

Применение полианилина и полипиррола в электронике

Application of polyaniline and polypyrrole in electronics

Я.О. МЕЖУЕВ, М.И. ШТИЛЬМАН, Ю.В. КОРШАК

Y.O. MEZHUEV, M.I. SHTILMAN, YU.V. KORSHAK

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia

valsorja@mail.ru

Рассмотрены аспекты применения азотсодержащих полисопряженных систем в электронике. Показано, что применение полианилина и полипиррола в изготовлении конструктивных элементов источников тока и суперконденсаторов имеет существенные перспективы для повышения эффективности функционирования этих устройств. Показана принципиальная возможность применения полианилина в создании электрохромных дисплеев и фотовольтаических элементов.

Ключевые слова: полианилин, полипиррол, источники тока, суперконденсаторы, электроника

Aspects of application of nitrogen-containing polyconjugated systems in electronics are considered. It is shown that the use of polyaniline and polypyrrole in the manufacture of structural elements of current sources and supercapacitors has significant prospects for increasing the efficiency of these devices. The fundamental possibility of using polyaniline in the creation of electrochromic displays and photovoltaic cells is shown.

Keywords: polyaniline, polypyrrole, current sources, supercapacitors, electronics

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-7-8-28-31

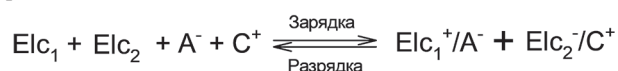
Введение

Сопряженные полиароматические амины и полипиррол обладают электрической проводимостью и активностью в окислительно-восстановительных процессах, что обеспечило значительные перспективы их применения в электротехнике для изготовления элементов конструкций конденсаторов высокой емкости (суперконденсаторов) и материалов электродов источников тока (батарей).

Суперконденсаторы перспективны для накопления электрической энергии и ее отдачи потребителям в зависимости от времени суток. Особые надежды связаны с применением суперконденсаторов в автомобильной промышленности, в том числе при производстве тяжелого и общественного транспорта. По принципу действия суперконденсаторы подразделяют на электростатические двуслойные суперконденсаторы и псевдоконденсаторы. Электростатический двуслойный суперконденсатор способен к накоплению электрической энергии за счет формирования двойных электрических слоев на границе раздела электрод/электролит в результате адсорбции ионов на поверхности электрода из электролита [1].

Суперконденсаторы на основе полисопряженных систем

Процессы зарядки и разрядки электростатического двуслойного суперконденсатора основаны на смещении положения следующего равновесия [1]:



где: Elc₁ и Elc₂ – электроды; A⁻ – анион; C⁺ – катион.

Конструкция электростатического двуслойного суперконденсатора предполагает отсутствие ионного обмена между электродами, а также процессов передачи электронов через электроды или электролит [1]. Электростатические двуслойные конденсаторы представляют собой две камеры, разделенные сепаратором, наполненные твердым пористым проводником, помещенным в среду органического или неорганического электролита. Каждая из камер ограничена с одной стороны сепаратором, а с другой стороны коллектором, выполненным из проводящего металла, на поверхность которого нанесен пористый материал электрода. В качестве проводников для изготовления коллекторов, как правило, используют

алюминий или тантал, а для изготовления электродов применяют пористые углеродные материалы [1, 2].

Емкость двойного электрического слоя и количество запасенной электрической энергии могут быть рассчитаны по уравнениям (1) и (2) [1].

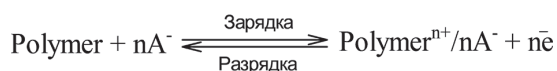
$$C = \frac{\varepsilon S}{4\pi d} \quad (1)$$

$$E = \frac{CU^2}{2} \quad (2)$$

где ε – диэлектрическая проницаемость электролита; S – площадь поверхности электрода; d – эффективная толщина двойного электрического слоя; C – электрическая емкость; U – разность потенциалов; E – запасенная электрическая энергия.

Преимущество электростатических двуслойных суперконденсаторов перед конденсаторами традиционной конструкции состоит в их высокой емкости, которая может превосходить 10 Ф. Высокая емкость достигается за счет значительной площади поверхности пористого материала электрода и малой эффективной толщины (~10 нм) двойного электрического слоя. Большое значение емкости позволяет аккумулировать значительную электрическую энергию даже при относительно небольших разностях потенциалов [1].

Еще больших значений емкости можно достичь использованием псевдоконденсаторов. Если при возникновении разности потенциалов в электростатических двуслойных суперконденсаторах не происходит электрохимических процессов, то в псевдоконденсаторах реализуются обратимые по природе быстрые электрохимические реакции. В качестве материалов электродов при конструировании псевдоконденсаторов используют сульфиды и оксиды переходных металлов или электропроводящие полимеры [1]. При использовании электропроводящих полимеров в качестве материалов для изготовления электродов псевдоконденсаторов в процессе зарядки происходит р-допирование, связанное с удалением электронов (окислением полимерной цепи) и их передачей металлическому проводнику, что сопровождается потоком анионов [3–5]. В процессе разрядки электропроводящий полимер, напротив, восстанавливается [5]. Процессы, происходящие при зарядке и разрядке псевдоконденсатора, могут быть выражены следующим равновесием:



Таким образом, большая емкость псевдоконденсаторов по сравнению с электростатическими двуслойными суперконденсаторами эквивалентной площади связана с вовлечением в электрохимические процессы в первом случае не только поверхности электрода, но и приповерхностного слоя [1].

Электропроводящие полимеры не имеют достаточной удельной поверхности для использования в качестве электродов электростатических двуслойных конденсаторов, однако проявляют выраженную активность в окислительно-восстановительных процессах, что открывает возможность их применения в качестве материалов для изготовления электродов псевдоконденсаторов. Сам полианилин может обеспечить удельную емкость до $600 \text{ Ф} \times \text{г}^{-1}$ [1, 6] при использовании водных электролитов, тогда как нанопроволока полианилина позволяет достичь еще больших значений удельной емкости – до $950 \text{ Ф} \times \text{г}^{-1}$ [1, 7]. Также широкое распространение получили композиционные материалы на основе полианилина и различных видов пористого углерода (в первую очередь активированных углей) [8–10], углеродных нанотрубок [11–13], графена [14] и оксида графена [15]. При использовании этих композиционных материалов удельная емкость, как правило, составляет от 200 до $700 \text{ Ф} \times \text{г}^{-1}$ [1] и в ряде случаев может превышать $1000 \text{ Ф} \times \text{г}^{-1}$ [8, 14]. Кроме углеродных материалов для изготовления электродов псевдоконденсаторов с успехом могут быть использованы композиты полианилина и оксидов переходных металлов, например, частицы оксида железа (III), покрытые полианилином [16]. Продукты карбонизации полианилина, в отличие от исходного полианилина, имеют чрезвычайно большую удельную поверхность и перспективны для использования в качестве материалов электродов электростатических двуслойных суперконденсаторов [17].

Полианилин является наиболее доступным и дешевым из всех электропроводящих полимеров, что делает его применение в области создания конденсаторов высокой емкости весьма перспективным. Использование других электропроводящих полимеров, активных в окислительно-восстановительных процессах, также возможно. Например, при нанесении полипиррола на титановую фольгу образуется высокопористый наноструктурированный материал с удельной емкостью около $480 \text{ Ф} \times \text{г}^{-1}$ [18].

Синтез композиционных материалов полианилина и полипиррола, пригодных для изготовления электродов псевдоконденсаторов, не представляет значительных трудностей и может быть реализован проведением химической или электрохимической окислительной полимеризации анилина или пиррола на поверхностях почти любой природы.

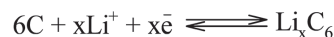
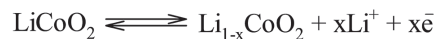
Материалы на основе азотсодержащих полисопряженных систем для изготовления электродов источников тока

Другим интенсивно развивающимся направлением применения полианилина и полипиррола является разработка вторичных источников тока повышенной эффективности. Под вторичными источниками тока понимаются аккумуляторы (батареи). Роль, отводимая полисопряженным системам в изготовлении источников тока, может состоять в их непосредственном участии в генерировании носителей заряда или в выполнении вспомогательных функций. В первом случае полианилин или полипиррол непосредственно участвуют в электрохимической реакции и являются основным материалом анода или катода. Во втором случае применение полианилина или полипиррола направлено на модификацию анода или катода с целью повышения эффективности функционирования источника тока. В прикладном отношении использование полисопряженных систем в качестве вспомогательных веществ имеет большее значение, поэтому именно с этого аспекта будет начато рассмотрение применения полианилина и полипиррола в качестве элементов конструкций источников тока.

Одними из наиболее перспективных в прикладном отношении являются литий-ионные батареи, которые сочетают в себе высокую плотностью энергии, безопасность и долговечность. В качестве материалов для изготовления катода коммерчески доступных литий-ионных батарей применяют LiCoO_2 , LiFePO_4 , LiMn_2O_4 и $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$ [1]. Вместе с тем, материалы для изготовле-

ния катода имеют ряд недостатков, среди которых особое значение имеет относительно низкая проводимость, спад напряжения и короткий срок эксплуатации [1, 19]. Модификация полианилином поверхности материала катода литий-ионных батарей способствует увеличению проводимости, а также приросту стабильности и долговечности эксплуатации [1, 20].

Принцип действия литий-ионных батарей проще всего иллюстрировать на примере катода, изготовленного из LiCoO_2 , и углеродного анода. В этом случае в источнике тока протекают следующие реакции (x – величина, как правило, от 0,3 до 0,8):



При использовании в качестве материала катода композита полианилин/ LiCoO_2 увеличивается не только электронная проводимость по сравнению с исходным LiCoO_2 , но и обратимость реакции. В результате может быть достигнуто увеличение удельной емкости с $136 \text{ мА} \times \text{ч} \times \text{г}^{-1}$ до $167 \text{ мА} \times \text{ч} \times \text{г}^{-1}$ [21]. Другой распространенный материал для изготовления катода – LiFePO_4 , обеспечивающий стабильность цикла заряда и разряда, а также значительную термостойкость, обладает низкой электронной и ионной проводимостью, что ограничивает возможности его применения при конструировании литий-ионных батарей. Однако нанесение слоев углерода и полианилина на LiFePO_4 позволяет в значительной степени устранить этот недостаток [22]. Помимо низкой проводимости, существенным недостатком LiFePO_4 в качестве материала катода является низкая скорость диффузии ионов лития. Эта проблема может быть частично решена использованием сополимера, состоящего из блоков полианилина и полиэтиленгликоля, причем блок полианилина увеличивает электрическую проводимость материала катода, а блок полиэтиленгликоля способствует увеличению скорости диффузии ионов лития [1, 23]. Большие значения удельной емкости также могут быть достигнуты модификацией LiCoO_2 и LiFePO_4 полипирролом [24, 25].

Наибольшее распространение для изготовления анода литий-ионных батарей получил графит, благодаря своему постоянному и низкому рабочему потенциалу, низкой стоимости и длительному сроку службы. Однако графит может интеркалировать лишь один ион лития на шесть атомов углерода, кроме того, скорость диффузии ионов лития в графит недостаточно велика, что приводит к низкой плотности мощности [1]. Для устранения перечисленных недостатков разрабатываются слоистые материалы, способные к интеркаляции, такие как графен или $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, легирующие добавки, такие как кремний, олово и диоксид олова, а также композиты на основе сульфидов металлов переменной валентности (MoS_2) и их оксидов (Mn_xO_y , Fe_xO_y) [1, 26]. Сульфиды и оксиды переходных металлов при интеркаляции ионов лития значительно расширяются, и кроме того, обладают недостаточно высокой электрической проводимостью. Эти недостатки, приводящие к снижению стабильности и долговечности эксплуатации литий-ионных батарей, могут быть в значительной мере устранены при использовании композиционных материалов на основе отмеченных выше халькогенидов переходных металлов, модифицированных полианилином [27].

В качестве альтернативы литий-ионным аккумуляторам часто рассматривают натрий-ионные аккумуляторы, которые обладают меньшей стоимостью. Однако ввиду большего радиуса ионов Na^+ по сравнению с радиусом ионов Li^+ , интеркаляция ионов Na^+ в графит встречает трудности. Одно из решений этой проблемы состоит в использовании в качестве материала анода углеродной нанопроволоки, которая может быть получена пиролизом полый полианилиновой нанопроволоки. При этом расстояние между графитовыми плоскостями углеродной нанопроволоки достаточно велико и составляет 0,37 нм, что позволяет осуществлять захват ионов Na^+ . В результате обеспечивается начальная удельная емкость $251 \text{ мА} \times \text{ч} \times \text{г}^{-1}$, 82,2% которой сохраняются после 400 циклов зарядки и разрядки аккумулятора от 1,2 В до 0,01 В, что указывает на значительную обратимость реакции [28]. Другой подход, обеспечивающий связывание ионов Na^+ , основан на использовании тройного нанокompозита полистирол/полианилин/восстановленный графен [29].

Значимым направлением применения полианилина в качестве вспомогательного материала является модификация катода литий-серного аккумулятора. Принцип действия литий-серного аккумулятора состоит в окислении металлического лития и восстановления элементной серы с образованием полисульфидов в процессе разрядки.

Литий-серный аккумулятор является весьма дешевым, легким и обладает высокой удельной емкостью и высокой удельной энергией. Вместе с тем, литий-серный аккумулятор не отличается стабильностью потенциала, так как образующиеся полисульфиды лития в значительной степени растворимы в используемом органическом электролите. Один из подходов к уменьшению растворимости образующихся полисульфидов лития связан с их инкапсулированием полианилином. При этом в качестве материала катода используется сера, инкапсулированная полианилиновыми нанотрубками в результате их совместного нагревания при температуре 280°C. После нагревания полианилин сшивается и одновременно инкапсулирует серу, что приводит к уменьшению растворимости полисульфидов лития, образующихся в результате разрядки, в среде органического электролита [30].

Рассмотренные примеры использования полианилина и полипиррола в изготовлении вторичных источников тока относились к их вспомогательным функциям. Однако так как полианилин и полипиррол обладают окислительно-восстановительной активностью, они могут быть использованы в качестве материала электрода, непосредственно участвующего в электрохимических полуреакциях. Например, полианилин может быть использован в качестве электрода в паре с литевой фольгой. В этом случае в качестве электролита использовался раствор перхлората лития в пропиленкарбонате, а источник тока имел высокую удельную емкость около 120 мА·ч·г⁻¹ при значительной обратимости электрохимической реакции [31]. Подобный аккумулятор можно сконструировать с использованием полипиррола в качестве материала для изготовления электрода [32]. С успехом в качестве материала для изготовления катода можно использовать сульфированный полианилин в цинк-водных аккумуляторах [33].

Фотовольтаические и электрохромные материалы на основе азотсодержащих полисопряженных систем

Перспективное направление применения азотсодержащих полисопряженных систем в электронике связано с проявлением изменения их окраски в результате обратимых окислительно-восстановительных реакций (электрохромизм). Особенно привлекательным в этом отношении выглядит полианилин, способный к обратимому изменению окраски в широком диапазоне, как в результате изменения уровня окисления цепи, так и ее кислотного допирования (дедопирования). Так желтый прозрачный лейкоэмеральдин при окислении может быть превращен в эмеральдиновое основание, которое окрашено в насыщенный голубой цвет и при протонировании может переходить в зеленую эмеральдиновую соль. При окислении эмеральдиновой формы полианилина образуется пернигранилиновая соль или пернигранилиновое основание, которые окрашены в голубой и фиолетовый цвета соответственно. Таким образом, электрохромные свойства определяются строением цепи, природой аниона допанта, pH среды и температурой. Для полипиррола спектр возможных цветов значительно более узок и варьируется от прозрачно-серого в полностью восстановленном состоянии до черного при реализации более высоких уровней окисления цепи.

Применение полианилина в изготовлении «Умных окон» [34] и электрохромных дисплеев [35] требует быстрого изменения цвета при изменении положения окислительно-восстановительного и протолитического равновесий, а также высокого цветового контраста. Контроль скорости изменения окраски полианилина связан с необходимостью регулирования его морфологии, которая определяет скорость миграции протонов и анионов-допанта [5].

Еще одним направлением применения полианилина и полипиррола является разработка фотовольтаических элементов [36–40]. Например, при использовании полианилина в качестве дырочного инжекционного слоя в органических фотоэлектрических элементах была достигнута эффективность преобразования мощности 2,5% [38]. Применение композиционных материалов на основе полианилина, например, полианилин/графен, позволяет повысить

эффективность преобразования мощности до 6,47%, а при добавлении в этот композит наночастиц диоксида титана – до 8,63% [39].

В целом полианилин, полипиррол и их производные являются перспективным классом полимеров для создания композиционных материалов электротехнического назначения [1, 5, 41–45]. По всей видимости, в этой области следует ожидать смещения интереса от исследований преимущественно фундаментальной направленности к использованию полученных результатов.

Выводы

Показано, что активность полианилина, полипиррола и их производных в редокс-равновесиях позволяет использовать полимеры этого класса для изготовления псевдоконденсаторов высокой емкости, которые могут быть полезны для аккумулирования значительного количества электрической энергии при небольшой разности потенциалов. Азотсодержащие полисопряженные системы перспективны для повышения электрической проводимости электродов, обеспечения обратимости электрохимических превращений на электродах и повышения срока эксплуатации источников тока. Полианилин представляет значительный интерес в качестве материала для создания электрохромных дисплеев и фотовольтаических элементов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания по проекту FSSM-2020-0004.

Литература

- Wang, H., Lin, J., & Shen, Z.X. (2016). Polyaniline (PANi) based electrode materials for energy storage and conversion. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, 1(3), 225–255. doi:10.1016/j.jsamd.2016.08.001.
- Hou, J., Cao, C., Idrees, F., & Ma, X. (2015). Hierarchical Porous Nitrogen-Doped Carbon Nanosheets Derived from Silk for Ultra-high-Capacity Battery Anodes and Supercapacitors. *ACS Nano*, 9(3), 2556–2564. doi:10.1021/nn506394r.
- Peng, C., Zhang, S., Jewell, D., & Chen, G. Z. (2008). Carbon nanotube and conducting polymer composites for supercapacitors. *Progress in Natural Science*, 18(7), 777–788. doi:10.1016/j.pnsc.2008.03.002.
- Lota, G., Fic, K., & Frackowiak, E. (2011). Carbon nanotubes and their composites in electrochemical applications. *Energy & Environmental Science*, 4(5), 1592. doi:10.1039/c0ee00470g.
- Le, T.-H., Kim, Y., & Yoon, H. (2017). Electrical and Electrochemical Properties of Conducting Polymers. *Polymers*, 9(12), 150. doi:10.3390/polym9040150.
- Zhou, H., Chen, H., Luo, S., Lu, G., Wei, W., & Kuang, Y. (2005). The effect of the polyaniline morphology on the performance of polyaniline supercapacitors. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 9(8), 574–580. doi:10.1007/s10008-004-0594-x.
- Wang, K., Huang, J., & Wei, Z. (2010). Conducting Polyaniline Nanowire Arrays for High Performance Supercapacitors. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(17), 8062–8067. doi:10.1021/jp9113255.
- Mondal, S.K., Barai, K., & Munichandraiah, N. (2007). High capacitance properties of polyaniline by electrochemical deposition on a porous carbon substrate. *Electrochimica Acta*, 52(9), 3258–3264. doi:10.1016/j.electacta.2006.09.067.
- Zhang, L. L., & Zhao, X. S. (2009). Carbon-based materials as supercapacitor electrodes. *Chemical Society Reviews*, 38(9), 2520. doi:10.1039/b813846j.
- Xing, W., Zhuo, S., Cui, H., & Yan, Z. (2007). Synthesis of polyaniline-coated ordered mesoporous carbon and its enhanced electrochemical properties. *Materials Letters*, 61(23-24), 4627–4630. doi:10.1016/j.matlet.2007.02.062.
- Zhang, H., Cao, G., Wang, Z., Yang, Y., Shi, Z., & Gu, Z. (2008). Tube-covering-tube nanostructured polyaniline/carbon nanotube array composite electrode with high capacitance and superior rate performance as well as good cycling stability. *Electrochemistry Communications*, 10(7), 1056–1059. doi:10.1016/j.elecom.2008.05.007.
- Liu, J., Sun, J., & Gao, L. (2010). A Promising Way To Enhance the Electrochemical Behavior of Flexible Single-Walled Carbon Nanotube/Polyaniline Composite Films. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(46), 19614–19620. doi:10.1021/jp1092042.

13. Guo, F., Mi, H., Zhou, J., Zhao, Z., & Qiu, J. (2015). Hybrid pseudo-capacitor materials from polyaniline@multi-walled carbon nanotube with ultrafine nanofiber-assembled network shell. *Carbon*, 95, 323–329. doi:10.1016/j.carbon.2015.08.052.
14. Yan, J., Wei, T., Shao, B., Fan, Z., Qian, W., Zhang, M., & Wei, F. (2010). Preparation of a graphene nanosheet/polyaniline composite with high specific capacitance. *Carbon*, 48(2), 487–493. doi:10.1016/j.carbon.2009.09.066.
15. Wang, H., Hao, Q., Yang, X., Lu, L., & Wang, X. (2009). Graphene oxide doped polyaniline for supercapacitors. *Electrochemistry Communications*, 11(6), 1158–1161. doi:10.1016/j.elecom.2009.03.036.
16. Lu, X.-F., Chen, X.-Y., Zhou, W., Tong, Y.-X., & Li, G.-R. (2015). α -Fe₂O₃@PANI Core-Shell Nanowire Arrays as Negative Electrodes for Asymmetric Supercapacitors. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(27), 14843–14850. doi:10.1021/acsami.5b03126.
17. Yan, J., Wei, T., Qiao, W., Fan, Z., Zhang, L., Li, T., & Zhao, Q. (2010). A high-performance carbon derived from polyaniline for supercapacitors. *Electrochemistry Communications*, 12(10), 1279–1282. doi:10.1016/j.elecom.2010.06.037.
18. Fan, L.-Z., & Maier, J. (2006). High-performance polypyrrole electrode materials for redox supercapacitors. *Electrochemistry Communications*, 8(6), 937–940. doi:10.1016/j.elecom.2006.03.035.
19. Wang, D., Wang, X., Yang, X., Yu, R., Ge, L., & Shu, H. (2015). Polyaniline modification and performance enhancement of lithium-rich cathode material based on layered-spinel hybrid structure. *Journal of Power Sources*, 293, 89–94. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.05.058.
20. Lai, C., Zhang, H.Z., Li, G. R., & Gao, X. P. (2011). Mesoporous polyaniline/TiO₂ microspheres with core-shell structure as anode materials for lithium ion battery. *Journal of Power Sources*, 196(10), 4735–4740. doi:10.1016/j.jpowsour.2011.01.077.
21. Ferchichi, K., Hbaieb, S., Amdouni, N., Pralong, V., & Chevalier, Y. (2014). Pickering emulsion polymerization of polyaniline/LiCoO₂ nanoparticles used as cathode materials for lithium batteries. *Ionics*, 20(9), 1301–1314. doi:10.1007/s11581-014-1074-7.
22. Chen, W.-M., Huang, Y.-H., & Yuan, L.-X. (2011). Self-assembly LiFePO₄/polyaniline composite cathode materials with inorganic acids as dopants for lithium-ion batteries. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 660(1), 108–113. doi:10.1016/j.jelechem.2011.06.013.
23. Gong, C., Deng, F., Tsui, C.-P., Xue, Z., Ye, Y. S., Tang, C.-Y., Zhou, X., Xie, X. (2014). PANI-PEG copolymer modified LiFePO₄ as a cathode material for high-performance lithium ion batteries. *J. Mater. Chem. A*, 2(45), 19315–19323. doi:10.1039/c4ta04089a.
24. Cao, J., Hu, G., Peng, Z., Du, K., & Cao, Y. (2015). Polypyrrole-coated LiCoO₂ nanocomposite with enhanced electrochemical properties at high voltage for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 281, 49–55. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.01.174.
25. Zhang, Z., Wang, J., Chou, S., Liu, H., Ozawa, K. & Li, H. (2013). Polypyrrole-coated α -LiFeO₂ nanocomposite with enhanced electrochemical properties for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 108, 820–826.
26. Goriparti, S., Miele, E., De Angelis, F., Di Fabrizio, E., Proietti Zaccaria, R., & Capiglia, C. (2014). Review on recent progress of nano-structured anode materials for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 257, 421–443. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.11.103.
27. Lai, C., Zhang, H. Z., Li, G. R., & Gao, X. P. (2011). Mesoporous polyaniline/TiO₂ microspheres with core-shell structure as anode materials for lithium ion battery. *Journal of Power Sources*, 196(10), 4735–4740. doi:10.1016/j.jpowsour.2011.01.077.
28. Cao, Y., Xiao, L., Sushko, M. L., Wang, W., Schwenzer, B., Xiao, J., Nie, Z., Saraf, L.V., Yang, Z., Liu, J. (2012). Sodium Ion Insertion in Hollow Carbon Nanowires for Battery Applications. *Nano Letters*, 12(7), 3783–3787. doi:10.1021/nl3016957.
29. Chen, J., Liu, Y., Li, W., Wu, C., Xu, L., & Yang, H. (2015). Nano-structured polystyrene/polyaniline/graphene hybrid materials for electrochemical supercapacitor and Na-ion battery applications. *Journal of Materials Science*, 50(16), 5466–5474. doi:10.1007/s10853-015-9092-z.
30. Xiao, L., Cao, Y., Xiao, J., Schwenzer, B., Engelhard, M.H., Saraf, L.V., Nie, Z., Exarhos, G.J., Liu, J. (2012). A Soft Approach to Encapsulate Sulfur: Polyaniline Nanotubes for Lithium-Sulfur Batteries with Long Cycle Life. *Advanced Materials*, 24(9), 1176–1181. doi:10.1002/adma.201103392.
31. Goto, F., Abe, K., Ikabayashi, K., Yoshida, T., & Morimoto, H. (1987). The polyaniline/lithium battery. *Journal of Power Sources*, 20(3-4), 243–248. doi:10.1016/0378-7753(87)80118-0.
32. Li, R., Lixin, W., Haoyuan, A., & Fuqiang, Z. (2007). Study of lithium/polypyrrole secondary batteries with Lithium as cathode and polypyrrole anode. *Rare Metals*, 26(6), 591–600. doi:10.1016/s1001-0521(08)60012-1.
33. Shi, H.-Y., Ye, Y.-J., Liu, K., Song, Y., & Sun, X. (2018). A Long Cycle-Life Self-Doped Polyaniline Cathode for Rechargeable Aqueous Zinc Batteries. *Angewandte Chemie International Edition*. doi:10.1002/anie.201808886.
34. Barnes, A., Despotakis, A., Wong, T. C. P., Anderson, A. P., Chambers, B., & Wright, P. V. (1998). Towards a "smart window" for microwave applications. *Smart Materials and Structures*, 7(6), 752–758. doi:10.1088/0964-1726/7/6/003.
35. Pagès, H., Topart, P., & Lemordant, D. (2001). Wide band electrochromic displays based on thin conducting polymer films. *Electrochimica Acta*, 46(13–14), 2137–2143. doi:10.1016/s0013-4686(01)00392-9.
36. Katore, M. S., Nemade, K. R., Yawale, S. S., & Yawale, S. P. (2016). Photovoltaic application of architecture ITO/graphene oxide-polyaniline/aluminum. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 27(9), 9828–9835. doi:10.1007/s10854-016-5049-5.
37. Tan, S., Zhai, J., Xue, B., Wan, M., Meng, Q., Li, Y., Jiang, L., Zhu, D. (2004). Property Influence of Polyanilines on Photovoltaic Behaviors of Dye-Sensitized Solar Cells. *Langmuir*, 20(7), 2934–2937. doi:10.1021/la036260m.
38. Bejbouji, H., Vignau, L., Miane, J.L., Dang, M.-T., Oualim, E.M., Harmouchi, M., & Mouhsen, A. (2010). Polyaniline as a hole injection layer on organic photovoltaic cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94(2), 176–181. doi:10.1016/j.solmat.2009.08.018.
39. Nemade, K., Dudhe, P., & Tekade, P. (2018). Enhancement of photovoltaic performance of polyaniline/graphene composite-based dye-sensitized solar cells by adding TiO₂ nanoparticles. *Solid State Sciences*, 83, 99–106. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2018.07.009.
40. Sangiorgi, N., & Sanson, A. (2017). Influence of electropolymerized polypyrrole optical properties on bifacial Dye-Sensitized Solar Cells. *Polymer*, 125, 208–216. doi:10.1016/j.polymer.2017.08.014.
41. Scrosati, B. (1991). Conducting Polymers and Their Applications. *Materials Science Forum*, 42, 207–220. doi:10.4028/www.scientific.net/msf.42.207.
42. Das, T.K., & Prusty, S. (2012). Review on Conducting Polymers and Their Applications. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 51(14), 1487–1500. doi:10.1080/03602559.2012.710697.
43. Zhan, C., Yu, G., Lu, Y., Wang, L., Wujcik, E., & Wei, S. (2017). Conductive polymer nanocomposites: a critical review of modern advanced devices. *Journal of Materials Chemistry C*, 5(7), 1569–1585. doi:10.1039/c6tc04269d.
44. Simotwo, S.K., & Kalra, V. (2016). Polyaniline-based electrodes: recent application in supercapacitors and next generation rechargeable batteries. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 13, 150–160. doi:10.1016/j.coche.2016.09.001.
45. Luo, Y., Guo, R., Li, T., Li, F., Liu, Z., Zheng, M., Wang, B., Yang, Z., Luo, H., Wan, Y. (2018). Applications of polyaniline for Li-ion batteries, Li-sulfur batteries and supercapacitors. *ChemSusChem*. doi:10.1002/cssc.201802186.