

환원된 그래핀 옥사이드/전도성 고분자 복합체를 이용한 플렉시블 에너지 저장 매체의 개발

정현택 · 조재봉 · 김장훈 · 김용렬[†]

대진대학교 에너지환경공학부
(2017년 5월 24일 접수; 2017년 6월 13일 수정; 2017년 6월 15일 채택)

Preparation of flexible energy storage device based on reduced graphene oxide (rGO)/conductive polymer composite

Hyeon Taek Jeong · Jae Bong Cho · Jang Hun Kim · Yong Ryeol Kim[†]

*Division of Energy and Environmental Engineering, Daejin University, Pocheon, 487-711, Korea
(Received May 24, 2017; Revised June 13, 2017; Accepted June 15, 2017)*

요약 : 에너지 저장 매체는 소형화, 고효율화 및 그린에너지 정책에 부합하면서 연구개발이 진행되고 있으며 유연성과 신축성을 갖는 디스플레이나 웨어러블 전자기기의 발전에 상응하는 에너지 저장 매체의 개발이 시급한 상황으로 이를 실현 할 수 있는 물질 가운데, 탄소나노 재료중의 하나인 그래핀과 그래핀 하이브리드와 같은 뛰어난 전기화학적 특성을 지니고 있는 나노 재료가 각광을 받고 있다. 또한 슈퍼커패시터와 배터리 및 연료전지 등과 같은 에너지 저장 소자에 응용하기 위한 연구가 활발하게 진행 중에 있으며, 여러 가지 에너지 저장 매체 중 단시간에 고출력을 구현하고 장시간 신뢰성을 갖추며, 빠른 충·방전 순환특성을 가지는 슈퍼커패시터는 차세대 에너지원으로 많은 관심을 받고 있다.

본 연구에서는 플렉시블한 특성을 갖는 그래핀과 전도성 고분자 하이브리드 전극을 기반으로 하는 슈퍼커패시터를 개발하고자 하였으며 환원된 그래핀 옥사이드/폴리피롤 복합재료를 이용하여, 전기화학적 특성을 최대화 하였다. 그 결과 굽힘 시험 전 전극의 초기 용량값은 198.5 F g^{-1} 이었으며, 500번의 굽힘 시험 후 128.3 F g^{-1} 로 감소하는 것을 확인하였으나, 전극의 초기 전기 용량 값의 65 %의 성능을 유지하였다.

주제어 : 탄소나노재료, 그래핀, 그래핀 하이브리드, 유연성 슈퍼커패시터, 그래핀/전도성 고분자 복합재료

Abstract : Nanocarbon base materials such as, graphene and graphene hybrid with high electrochemical performances have great deal of attention to investigate flexible, stretchable display and wearable electronics in order to develop portable and high efficient energy storage devices. Battery, fuel cell and supercapacitor are able to achieve those properties for flexible, stretchable and wearable electronics, especially the supercapacitor is a promise energy storage device due to their remarkable properties including high power and energy density, environment friendly, fast charge-discharge and high stability.

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

In this study, we have fabricated flexible supercapacitor composed of graphene/conductive polymer composite which could improve its electrochemical performance. As a result, specific capacitance value of the flexible supercapacitor (unbent) was 198.5 F g^{-1} which decreased to 128.3 F g^{-1} (65% retention) after 500th bending cycle.

Keywords : nanocarbon base materials, graphene, graphene hybrid, flexible supercapacitor, graphene/conductive polymer composite.

1. 서론

소형이면서도 가벼운 휴대용 전자기기의 개발에 많은 관심과 연구가 활발하게 진행되고 있으며 또한 유연성을 갖는 전자기기는 휴대용 전자기기, 연성의 압전 센서 및 바이오 센서, 여러 가지 웨어러블 전자기기 및 디스플레이 등 차세대 전자기기와 관련하여 큰 관심을 받고 있으며 이러한 차세대 전자기기의 발전에 있어서, 동력을 공급해줄 수 있는 유연성을 지닌 에너지 저장 장치 또한 연구가 활발하게 진행 중에 있다 [1-3]. 에너지 저장 매체 중에는 배터리, 연료 전지, 슈퍼커패시터 등 여러 가지의 저장매체가 있으며, 특히 슈퍼커패시터는 유전체의 거리를 짧게 하여 소형으로도 F (Farad) 단위의 매우 큰 정전 용량을 얻을 수 있고, 충·방전 시간이 굉장히 짧으며, 과충전, 과방전을 하여도 전지의 수명에 영향이 없고 환경 친화적이라는 장점을 가짐으로써 차세대 에너지 저장 매체로 각광을 받고 있다 [4, 5]. 슈퍼커패시터의 크기 및 용도에 따라 분류할 수 있는데, 소형은 전원 차단시 전자기기의 백업용 전원으로 이용되며, 중·대형 제품에서는 하이브리드 전원 시스템, 자동차의 백업 전원, 완구용 모터 구동전지 대체용 전원 등 그 용도의 활용범위가 매우 다양하게 적용되고 있는 실정이다 [6-8]. 최근에는 소형 보다는 중대형 슈퍼커패시터의 적용 분야에 대한 시장이 확대될 것으로 예상되어 이에 대한 연구개발이 활발히 진행되고 있으며, 최근에는 2차전지에 비하여 충·방전속도와 사이클 수명이 우수하여 2차 전지와 병용 및 대체 가능한 에너지 저장 매체로 큰 관심을 받고 있다 [9-11]. 그러므로 슈퍼커패시터는 고출력 펄스 파워를 이용하여, 소형경량의 고출력 전기·화학적 에너지 저장 장치로써, 군사용, 우주항공 및 의료용 등의 고부가 장치의 전원 공급 장치로 응용 될 것으로 예상된다. 따라서 본 연

구에서는 최근 큰 주목을 받고 있는 그래핀과 전도성 고분자를 이용하여 유연성을 갖는 에너지 저장 재료를 개발 하였으며 여러 가지 전기화학적 기법을 통하여 이를 분석 하였다. 또한 본 연구에서는 그래핀의 단점, 즉 re-stacking 되는 문제를 보완하고 전기화학적 특성을 향상시키기 위해서 그래핀 표면에 전도성 고분자를 코팅 하여 전극물질로 사용함으로써 반복 적층 되려는 그래핀의 단점을 보완 하였으며, 전도성 고분자의 특성을 이용하여 산화-환원반응을 이용함으로써 그래핀과 전도성 고분자 복합체의 전기 화학적 특성을 향상 시키었다.

2. 실험

2.1. 재료

본 연구에서 전극 재료로 사용한 graphite 는 한화케미칼 (Hanwha Chem.)에서 구입 하였으며, 전 처리 과정을 통하여 전극물질로 사용하였다. 전도성 고분자 즉, 전극 재료로 전도성 고분자는 폴리피롤 (polypyrrole)을 Sigma-Aldrich로부터 구입하였으며 별도의 정제과정 없이 사용하였다. *N,N*-dimethylformamide (DMF), 질산, 황산 그리고 에탄올은 삼전순약공업 (주)에서 구입하여 별도의 정제과정 없이 사용하였으며, 증류수 (D.I. water) (저항 18 W/cm)는 정수장치(pure power I +, 휴먼 코퍼레이션)를 이용하여 얻었다. 또한 금이 코팅된 polyethylene terephthalate (PET)는 Delta Technology, Inc. 사로부터 구입하여 전극을 제작하기 위한 플렉시블 기판 (substrate)로 사용하였다.

2.2. 환원된 그래핀 옥사이드 (rGO)의 제조

환원된 그래핀 옥사이드 (rGO)의 제조를 위해 graphite powder를 modified Hummer's[12]방법

에 의해 산화시켜 graphene oxide(GO)를 제조하였다. 그 다음 GO 6 g을 200 mL의 증류수에 분산시키기 위해 60분간 초음파 처리를 한 후, 1800 mL의 증류수를 추가하여 60분간 초음파 처리를 하였다. 또한, GO를 환원시키기 위하여, 60 μ L의 하이드라진과 400 μ L의 암모니아를 첨가하여 90°C에서 1시간 동안 교반한 후, 300 μ L의 하이드라진을 첨가하고 2시간 동안 교반하였다. 환원된 그래핀 옥사이드 (rGO)는 0.2 μ m 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE-H)이 코팅된 친수성 여과지를 이용하여 여과하고 증성이 될 때까지 증류수로 여러 번 세척 하였으며, 환원된 그래핀 옥사이드 (rGO)에 남아있는 용매를 제거하기 위해서 100°C의 오븐에서 24 시간 동안 건조하였다.

2.3. 환원된 그래핀 옥사이드 (rGO)/폴리 피롤 (Polypyrrole) 복합체 제조

환원된 그래핀 옥사이드(rGO) 0.5 mg 과 *N,N*-dimethylformamide (DMF) 1 환원된 그래핀 옥사이드와 전도성 고분자인 폴리피롤의 복합 재료를 제조하기 위하여, 환원된 그래핀 옥사이드와 분산제로 cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) 50 mg을 30 mL의 증류수에 넣고 30분간 초음파 처리를 하여 환원된 그래핀 옥사이드를 증류수에 분산 하였으며, 분산된 용액에 140 mg의 피롤을 첨가하여 추가로 30분간 초음파 처리를 실시하고 환원된 그래핀 옥사이드와 피롤용액에 미리 준비해 놓은 dopan [ammonium persulfate(APS) 476 mg/10 mL(증류수)]를 첨가하고 피롤의 중합을 위하여 10분간 초음파 처리를 실시하였다. 초음파 처리가 끝난 용액에 450 mL의 증류수를 넣고 7°C에서 약 48 시간동안 냉장보관하여 피롤의 중합도를 높인 후, 환원된 그래핀 옥사이드/폴리피롤 복합재료를 멤브레인 필터를 이용하여 여과 시키고 수거된 복합재료에 남아있는 용매를 제거하기 위해서 70°C의 진공 오븐에서 건조하여 환원된 그래핀 옥사이드/폴리피롤 복합재료를 제조하였다. 또한, 환원된 그래핀 옥사이드/폴리피롤 복합재료 (15 mg)를 20 mL의 *N,N*-dimethylformamide (DMF)에 첨가한 후 1시간동안 초음파 처리를 하여 전극재료로 사용할 분산액을 제조 하였다.

2.4. 환원된 그래핀 옥사이드 (rGO)/폴리 피롤 (Polypyrrole) 복합체 기반의 플렉시블 전극 제조

플렉시블 기판으로 사용할 금이 코팅된 PET를 1cm x 4cm의 크기로 잘라 4개를 준비한 후 기판의 불순물을 제거하기 위해서 에탄올을 이용하여 세척한 뒤, 60°C의 오븐에서 30분 동안 건조시켜 기판 표면에 남아 있는 용매를 제거하였다. PET기판을 슬라이드 글라스 이용해 hot plate위에 고정시킨후 70°C ~ 80°C로 유지하면서 기판으로부터 15 cm 거리에서 10 mL의 환원된 그래핀 옥사이드/폴리피롤 복합재료 용액을 air brush를 이용하여 분사속도를 0.15 mL/min으로 기판위에 스프레이 코팅을 실시 후 120°C 오븐에서 12시간 동안 건조를 통하여 전극에 남아있는 용매를 제거하여 분석을 실시하였다.

2.5. 분석

전극의 표면을 분석하기 위하여 전자주사현미경(SEM)을 (Philips XL30SFEG SEM) 사용하였으며, 가속전압은 5 kV 방출전류는 210 μ A를 적용하였으며, 전기화학적 특성은 원아테크사의 ZIVE SP2 work station을 이용하여 분석하였다. 모든 전기 화학적 분석은 3전극 시스템을 사용하였고, 이때 전해질은 1몰의 황산나트륨 (Na_2SO_4) 용액을 사용하여 0 ~ 500 번까지의 굽힘 시험 (bending test)하에서 전기화학적 거동을 측정하였다. 이 때, cyclic voltammetry (CV) 측정은 상온에서 100 mV s^{-1} 의 주사속도로 하였으며 (initial potential: -0.2 V, switching potential: 0.8 V), Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)는 주파수 범위를 0.01 mHz ~ 100 KHz로, open circuit에서 10 mV (rms)의 진폭하에서 측정 하였다. 또한, Galvanic charge/discharge (GCD)는 일정한 전류밀도를 1 A g^{-1} 으로 설정하여 1 V까지 측정 하였다. 전극의 전기 용량값은 다음과 같은 식에 의해서 계산되었다 [9, 10].

$$C = \frac{I \times \Delta t}{\Delta V \times m}$$

여기에서 C는 전기 용량 값, I는 전류밀도, Δt 는 방전시간, ΔV 는 방전시간 동안의 potential 변화를 나타내며, m은 전극물질의 무게를 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 그래핀 옥사이드와 환원된 그래핀

옥사이드의 물리적 특성 분석

그래핀의 환원 전과 후의 물리적 특성을 비교하기 위하여 X선 회절 분석을 하였으며 그 결과는 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서와 같이, 그래핀 옥사이드의 X선 분석 peak는 $2\theta = 11.01^\circ$ (d -spacing $\sim 8.05 \text{ \AA}$)에서 관찰되었으며, 환원된 그래핀 옥사이드의 peak는 24.08° (d -spacing $\sim 3.7 \text{ \AA}$)에서 나타내었다. 환원된 그래핀 옥사이드의 peak는 그래핀 옥사이드의 peak에 비해서 오른쪽으로 이동하였으며, 피크의 강도 역시 현저하게 줄어들었으며, 이러한 현상은 환원된 그래핀 옥사이드의 층들이 많은 부분 박리되어 있다는 것으로, 박리된 층들의 층간 거리가 감소했다는 것을 알 수 있었다[13].

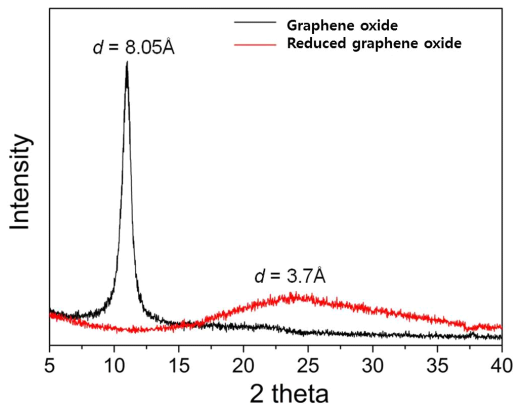


Fig. 1. X-ray diffraction (XRD) patterns of graphene oxide (GO) and reduced graphene oxide (rGO).

3.2. 그래핀 옥사이드와 환원된 그래핀

옥사이드의 X선 광전자 분광 분석

환원 전과 후의 그래핀 옥사이드와 환원된 그래핀 옥사이드의 원소결합 배열을 분석해 보기 위해서 Fig. 2에 X선 광전자 분광 분석의 결과를 나타내었다. Fig. 2의 a와 c는 각각 환원된 그래핀 옥사이드와 그래핀 옥사이드의 X선 광전자 분광의 그래프를 나타내고 있으며, C_{1s} 와 O_{1s} 피크는 각각 287과 535 eV에서 관찰되었다. Fig. 2의 a와 b에서 나타난 환원된 그래핀 옥사이드의 atomic ratio와 피크의 강도는 환원 전과 비교하

여 보았을 때 상당히 감소된 것을 확인 할 수 있었으며, 이는 그래핀 옥사이드의 환원과정에서 탈산소화에 의해서 나타난 현상으로 사료되며[14], 그래핀 옥사이드와 환원된 그래핀 옥사이드의 물리적 특성을 표 1에 나타내었으며, 이러한 결과로 미루어 보았을 때 그래핀 옥사이드의 환원이 효과적으로 되었다고 사료된다.

Table. 1. Physical properties of the GO and rGO

	XRD	XPS
	d-spacing (nm)	O_{1s}/C_{1s} (atomic ratio)
GO	9.05	1.5
rGO	3.7	0.8

3.3. 반복적 굽힘시험 (bending test)에 따른 환원된 그래핀 옥사이드/폴리피롤 (polypyrrole) 복합재료 전극의 전기 화학적 특성 분석

반복적인 굽힘시험 (bending test) 후에 환원된 그래핀 옥사이드/폴리 피롤 (polypyrrole) 복합재료 전극의 전기화학적 거동 및 특성을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3a는 환원된 그래핀 옥사이드/폴리피롤(polypyrrole) 복합재료 전극의 반복적인 굽힘 시험 (0~500회)후에 측정된 cyclic voltammetry (CV)를 나타내었으며, 그 결과 반복적인 굽힘 시험 (bending test) 후에 점진적으로 CV의 current가 감소하는 경향을 보였다. 이러한 현상은 전극의 반복적 응력에 대한 전극의 피로도가 누적됨에 따른 전기 전도도가 감소하였으며 이때 전극의 전기 전도도 감소는 전극과 전해질의 계면사이에서 전하의 이동을 저하시켜 내부 저항을 증가시키고 current를 감소시키는 요인으로 작용 되었다고 사료된다. 그러나 응력을 가하기 전 환원된 그래핀 옥사이드/폴리피롤 (polypyrrole) 복합재료 전극의 CV 곡선을 보면 사각형 모양의 곡선이 측정된 것을 확인 할 수 있었으며, 전극의 재료로 사용된 전도성 고분자 (폴리피롤)와 전해질의 산화-환원 반응에 의해서 생긴 peak가 선명히 나타나는 것을 확인할 수 있었다 [15-17]. 이러한 산화-환원 peak는 환원된 그래핀 옥사이드/폴리피롤(polypyrrole) 복합재료 전극의 전기 용량 값을 높이는 데에 큰 역

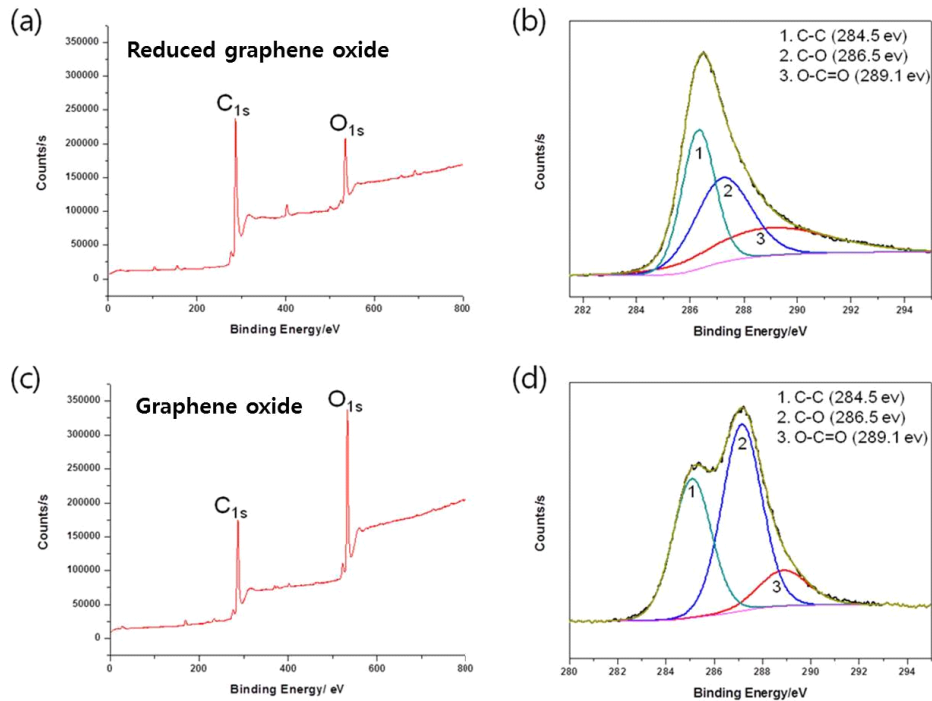


Fig. 2. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) of : (a), (b) rGO and (c), (d) GO.

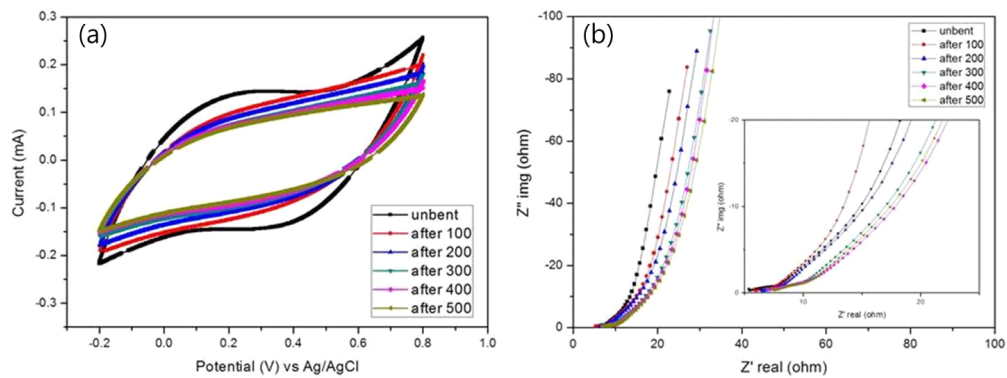


Fig. 3. Cyclic voltammetry (CV) and Nyquist plot of the flexible reduced graphene oxide (rGO)/polypyrrole composite electrodes as a function of bending cycle.

할을 하였다고 판단된다[17].

또한, 전기화학적 임피던스법을 사용하여 환원된 그래핀 옥사이드/폴리 피롤 (polypyrrole) 복합재료의 전극과 전해질 계면 사이의 전기화학적

특성을 분석하여 Fig. 3b에 나타내었다. Fig. 3b에서와 같이 응력을 가하기 전 환원된 그래핀 옥사이드/폴리피롤 (polypyrrole) 복합재료의 전극의 내부저항은 5.3Ω 으로 측정되었으나 100번

에서 500 번의 굽힘 시험 후에는 내부저항이 각각 5.7Ω , 6.3Ω , 6.7Ω , 6.9Ω , 7.3Ω 으로 증가되는 경향을 나타내었다. 이는 반복적인 응력에 의한 전극의 피로도 누적과 전기 전도도 감소로 인한 환원된 그래핀 옥사이드/폴리피롤(polypyrrole) 복합재료 전극과 전해질 계면에서의 전하이동과 관련된 저항이 증가함에 따라 나타나는 현상이라고 사료되며, CV 결과와도 일치하는 것을 확인 하였다[18].

반복적인 굽힘 시험 후에 환원된 그래핀 옥사이드/폴리 피롤 (polypyrrole) 복합재료의 전극의 안정성 확인을 위하여 충·방전 시험을 Fig. 4a에 나타내었다. 그 결과, 환원된 그래핀 옥사이드/폴리피롤 (polypyrrole) 복합재료의 전극의 충·방전 시간이 굽힘 시험의 횟수 증가에 따라서 줄어드는 현상을 나타내었으며, 이것은 CV와 전기화학적 임피던스법으로 확인한 환원된 그래핀 옥사이드/폴리피롤(polypyrrole) 복합재료의 전극의 전기화학적 거동과 마찬가지로 전극의 전기화학적

특성이 굽힘 시험에 따라 감소되었다는 것을 나타내며, 특히 전극의 전기 용량값이 감소되는 결과를 나타내었다[19].

또한, Fig. 4b에서와 같이 전극의 굽힘 시험 전 전극의 초기 용량값은 198.5 ± 1.1 (mean \pm S.D., n=10개 전극) $F g^{-1}$ 으로 확인 되었으며, 500 번의 굽힘 시험 후에는 128.3 ± 1.3 (mean \pm S.D., n=10개 전극) $F g^{-1}$ 으로 감소하는 결과를 나타내었다. 이것은 환원된 그래핀 옥사이드/폴리피롤(polypyrrole) 복합재료 전극의 전기화학적 특성이 반복적인 굽힘 시험에 의해서 감소된 것을 알 수 있었고, 굽힘 시험으로 인하여 환원된 그래핀 옥사이드/폴리피롤(polypyrrole) 복합재료의 전극의 표면에 물리적인 손상이 있다는 것을 간접적으로 나타내었다. 그러나, Fig 4c에서와 같이 환원된 그래핀 옥사이드/폴리피롤 (polypyrrole) 복합재료 전극은 500번 굽힘 시험 후에도 전극의 초기 전기 용량 값의 65%의 성능을 유지함을 알 수 있었다.

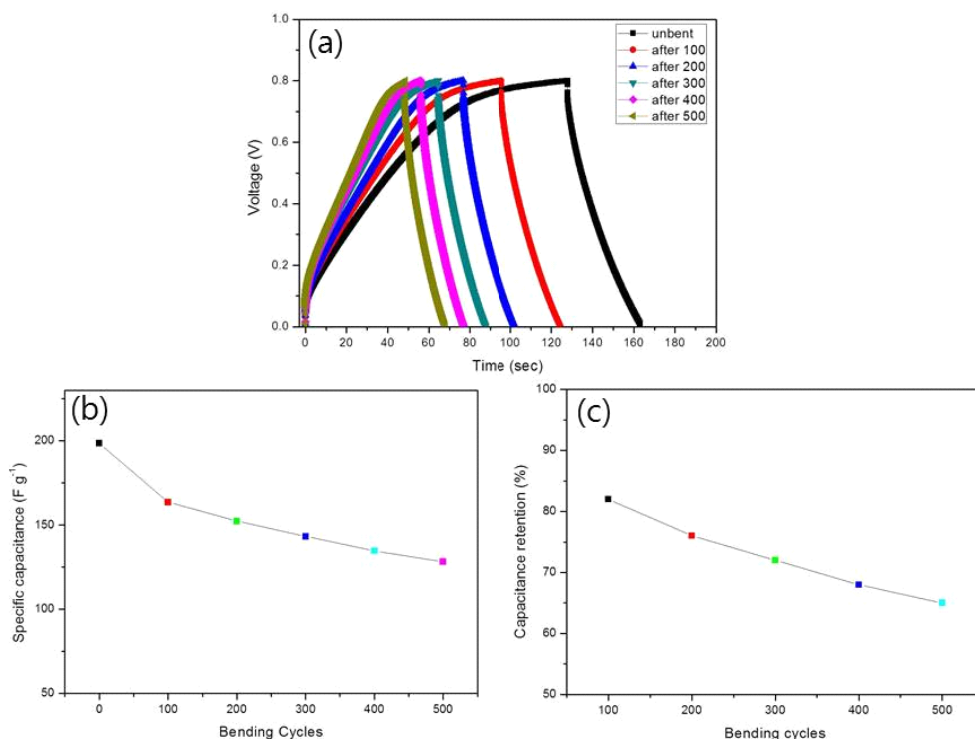


Fig. 4. Galvanostatic Charge/Discharge (a) and specific capacitance (b), (c) of the flexible reduce graphene oxide (rGO)/polypyrrole composite electrodes as a function of bending cycle.

3.4. 반복적 굽힘시험 (bending test)에 따른 환원된 그래핀 옥사이드/폴리피롤 (polypyrrole) 복합재료 전극의 표면 분석

반복적인 굽힘 시험에 따른 전기화학적 특성이 감소함에 따라 반복적인 응력에 대하여 전극 표면의 변화 유무를 살펴보고자 전자주사현미경 (SEM)을 통하여 Fig. 5에 나타내었다. 굽힘 시험 전 전극의 표면 모습은 Fig. 5의 a와 c에 나타내었으며, 반복적 응력 전에는 전극 표면의 손상이나 다른 변화 없이 전극물질이 도포되어 있는 것을 확인 할 수 있었다. 그러나 Fig. 5의 b와 d에서 보는 것과 같이 반복적인 굽힘 시험 후에는 환원된 그래핀 옥사이드/폴리피롤 (polypyrrole) 복합재료 전극의 표면에 많은 균열이 발생한 것을 확인 할 수 있었다. 이러한 반복적인 굽힘 시험 후에 전극의 표면에 발생한 균열은 환원된 그래핀 옥사이드/폴리피롤 (polypyrrole) 복합재료 전극의 전기 전도도 감소와 전해질과의 전기 화학적 반응에서 전자의 원

활한 이동을 방해하여 내부저항을 증가 시키는 요소로 작용 할 수 있으며, 결과적으로 전극의 전기 화학적 특성, 즉 전기 용량 값을 감소시키는 결과와 부합된다고 사료된다[20].

4. 결론

본 연구에서는 환원된 그래핀 옥사이드/폴리피롤(polypyrrole) 복합재료를 이용하여 전극과 전해질 사이에서 산화-환원 반응을 이용하여 전극의 전기화학적 특성을 극대화 하고자 하였으며 환원된 그래핀 옥사이드/폴리피롤(polypyrrole) 복합재료 전극은 Cyclic Voltammetry (CV), Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) 및 Galvanostatic Charge/Discharge (GCD) 와 같은 다양한 전기화학적 분석 기법을 통하여 그 특성을 분석 하였다.

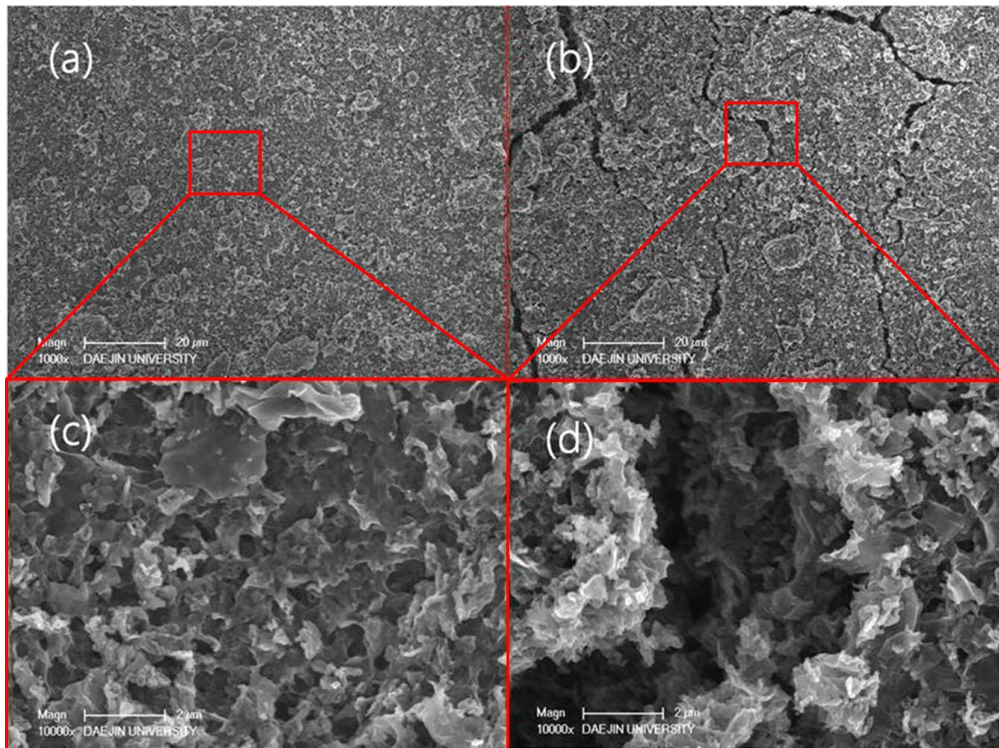


Fig. 5. Surface morphology of the flexible reduced graphene oxide (rGO)/polypyrrole composite electrodes: (a), (c) before the bending cycle, (b), (d) after application of 500th bending cycle.

굽힘 시험 전 전극의 초기 용량 값은 198.5 ± 1.1 (mean \pm S.D., $n=10$ 개 전극) $F\ g^{-1}$ 으로 확인 할 수 있었으며, 이 값은 500번의 굽힘 시험 후에 128.3 ± 1.3 (mean \pm S.D., $n=10$ 개 전극) $F\ g^{-1}$ 으로 감소되는 결과를 확인 할 수 있었다. 이러한 전기 용량 값의 감소는 반복적인 굽힘 시험 후에 전극 표면의 물리적인 변화에 기인 하는 것으로 사료된다.

환원된 그래핀 옥사이드/폴리피롤(polypyrrole) 복합재료 전극은 500번 굽힘 시험 후에도 전극의 초기 전기 용량값의 65 %를 유지하는 성능을 유지할 수 있는 것으로 확인 할 수 있었다.

환원된 그래핀 옥사이드/폴리피롤(polypyrrole) 복합재료 전극의 반복적인 응력 후에 전기화학적 특성 감소는 앞으로 이온성 액체를 포함하는 젤 형태나 고분자 전해질의 개질을 통하여 전극의 전기 화학적 특성을 향상 시킬 수 있을 것으로 사료되며, 이러한 유연성을 갖는 탄소나노재료 기반의 전극은 가까운 미래에 상용화될 웨어러블 전자기기나 유연성을 갖는 소자 및 전자기기에 응용이 가능한 재료로서의 가능성을 확인 할 수 있었다.

References

1. C. Warwar and M. S. Silverstein, Ball of string. *Materials Today*, **16**(7), 297 (2013).
2. D.-H. Kim, R. Ghaffari, N. Lu, J.A. Rogers, Flexible and stretchable electronics for biointegrated devices, *Annual review of biomedical engineering*, **14**, 113 (2012).
3. R.C. Webb, A.P. Bonifas, A. Behnaz, Y. Zhang, K.J. Yu, H. Cheng, M. Shi, Z. Bian, Z. Liu, Y.-S. Kim, Ultrathin conformal devices for precise and continuous thermal characterization of human skin, *Nat. Mater*, **12**, 938 (2013).
4. C. Wang, G.G. Wallace, Flexible Electrodes and Electrolytes for Energy Storage, *Electrochim. Acta*, **175**, 87 (2015).
5. A. Chandra, Ion conduction in crystalline superionic solids and its applications, *Eur. Phys. J. Appl. Phys*, **66**, 30905 (2014).
6. K.-T. Lee, N.-L. Wu, Manganese oxide electrochemical capacitor with potassium poly (acrylate) hydrogel electrolyte, *J. Power Sources*, **179**, 430 (2008).
7. N. Choudhury, S. Sampath, A. Shukla, Hydrogel-polymer electrolytes for electrochemical capacitors: an overview, *Energy & Environmental Science*, **2**, 55 (2009).
8. S.R. Prabakaran, R. Vimala, Z. Zainal, Nanostructured mesoporous carbon as electrodes for supercapacitors, *J. Power Sources*, **161**, 730 (2006).
9. A.S. Shaplov, R. Marcilla, D. Mecerreyes, Recent Advances in Innovative Polymer Electrolytes based on Poly(ionic liquid)s, *Electrochim. Acta*, **175**, 18 (2015).
10. L. Yunze, L. Jianlin, X. Jie, C. Zhaojia, Z. Lijuan, L. Junchao, W. Meixiang, Specific heat and magnetic susceptibility of polyaniline nanotubes: inhomogeneous disorder, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **16**, 1123 (2004).
11. Y. Liao, C. Sun, S. Hu, W. Li, Anti-thermal shrinkage nanoparticles/polymer and ionic liquid based gel polymer electrolyte for lithium ion battery, *Electrochim. Acta*, **89**, 461 (2013).
12. L. Yunze, C. Zhaojia, S. Jiaoyan, Z. Zhiming, Z. Lijuan, H. Kun, W. Meixiang, J. Aizi, G. Changzhi, D. Jean Luc, Magnetoresistance studies of polymer nanotube/wire pellets and single polymer nanotubes/wires, *Nanotechnology*, **17**, 5903 (2006).
13. A. Nishimoto, M. Watanabe, Y. Ikeda, S. Kohjiya, High ionic conductivity of new polymer electrolytes based on high molecular weight polyether comb polymers, *Electrochim. Acta*, **43**, 1177 (1998).
14. A. Lewandowski, A. Świdarska, New composite solid electrolytes based on a polymer and ionic liquids, *Solid State Ionics*, **169**, 21 (2004).
15. X. Yan, X. Zhang, H. Liu, Y. Liu, J. Ding, Y. Liu, Q. Cai, J. Zhang, Fabrication of SDBS intercalated-reduced graphene oxide/polypyrrole nanocomposites

- for supercapacitors, *Synthetic Metals*, **196**, 1 (2014).
16. A. Balducci, F. Soavi, M. Mastragostino, The use of ionic liquids as solvent-free green electrolytes for hybrid supercapacitors, *Appl Phys A*, **82**, 627 (2006).
 17. Y.J. Kang, H. Chung, C.-H. Han, W. Kim, All-solid-state flexible supercapacitors based on papers coated with carbon nanotubes and ionic-liquid-based gel electrolytes, *Nanotechnology*, **23**, 065401 (2012).
 18. C.-W. Liew, S. Ramesh, A. Arof, Investigation of ionic liquid-doped ion conducting polymer electrolytes for carbon-based electric double layer capacitors (EDLCs), *Materials & Design*, **92**, 829 (2016).
 19. G. Hirankumar, S. Selvasekarapandian, M.S. Bhuvaneshwari, R. Baskaran, M. Vijayakumar, AC impedance studies on proton conducting polymer electrolyte complexes (PVA+CH₃COONH₄), *Ionics*, **10**, 135 (2004).
 20. N. Kurra, S. Kiruthika, G.U. Kulkarni, Solution processed sun baked electrode material for flexible supercapacitors, *RSC Advances*, **4**, 20281 (2014).