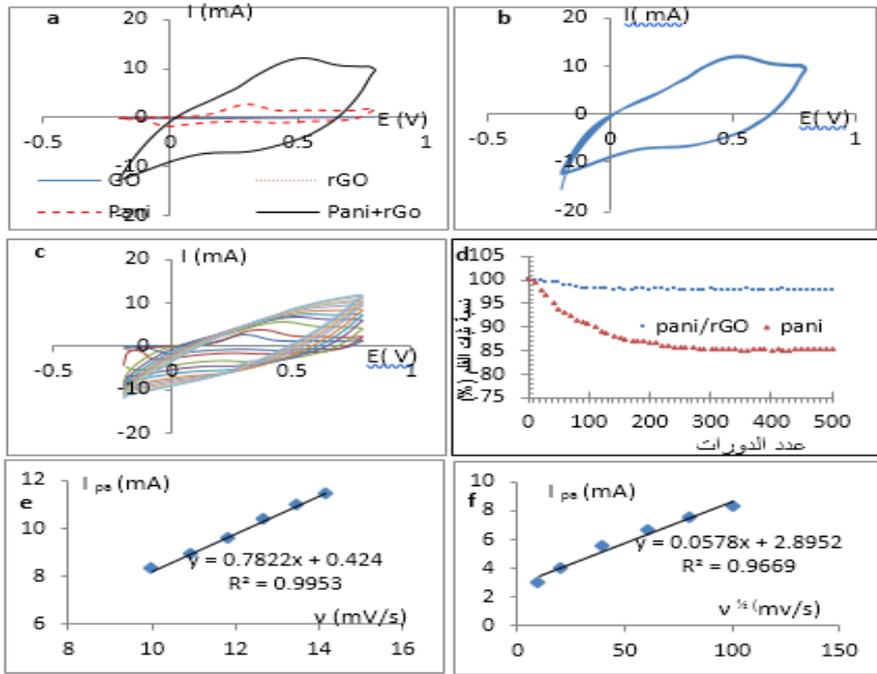
الناقل الباني في الشكل (5-c) بالابعاد 61.35nm تغيرت البنية في الفلم الهجين الى بنية تبدو كتيمة لا حبيبية ولا طبقية في الشكل (5-d) وذات ابعاد اقل من المكونات الافردية السابقة وتساوي 38.64nm .



الشكل (5): صورة FE-SEM للأفلام a- GO -b. rGO -c. بيثي. d- الفلم الهجين باني/rGO . بدرجتي تكبير .

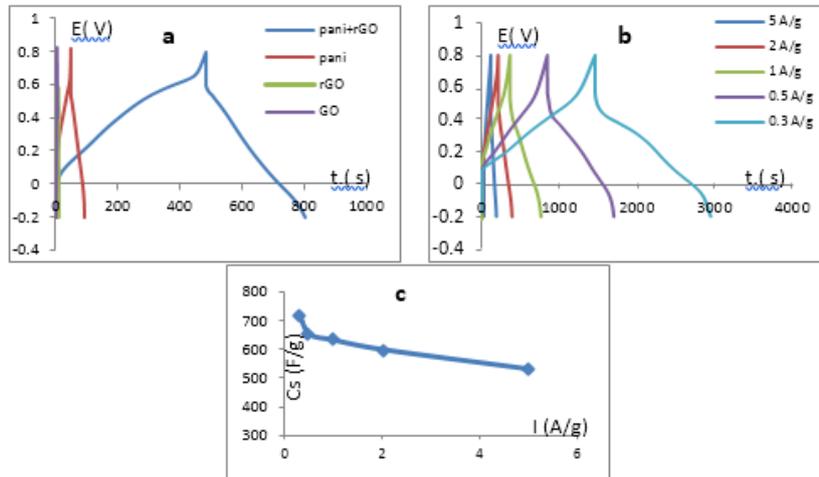
خواص الفلم الهجين الباني/rGO الكهركيميائية:

لتحري خواص الفلم الهجين الباني/rGO السعوية اجري المسح الفولطأمبيرومترى الحلقي (CV) والشحن/التفريغ الغلفاني (CDG) وقياس المعاوقة الكهركيميائية (EIS) في الخلية الثلاثية الالكترودات في كهروكيميائية مؤلف من 0.1M KCl محضر في 0.5M H₂SO₄ في مجال (-0.2 0.8)V بسرعة مسح 50 mV/s . يلاحظ من منحنى (CV) في الشكل (6-a) السعة المحدودة لفلم GO والفلم rGO مقارنة مع فلم الباني (الخط المتقطع) الذي يظهر زوجين من قمم الاكسدة والارجاع التي ترافق تغير شكل الباني. تزداد السعة زيادة كبيرة في الفلم الهجين الباني/rGO (تختفي فيها قمم الاكسدة والارجاع المميزة للباني) و يأخذ المنحني الفولطائي شكل المستطيل السعوي المميز للمكثفة الكهركيميائية المضاعفة الطبقة (EDCL) ، مما يدل على اختزان أكبر للشحنة في الفلم بسبب مشاركة الغرافين بالنقل الالكتروني بين سلاسل الباني [20] . كما نلاحظ تغير شكل منحنيات (CV) في الفلم الهجين مع تغير سرعات المسح من 10 mV/s وحتى 200 mV/s مع ثبات كهركيميائي جيد و تزداد قيمة تيار الاكسدة والارجاع بزيادة سرعة المسح ويتمثل تيار قمة الاكسدة بدلالة الجذر التربيعي لسرعة المسح عند السرعات المرتفعة نحصل على بياني خطي قيمة معامل الارتباط له R²=0.9953 مما يدل على أن تفاعل الالكترود محكوم بالانتشار . درست سعة فلم الباني/rGO وثباته بالتدوير الفولطأمبيرومترى الحلقي المطول في 500 دورة متعاقبة عند سرعة المسح 50 mV/s الموضح في الشكل (6-b) . حيث بلغت السعة الكهركيميائية النوعية 525F/g محسوبة من المعادلة $Cs = \frac{1}{m \times S \times \Delta V} \int_{V1}^{V2} IdV$ حيث ΔV نافذة الكمون (V) و s سرعة المسح (V/sec) I التيار بالأمبير عند كل قيمة كمون . m كتلة المادة الفعالة (g).



الشكل (6): (a) الفولتامبيرومترى الحلقي لفلم GO وفلم rGO وفلم الباني وفلم الباني/rGO الهجين، بسرعة مسح 50 mV/s - (b) الفولتامبيرومترى الحلقي لفلم باني/غرافين بعد 500 دورة بسرعة مسح 50 mV/s - (c) الفولتامبيرومترى الحلقي لفلم الباني/rGO بسرعات مسح (10-200) mV/s ثبات فلم الباني وفلم الباني/rGO الهجين بالتدوير الفولتامبيرومترى عند سرعة 50 mV/s - (d) تيار القمة الأنودية في مجال سرعات المسح المرتفعة بدلالة الجذر التربيعي لسرعة المسح $v^{1/2}$ - (e) تيار القمة الأنودية في مجال سرعات المسح المنخفضة بدلالة سرعة المسح v .

يلخص الشكل (6-b) تغير سعة الفلم الكهربائي أثناء التدوير المطول. حيث احتفظ فلم الباني/rGO بنسبة 98% من سعته البدائية بعد 500 دورة بينما لم يحتفظ فلم الباني الصافي بسوى 85% كما في الشكل (6-d). يعود ثبات فلم الباني/rGO الهجين الى الطريقة الكهركيميائية المتبعة في الارساء الكهربائي التساهمي للمكونين (الباني واكسيد الغرافين المرجع) على الالكترود ليتشكل فلم ذو بنية متينة تجاه التشوهات الميكانيكية الناتجة عن التدوير الفولتامبيرومترى (الشحن والتفريغ) الذي يعانیه فلم الباني الصافي من انتباج وانكماش البنية النانوية في التدوير المطول.



الشكل (7): (a) - شحن/تفريغ فلم أكسيد الغرافين واكسيد الغرافين المرجع وفلم باني وفلم باني/rGO الهجين عند تيار 1 A/g (b) شحن/تفريغ فلم باني/rGO الهجين بتطبيق تيارات مختلفة A/g (0.3-5). (d) - تغير السعة النوعية لفلم باني/rGO الهجين بتغير كثافة تيار الشحن/التفريغ الغلفاني.

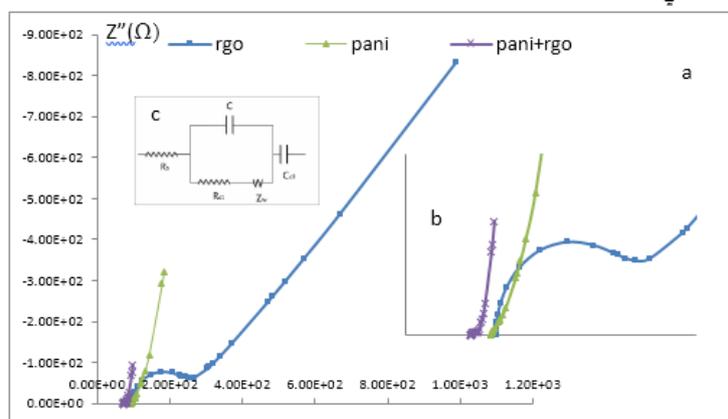
اجري الشحن/التفريغ الغلفاني (CDG) للأفلام : الباني / rGO و الباني الصريف اكسيد الغرافين واكسيد الغرافين المرجع لتحري السلوك الكهركيميائي في محلول 0.1 M KCl بين V (0.8 -0.2) بتطبيق كثافة تيار ثابتة 1 A/g كما في الشكل (7-a). أظهر المنحني الباني لهذه الأفلام شكلاً مثلثاً شبه متناظر مع نبضات \leftarrow خفيفة في رأس المثلث تماثل الاشكال لسعات في المكثفات الفائقة. يبدي الفلم الهجين الباني/rGO أطول زمن تفريغ غلفاني في الشكل (7-a) الذي يعطي سعة كهربائية نوعية مقدارها 650 F/g محسوبة من العلاقة $C_s = \frac{I \times \Delta t}{\Delta V m}$ [21] حيث Cs السعة الكهربائية النوعية I و(F/g) تيار التفريغ(A) و Δt زمن التفريغ(ثانية) و ΔV نافذة الكمون اثناء التفريغ بعد هبوط المقاومة IR (V) و m كتلة المادة الفعالة (g) .

يشار الى قيمة هبوط المقاومة (IR) المنخفضة في الفلم الهجين الباني/غرافين بالمقارنة مع بقية الأفلام المدروسة في الشكل (7-b)، حيث تمثل قيم الهبوط الأكبر ضياعاً أكبر في الطاقة بشكل حرارة اثناء عمليات الشحن والتفريغ. تحافظ منحنيات الشحن والتفريغ الغلفاني للفلم الهجين على الشكل نفسه تقريباً عند تحري المقدره السريعة في الشحن والتفريغ للفلم الهجين (rate capability) بدلالة تزايد كثافة التيار المطبق من 0.3 A/g وحتى 5A/g ، الشكل (7-b)، تكون السعة الأعظمية (721 F/g) عند تيار شحن/تفريغ يساوي (0.3 A/g). وتتناقص السعة النوعية بزيادة كثافة تيار الشحن/التفريغ بسبب تخلف تفاعلات الاكسدة والارجاع، وسرعة انتشار الشحنات مع ازدياد سرعة كثافة التيار. بالرغم من احتفاظ الفلم الهجين بسعة تساوي (73.5 %) من القيمة الابتدائية 721 F/g وحتى 530 F/g في الشروط نفسها مظهراً سرعة شحن ومقدرة تفريغ عالية عند الشحن والتفريغ المتوسط والبطيء يوضح الجدول (1) مقارنة بين قيم السعة النوعية والثبات عند التدوير للفلم الهجين المحضر هنا وبين قيم اعمال منشورة لأخرين.

الجدول (1) السعة الكهربائية لالكتروودات منشورة وثباتها بالتدوير الفولطاً أمبيرومتري			
المرجع	ثبات التدوير	السعة النوعية	الاكترود المعدل
[22]	63% بعد 1000 دورة	1 A g ⁻¹ عند 272 F g ⁻¹	PANI flowers
[23]	80% بعد 1000 دورة	1 A g ⁻¹ عند 400 F g ⁻¹ at	PANI/MPC
[24]	87% بعد 1000 دورة	0.3 A g ⁻¹ عند 591 F g ⁻¹ at	PANI-G/CNFs
[25]	90.3% بعد 1000 دورة	0.1 A g ⁻¹ عند 424 F g ⁻¹ at	Paper-like CNT/PANI
[26]	96% بعد 10000 دورة	1 A g ⁻¹ عند 480 F g ⁻¹ at	3D RGO/S-PANI
[27]	96% بعد 600 دورة	0.5 A g ⁻¹ عند 432 F g ⁻¹ at	G-CNT-PANI
[28]	76% بعد 3000 دورة	1 A g ⁻¹ عند 527 F g ⁻¹ at	PANI/CNTs/G
[29]	90.2% بعد 1000 دورة	10 mV s ⁻¹ عند 450 F g ⁻¹	CNF/GO/PANI
[30]	70% بعد 1000 دورة	0.5 mA cm ⁻¹ عند 205 F g ⁻¹	PANI/RGO/CF
[31]	80% بعد 2000 دورة	5 mV s ⁻¹ عند 446 F g ⁻¹	rGO/PANI/VC
[32]	85% بعد 1000 دورة	1 A g ⁻¹ عند 511 F g ⁻¹	p-GC/PANI
[33]	97% بعد 1000 دورة	1 A g ⁻¹ عند 456 F g ⁻¹	3D CGR/CNTs/PANI
[33]	94% بعد 1000 دورة	0.5 A g ⁻¹ عند 638 F g ⁻¹	G/PANI/CNTs
هذا العمل	98% بعد 500 دورة	1 A g ⁻¹ عند 650 F g ⁻¹ 50 mV s ⁻¹ عند 525 F g ⁻¹	PANI/rGO

يعد تحليل طيوف المعاوقة الكهركيميائية (EIS) تقنية مهمة ومصدرًا غنياً بالمعلومات تساعد على تقييم خواص الناقلية الكهربائية وانتقال الشحنة بين سطح الاكترود والكهليليت. رسم طيف (EIS) بالمسح في مجال التردد من 100kHz الى 100mHz بمطال

0.01V في محلول 0.5M KCl بدلالة كمون الدارة المفتوحة ثم حلت المعطيات الناتجة باستخدام منحنيات نيكوست كما في الشكل (8-a) التي تظهر قسمين مميزين: قوس نصف دائرة في منطقة الترددات المرتفعة وخطاً مستقيماً تقريباً في منطقة الترددات المنخفضة.

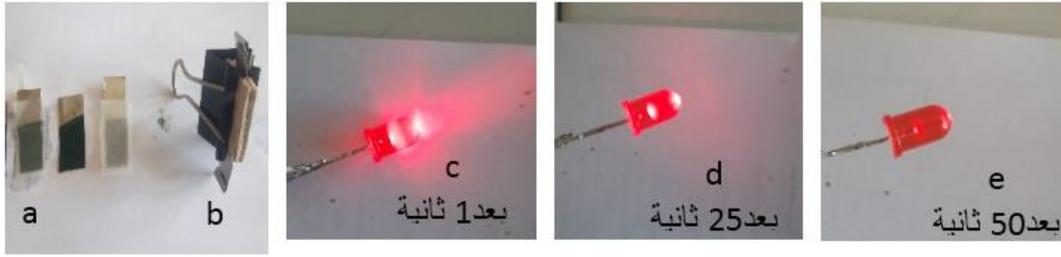


الشكل (8) : a - طيف المعاوقة الكهروكيميائية للأفلام rGO الباني والباني/rGO -b تكبير منطقة الترددات المرتفعة c - الدارة المكافئة المفترضة. ويظهر الطيف أن الفلم الهجين يظهر البياني الأكثر عمودية الموازي للمحور التخيلي في منطقة الترددات المنخفضة في الشكل (8-a,b) مما يشير إلى السلوك السعوي الأمثل [23]. يظهر الشكل "المدرج" بعد التكبير (8-b) لمنطقة الترددات المرتفعة أن الفلم الهجين يعطي R_s الأدنى. ولمزيد من فهم هذا السلوك قمنا بتطبيق المعطيات على نموذج الدارة الكهربائية المكافئة المبينة في الشكل (8-c) بقيم عناصرها مبينة في الجدول (2) يمثل القاطع للمحور الحقيقي في منطقة الترددات المرتفعة المقاومة R_s وهي المقاومة التسلسلية المكافئة المرتبطة بمجموع المقاومات الأيونية والمقاومة المتصلة للمادة الفعالة ومقاومة التماس. بينما في منطقة الترددات المنخفضة للكهرليت يمثل الخط المستقيم المقاومة الانتشارية Z_w الناتجة عن انتشار الكهرليت في مادة الالكترود [34]. وتمثل مقاومة انتقال الشحنة R_{ct} المقاومة الداخلية التي تسببها التفاعلات الفارداية وسعة الطبقة المضاعفة التي تحدث لدى سطح التماس بين الكهرليت والالكترود والتي يمكن قياسها مباشرة من قطر قوس نصف الدائرة (5.2Ω). تبين من مقارنة أقطار أنصاف الدوائر أن الفلم الهجين يمتلك R_{ct} الأصغر بالمقارنة مع للباني و rGO مما يدل على تناقص مقاومة انتقال الشحنة عبر سطح التماس بين الالكترود والكهرليت نتيجة تآزر مادتين فعاليتين معاً هما الغرافين و الباني [20].

الجدول (2): قيم عناصر الدارة الكهربائية المكافئة لفلم rGO وفلم Pani والفلم الهجين باني/rGO					
C dl (F)	W (Ω)	C (F)	Rct (Ω)	Rs (Ω)	
4.3×10^{-2}	9.7×10^{-4}	6.4×10^{-6}	276	94	rGO
5.9×10^{-3}	6×10^{-2}	1.2×10^{-2}	636	107	Pani
4×10^{-2}	4.6×10^{-2}	1×10^{-3}	5.2	94	rGO+Pani

تطبيق عملي: تنفيذ مكثفة فائقة كهروكيميائية من التركيبة المحضرة:

شكل الفلم الهجين الباني/ rGO على ركازة من رقاقة من النيكل الذي يقوم بدور مجمع للالكترونات بالتدوير الفولطامبيرومتر في كهرليت مكون من 0.1 M أنيلين مع rGO المحضر بالطريقة الخضراء بتركيز 1mg/mL في كهرليت من 0.5M H₂SO₄ لخمس دورات في نافذة كمون (-0.2 +1.2)V بسرعة مسح 50 mV/s في خلية ثلاثية الالكترودات , فترسب الفلم بلون أخضر موضح في الشكل (9-a). يجمع هذا الالكترود مع الكترود آخر مماثل محضر بالطريقة نفسها وجهاً لوجهه ← ويفصل بينهما فاصل مشرب بكهرليت 0.1N KCl وتختم المكثفة بمادة لاصقة خاملة كهربائياً كما في الشكل (9-b)



الشكل (9) : (a) : شرائح النيكل المحملة بالفلم الهجين لصناعة مكثفة فائقة. (b) تركيب الشرائح لتشكيل المكثفة الفائقة. (c): اضاءة الليد بعيد شحن النبيطة. (d): اضاءة الليد بعد 25 ثانية من بدء التفريغ. (e): اضاءة الليد بعد 50 ثانية من بدء التفريغ. شحنت النبيطة المكونة من ثلاث وحدات من المكثفة الفردية الموصوفة أعلاه لمدة 15 ثانية بتيار 130 mA وبفرق كمون 5 V ثم استخدمت لإنارة " ليد أحمر " فدامت اضاءته 50 ثانية الشكل (9-c-d-e)

4-الاستنتاجات:

تبرز هذه النتائج أهمية الأوليوروبين المستخلص من أوراق الزيتون كمادة مرجعة خضراء ورخيصة لإرجاع اكسيد الغرافين مقارنةً بالهدرازين (السام والغالي الثمن) في تحضير الغرافين من اكسيده. حقق الجمع بين الغرافين والبولي أنيلين التسليح الكربوني المطلوب والتآزر في خواص المادتين حيث يقدم الغرافين الناقلية الكهربية المرتفعة والثبات الميكانيكي الامثل والسطح النوعي الواسع لمادة سعوية ذات سلوك غير فارادائي ويقدم البولي أنيلين السعة الكبيرة بتفاعلات الاكسدة والارجاع الفارادائية التي يخضع لها للحصول على المكثفة الفائقة بطريقة سهلة قابلة للتوسع. اظهر الفلم خواصاً سعويه مميزة مؤدياً وظيفة الكتروليد مكثفة كهركيميائية فائقة بثبات جيد جداً اثناء 500 دورة شحن /تفريغ ومثله مقدرة شحن وتفريغ.

جرى تركيب مكثفة متجانسة حقيقية مكونة من ثلاث وحدات موصولة على التسلسل مؤلف كل منها من فلمين هجينين نانويين محملين على رقاقة النيكل وشحنها 15 ثانية وتفريغها بإضاءة مصباح ليد أحمر لمدة 50 ثانية. دليلاً عملياً على امكانية استخدام باني/rGO المحضر هنا في نبائط المكثفات الفائقة.

المراجع:

1. 1 Snook, Graeme A., Kao, Pon, Best, Adam S., (2011) Conducting-polymer-based supercapacitor devices and electrodes, Journal of Power Sources. Vol 196, (1), PP1-12 Clayton South, Australia
2. 1 K. S. Novoselov, A. K. Geim, (2004) Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films, SCIENCE, Vol306, (5696), PP.666-669, Department of Physics, University of Manchester, Manchester, UK.
3. 1 Yanwu Zhu,Shanthi Murali,Weiwei Cai,Xuesong Li,Ji Won Suk,Jeffrey R. Potts,Rodney S. Ruoff, (2010) Graphene and Graphene Oxide: Synthesis, Properties, and Applications, Advanced Materials, Vol22(46), PP5226-5226, University of Texas at Austin, (USA)
4. 1 Linjie Zhi andKlaus Müllen (2008) A bottom-up approach from molecular nanographenes to unconventional carbon materials, Journal of Materials Chemistry,(13), Max-Planck Institute for Polymer Research, Germany
5. 1 Rodrigo Salvatierra,Victor H.R.Souza,(2015),Graphene chemically synthesized from benzene at liquid–liquid interfaces, Carbon, Vol 93, PP924-932 Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná ,Brazil
6. 1 Azhar A. Pirzado, François Le Normand, Thierry Romero, Sandra Paszkiewicz, Vasiliki Papaefthimiou, Dris Ihiawakrim and Izabela Janowska, (2019) Few-Layer Graphene from Mechanical Exfoliation of Graphite-Based Materials: Structure-Dependent Characteristics ,ChemEngineering, Vol3(2), P37, Institut de Chimie et Procédés pour, University of Strasbourg, Strasbourg, France
7. 1 Khaled Parvez, (2014) Exfoliation of Graphite into Graphene in Aqueous Solutions of Inorganic Salts, Journal of the American Chemical Society, Vol136 (16), PP6083–6091,Max Planck Institute for Polymer Research, Ackermannweg, Germany
8. 1 Paulchamy B1, Arthi G2 and Lignesh BD3 (2015) A Simple Approach to Stepwise Synthesis of Graphene Oxide Nanomaterial, Journal of J Nanomedicine & Nanotechnology, Vol 6 (1), Hindusthan Institute of Technology, Coimbatore, India
9. 1 Huihua Li, Juan Song, Linlin Wang, (2017),Flexible all-solid-state supercapacitors based on polyaniline orderly nanotubes array Nanoscale, Nanoscale, Vol9, PP193-200, Key Laboratory for Organic Electronics and Information Displays & Institute of Advanced Materials, China
10. 1 A.AlMasri et al,(2020),Determination of trace Lead in water by anodic stripping voltammetry using dry olive leaves by modified carbon past electrode, journal of Damascus university,Vol36(1) Department of Chemistry, Faculty of Science, Damascus Syria,
11. 1 Paulchamy, Arthi and Lignesh BD, (2015), A Simple Approach to Stepwise Synthesis of Graphene Oxide Nanomaterial, Nanomedicine & Nanotechnology, Journal of Nanomedicine & Nanotechnology, Vol6, (1), Department of ECE, Hindusthan Institute of Technology, Coimbatore, India
12. 1 A. Baioun, H. Kellawi and A. Falah, (2017) A modified electrode by a facile green preparation of reduced graphene oxide utilizing olive leaves extract, journal of Damascus university Department of Chemistry, Faculty of Science, Damascus Syria,
13. 1 Sungjin Park a, b, Jinho an a, Jeffrey R. Potts a, Aruna Velamakanni a, Shanthi Murali a, Rodney S. Ruoff a, (2011) Hydrazine-reduction of graphite- and graphene oxide, Carbon, Vol49, (9), PP3019-3023, Department of Mechanical Engineering and the Texas Materials Institute, Austin, USA.
14. 1 Gvozdencovic Milica, Branimir Z. Jugovic, (2014), Electrochemical synthesis of electroconducting polymers,Hemijaska Industrija , Vol. 68, (6), PP673 – 684, Faculty of Technology and Metallurgy, Belgrade
15. 1 Korent, Anja (2020) A correlative study of polyaniline electropolymerization and its electrochromic behavior, Journal of The Electrochemical, Society Jožef Stefan Institute, Department for Nanostructured Materials, Slovenia
16. 1 Ming-jie Li. Chen-ming Liu, Yong-bing Xie, Hong-bin Cao, He Zhao, Yi Zhang, (2014) The evolution of surface charge on graphene oxide during the reduction and its application in electroanalysis, carbon, Vol 66, PP302-311. School of Chemical Engineering & Technology, Tianjin University, China
17. 1 Kaixuan sheng, et al, (2011), Layer by layer assembly of grapheme/polyaniline multilayer films and their application for electrochromic devices, polymer, Vol52, (24), PP5567-5572, Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing , China
18. 1Choi. Nanjundan Ashok Kumar, Hyun-Jung, (2012) Polyaniline-Grafted Reduced Graphene Oxide for Efficient Electrochemical Supercapacitors, American Chemical Society VOL6 (2), PP1715 –1723, Interdisciplinary School of Green Energy/Institute of Advanced Materials & Devices, Ulsan, South Korea.

19. 1 EI SN, Karakaya S. (2009) Olive tree (*olea europaea*) leaves: potential beneficial effect on human health, *Nutrition Reviews*, Vol 67, (1), PP632–638, Food Engineering Department, Nutrition Section, Ege University, İzmir, Turkey.
20. 1 PanboLiu, JingYan, XiaogangGao, YingHuang, YiqingZhang, (2018) Construction of layer-by-layer sandwiched graphene/polyaniline nanorods/carbon nanotubes heterostructures for high performance supercapacitors, *Electrochimica Acta*, Vol272, (10), PP77-87, MOE Key Laboratory of Material Physics and Chemistry Under Extradinary Conditions, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China
21. 1 Jintao, *et al*, (2011) high performance asymmetric supercapacitor fabrication with graphene-based electodes, *energy& environmental science*, Vol4, PP4009–4015 ,a Department of Chemical & Biomolecular Engineering, National University of Singapore, Engineering Drive, Singapore
22. 1 J R.R. Salunkhe, C. Young, J. Tang, T. Takei, Y. Ide, N. Kobayashia, Y. Yamauchi, et al, (2016), A high-performance supercapacitor cell based on ZIF-8-derived nanoporous carbon using an organic electrolyte, *Chem. Commun.* Vol52 PP4764–4767. World Premier International (WPI) Research Center for Materials Nanoarchitectonics (MANA), National Institute for Materials Science, Namiki, Tsukuba, Ibaraki, Japan
23. 1 J Y.Q. Dou, Y.P. Zhai, H.J. Liu, Y.Y. Xia, B. Tu, D.Y. Zhao, X.X. Liu, (2011), Syntheses of polyaniline/ordered mesoporous carbon composites with interpenetrating framework and their electrochemical capacitive performance in alkaline solution, Vol 196,(3), PP1608-1614, Department of Chemistry, Northeastern University, Shenyang, China
24. 1 Z.P. Zhou, X.F. Wu, (2014), High-performance porous electrodes for pseudo supercapacitors based on graphene-beaded carbon nanofibers surface-coated with nanostructured conducting polymers, *Journal of Power Sources*, Vol262:PP44–49, Blacksburg, Virginia, USA.
25. 1 C.Z. Meng, C.H. Liu, S.S. Fan, (2009), Flexible carbon nanotube/polyaniline paper-like films and their enhanced electrochemical properties, *Electrochem*, Vol11,(1), PP186-189, Tsinghua-Foxconn Nanotechnology Research Center and Department of Physics, Tsinghua, China
26. 1 Z.D.F. Gao, J.W. Yang, J. Huang, Q.L. Yang, C.X. Xiong, (2017), A three-dimensional graphene aerogel containing solvent-free polyaniline fluid for high performance supercapacitors, *Nanoscale* (45), State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, and School of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan, China
27. 1 C. Zhang, W.W. Tjiu, T.X. Liu, (2013), All-carbon composite paper as a flexible conducting substrate for the direct growth of polyaniline particles and its applications in supercapacitors, *Polym. Chem*, (24), State Key Laboratory of Molecular Engineering of Polymers, Department of Macromolecular Science, Fudan University, Road, Shanghai. China
28. 1 L.N. Jin, F. Shao, C. Jin, J.N. Zhang, P. Liu, M.X. Guo, S.W. Bian, (2017), High-performance textile supercapacitor electrode materials enhanced with threedimensional carbon nanotubes/graphene conductive network and in situ polymerized polyaniline, *Electrochim. Acta* Vol249, PP 387-394, College of Chemistry, Chemical Engineering and Biotechnology, Donghua University, China
29. 1 D.D. Xu, Q. Xu, K.X. Wang, J. Chen, Z.M. Chen, (2014), Fabrication of free-standing hierarchical carbon nanofiber/ graphene oxide/ polyaniline films for supercapacitors, *ACS Appl. Mater. Interfaces* Vol6(1), PP200–209, College of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou, China
30. 1 X. Jiang, Y.C. Cao, P.X. Li, J.Q. Wei, K.L. Wang, D.H. Wu, H.W. Zhu, (2015), Polyaniline/graphene/carbon fiber ternary composites as supercapacitor electrodes, *Mater. Lett.* Vol140, PP43-47. School of Materials Science and Engineering, State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, Key Laboratory of Materials Processing Technology of MOE, Tsinghua University, Beijing, China
31. 1 M. Hwang, J. Oh, J. Kang, K.D. Seong, Y.Z. Piao, (2016), enhanced active sites possessing three-dimensional ternary nanocomposites of reduced graphene oxide/polyaniline/Vulcan carbon for high performance supercapacitors, *Electrochim. Acta* Vol221, PP23-30, Program in Nano Science and Technology, Republic of Korea
32. 1 W. Fan, Y.E. Miao, L.S. Zhang, Y.P. Huang, T.X. Liu, (2015), Porous graphene-carbon nanotube hybrid paper as a flexible nano-scaffold for polyaniline immobilization and application in all-solid-state supercapacitors, *RSC Adv*,(39), State Key Laboratory of Molecular Engineering of Polymers, Department of Macromolecular Science, Fudan University, Shanghai ,China
33. 1 E.H. Jo, H.D. Jang, H. Chang, S.K. Kim, J.H. Choi, C.M. Lee, (2017), 3D networkstructured crumpled graphene/carbon nanotube/polyaniline composites for supercapacitors, *ChemSusChem*, Vol10(10),

PP2210-2217, Resources Utilization Research Center, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Yuseong-gu, Deajeon, Republic of Korea.

34. 1 Kai Chi 1, Zhey Zhang, Jiangbo Xi, Yongan Huang, Fei Xiao, Shuai Wang, Yunqi Liu, (2014), Freestanding graphene paper supported three-dimensional porous graphene-polyaniline nanocomposite synthesized by inkjet printing and in flexible all-solid-state supercapacitor, ACS Appl. Mater. Interfaces, Vol6(18), PP16312–16319, School of Chemistry & Chemical Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan, China