

그래핀-폴리 아닐린 복합체의 광열전 효과 연구

최종완*[†]

Photothermoelectric Effect of Graphene-polyaniline Composites

Jongwan Choi*[†]

ABSTRACT: Graphene and polyaniline with thermoelectric properties are one of the potential substitutes for inorganic materials for flexible thermoelectric applications. In this study, we studied the photo-induced thermoelectric effect of graphene-polyaniline composites. The graphene-polyaniline composites were synthesized by introducing an amine functional group to graphene oxide for covalently connecting graphene and polyaniline, reducing the graphene oxide, and then polymerizing the graphene oxide with aniline. Graphene-polyaniline composites were prepared by changing the aniline contents in order to expect an optimal photothermoelectric effect, and their structural properties were confirmed through FT-IR and Raman analysis. The photocurrent and photovoltage characteristics were analyzed by irradiating light asymmetrically without an external bias and the current and voltage with various aniline contents. While the photocurrent trends to the electrical conductivity of the graphene-polyaniline composites, the photovoltage was related to the temperature change of the graphene-polyaniline composite, which was converted into thermal energy by light.

초 록: 그래핀과 폴리 아닐린은 기존의 무기물 기반 열전 소재의 단점을 극복하고 유연한 열전 소자에 응용할 수 있는 유기물 기반 열전 소재이다. 본 연구에서는 그래핀-폴리 아닐린 복합체를 합성하고 빛에 의해 유도되는 광 열전 특성을 측정하였다. 그래핀-폴리 아닐린 복합체는 그래핀과 폴리 아닐린을 공유결합으로 연결하기 위해 산화 그래핀에 아민 작용기를 도입하였고 산화 그래핀을 다시 환원하여 환원된 산화 그래핀을 얻은 뒤 아닐린과 중합하여 그래핀-폴리 아닐린 복합체를 합성하였다. 최적의 광열전 효과를 기대하기 위해 아닐린의 함유량을 변화하여 그래핀-폴리 아닐린 복합체를 제조하였고, FT-IR과 라만 분석을 통하여 화학 구조와 조성을 확인하였다. 광 전류와 광전압 특성은 외부 전기장이 없이 빛을 비대칭으로 조사하여 아닐린 함유량에 따른 전류와 전압을 분석하였다. 아닐린의 함량이 증가할수록 그래핀-폴리 아닐린 복합체의 광전류가 증가하는 전기 전도도와 같은 경향을 보였고 광전압은 빛에 의해 열에너지로 전환되어 나타나는 그래핀-폴리 아닐린 복합체의 온도변화와 관련 있음을 확인하였다.

Key Words: 그래핀(Graphene), 폴리 아닐린(Polyaniline), 복합재료(Composites), 광열전 효과(Photothermoelectric effect)

1. 서 론

최근 수 밀리와트(mW) 급의 저전력 소형 전자 기기와 웨어러블 기기 사용이 증가하면서 마찰 전기, 압전 및 열전 원리 기반의 에너지 하베스팅 활용 기술 시장이 빠르게 성장

하고 있다[1-3]. 제백 효과를 이용하여 열에너지를 전기를 생산하는 열전 기술은 BiTe, PbTe 계 무기 재료를 바탕으로 이미 제품들이 설계 및 상용화되고 있다[4,5]. 하지만 이러한 증금속을 이용하는 무기 열전 소재는 자원의 한계와 함께 플렉서블 소자에 적용하기 어렵다는 단점으로 인하여

유기물 기반의 열전 소재로 대체가 필요되고 있다. 폴리 아닐린(polyaniline), 폴리 피롤(polypyrrole), 그리고 폴리 티오펜(polythiophene) 등 전도성 고분자는 무기 소재와 달리 저렴한 가격, 풍부한 소스, 고유한 유연 특성 및 가공성이 좋다는 장점과 더불어 높은 전도도 특성을 보여 유연한 열전 소자 연구에 많이 이용되고 있다[3,6,7].

넓은 파장대에서의 광 흡수 특성을 가지고 있는 탄소 나노 소재는 광 전하 발생 효율이 높고 독특한 화학구조적 특성을 가지고 있어 최근 전도성 고분자와 복합하여 시너지 효과를 기대하는 연구가 진행되고 있다[8]. 특히 그래핀-전도성 고분자의 복합 재료는 높은 전기 전도도를 기반으로 커패시터, 바이오센서, 전기화학 소자 등 전자 분야에서 다양한 방법으로 이용되고 있다[9,10]. 그래핀-전도성 고분자를 중합시키거나 반데르발스의 힘 또는 π - π 적층에 의한 힘 등 물리적으로 혼합하는 방법이 주로 이용되고 있다. 하지만 물리적 결합을 위해 첨가되는 부가물과 그래핀의 낮은 반응성으로 인해 전도성 고분자가 그래핀으로부터 박리될 가능성이 커 장기간 안정성을 얻기 어렵다. 특히 폴리 아닐린과 그래핀 사이에 공액에 의한 전하 이동이 아닌 공간 전하 이동은 효과적이지 못하고 느리다는 보고가 있다[11,12]. 따라서 그래핀-전도성 고분자 복합체를 이용한 전자 소자의 효율 증대를 위해 두 물질 사이에 강력하고 영구적인 상호작용이 필요하고 그 방법으로 바인더 역할 물질을 이용한 공유결합으로의 연결이 제시되고 있다[12,13].

본 연구에서는 그래핀과 공유결합으로 연결된 폴리 아닐린 복합체를 합성하여 광열전 특성을 측정하였다. 그래핀과 아닐린 사이에 중합이 용이하도록 그래핀과 아닐린을 연결할 *p*-phenylenediamine을 이용하여 그래핀과 공유결합으로 연결된 상태에서 폴리 아닐린으로 중합하였다. 중합 시 아닐린의 양을 조절하여 그래핀-폴리 아닐린 복합체 내 아닐린의 함유량이 광 감응 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 광전압과 광전류 특성은 외부 전압이 없이 비대칭으로 빛을 조사하였을 때 발생하는 전압과 전류를 분석하여 확인하였다.

2. 실험

2.1 재료

그래핀 옥사이드(graphene oxide, GO)는 그래파이트 분말(Bay carbon, SP-1)로부터 수정된 Hummers 방법을 이용하여 제조하였다[14]. *N*-hydroxysuccinimide (98%, NHS), *p*-phenylenediamine (98%), aniline (99%), ammonium persulfate (98%, APS) hydrazine (monohydrate, 60%), ammonium hydroxide (32%)는 Sigma Aldrich 사에서 구매하였고, (1-(3-dimethylaminopropyl)-3-ethylcarbodiimide hydrochloride (>98%, EDC HCl)는 TCI 사에서 구매하였다. 모든 시약들

은 특급 시약으로 정제 없이 사용하였다. 실험에 사용된 증류수(Di-water)는 Milli-Q plus 정제 시스템으로 얻어진 18 M Ω ·cm의 초순수 증류수를 사용하였다.

2.2 그래핀-폴리 아닐린 복합체(rGNP) 합성

2.2.1 GO-NH₂ 합성

0.2 g의 GO를 100 mL의 증류수에 초음파에서 분산하였다. 이어서 NHS (0.684 g)와 EDC·HCl(1.152 g)을 첨가하고 0°C에서 2시간 동안 교반하였다. *p*-phenylenediamine (0.67 g)을 첨가하고 상온에서 24시간 교반하면서 반응하여 GO-NH₂를 얻었다. 얻어진 생성물은 물과 에탄올로 여러 번 세척하고 진공 오븐에서 건조하였다.

2.2.2 rGO-NH₂ 합성

GO-NH₂ (0.2 g)을 분취하여 100 mL의 증류수와 1.4 mL의 암모니아수(ammonium hydroxide)를 혼합하고 상온의 온도 유지하면서 초음파에서 분산하였다. 0.18 mL의 hydrazine을 첨가한 후 95°C의 온도에서 reflux 환류시키면서 12시간 반응하여 rGO-NH₂를 얻었다. 얻어진 생성물은 물과 에탄올로 여러 번 세척하고 진공 오븐에서 건조하였다.

2.2.3 rGO-NH₂-Polyaniline(rGNP) 합성

rGO-NH₂ (0.2 g)을 분취하여 100 mL의 증류수와 8 mL의 1 M HCl 용액을 혼합하고 상온의 온도 유지하면서 초음파에서 분산하고, 주어진 양의 아닐린(aniline)을 첨가하고 0°C 분위기를 만들어 주었다. 다른 플라스크에 아닐린 대비 2.5 당량의 APS와 500 mL의 1 M HCl 용액을 혼합하여 준비한 후 0°C 분위기를 만들어 주었다. APS 용액을 위 rGO-NH₂와 aniline이 혼합된 용액에 dropping funnel을 이용하여 천천히 첨가하고 0°C에서 24시간 교반하며 반응하였다. 반응하지 않은 잔여물과 부수물들을 제거하기 위해 얻어진 rGNP 생성물은 물과 아세톤, 그리고 1 M HCl 용액으로 여러 번 세척하고 진공 오븐에서 건조하였다.

2.3 rGNP의 특성 분석

rGNP의 화학 구조분석은 푸리에 변환 적외선 분광기 (FT-IR, Nicolet iS10, Scinco)와 라만 분광기(i-Raman® Plus, BWTEK)를 이용하여 분석하였다. FT-IR 스펙트럼은 시료를 동일한 비율로 KBr 펠렛을 제조하여 측정하였다. 라만 스펙트럼은 rGNP를 박막으로 제조하여 532 nm 파장에서 측정되었고, 흡광도는 자외선-가시광선 분광기(UV-vis spectrometer; Neosys-2000, Scinco)를 이용하여 측정하였다. 전기적 특성과 광열전 특성은 rGNP를 박막으로 제조하여 3 × 12 mm로 자른 후 가운데가 비어있는 기판에 걸쳐 놓아 빛에 의해 발생한 열에너지가 기판으로 열분산되는 것을 최소화하여 측정하였다. 표면 저항(sheet resistance)은 4-프로브 법을 이용하여 측정하였고 광열전 특성은 632.8 nm

레이저(20 mW)를 조사하였을 때 열화상 카메라(Ti30, Fluke)로 온도를 측정하면서 전기 신호를 얻는 방법으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

참고문헌에 의하면 물리적으로 혼합하여 얻어진 그래핀-폴리 아닐린 복합체는 장시간 후 그래핀으로부터 박리될 수 있다고 보고되어 있다[12,15]. 또한, 두 물질이 공유결합에 의해 결합하고 있는 복합체의 경우 물리적으로 혼합된 복합체에 비해 전자 전달 속도가 빠르다고 알려져 있다[11,12,16]. 이러한 이유로 본 연구에서는 그래핀 시트와 폴리 아닐린 사이에 *p*-phenylenediamine에 의해 공유결합으로 연결되어 있는 그래핀-폴리 아닐린 복합체를 합성하여 광열전 특성에 관한 연구하였다. 우리는 복합체 내의 그래핀과 폴리 아닐린의 비율에 따라 최적의 광열전 효과를 확인하기 위해 rGO-NH₂에 첨가된 아닐린의 양을 조절하여 rGNP들을 합성하였고 첨가된 아닐린의 질량비에 따라 rGNPx(x: 첨가된 aniline의 질량 비)로 명명하였다. Fig. 1에서 볼 수 있듯이 GO로부터 세 단계를 거쳐 rGNP를 얻었다. 먼저 aniline과 공유결합으로 연결된 상태로 고분자 중합이 용이하도록 GO와 *p*-phenylenediamine을 EDC/NHS 커플링 반응을 통해 GO의 카복실기를 아민(-NH₂) 작용기로 치환된 GO-NH₂를 얻었다. rGO-NH₂는 GO-NH₂를 hydrazine을 이용하여 환원시켜 얻었으며, 산성 용액에 rGO-NH₂이 분산된 용액에 아닐린을 첨가하여 화학 산화 중합(chemical oxidation polymerization)을 통해 rGNP를 얻었다.

합성된 rGNP의 화학 조성과 구조를 확인하기 위해 FT-IR과 라만 분석을 시행하였다. Fig. 2(a)의 그래프는 합성된 rGNP들의 FT-IR 분석 결과이다. 모든 스펙트럼에서 공통으로 볼 수 있는 1485 cm⁻¹는 벤젠고리 내 C=C 결합의 진동을 나타내고 1120 cm⁻¹와 810 cm⁻¹ 부근의 피크는 C-H의 1, 4 위치에 치환된 방향족 고리의 in-plane과 out of plane 굽힘 진동을 나타낸다. rGO-NH₂와 비교하였을 때 rGNP에서는 1580 cm⁻¹과 1295 cm⁻¹, 그리고 1230 cm⁻¹의 새로운 피크

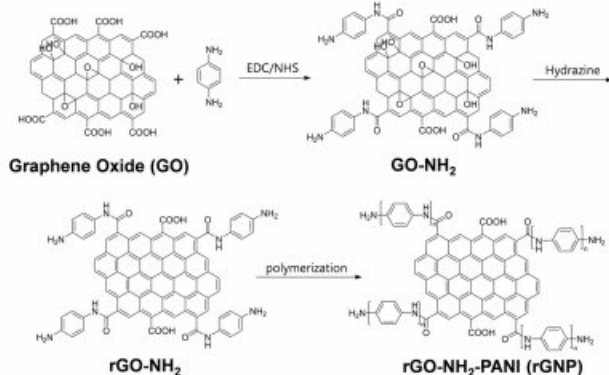


Fig. 1. Schematic synthetic route of rGNPs

가 나타나고 있다. 이는 각각 quinoid 고리 내 C=C 진동, 방향족 아민의 C-N, 그리고 emeraldine salt 형태로부터 나타나는 C-N⁺ 신축 진동에 해당한다. 이 피크들은 아닐린의 함유량이 증가할수록 세 피크의 크기가 증가하고 있다. 라만 분광 그래프(Fig. 2(b))에서는 1580 cm⁻¹와 1350 cm⁻¹에서 공통으로 나타나고 있고 이는 그래핀의 볼 수 있는 G 피크와 D 피크에 해당된다. rGNP에서는 1497 cm⁻¹와 1160 cm⁻¹에서 새로운 피크를 볼 수 있다. 이 피크는 각각 벤젠고리의

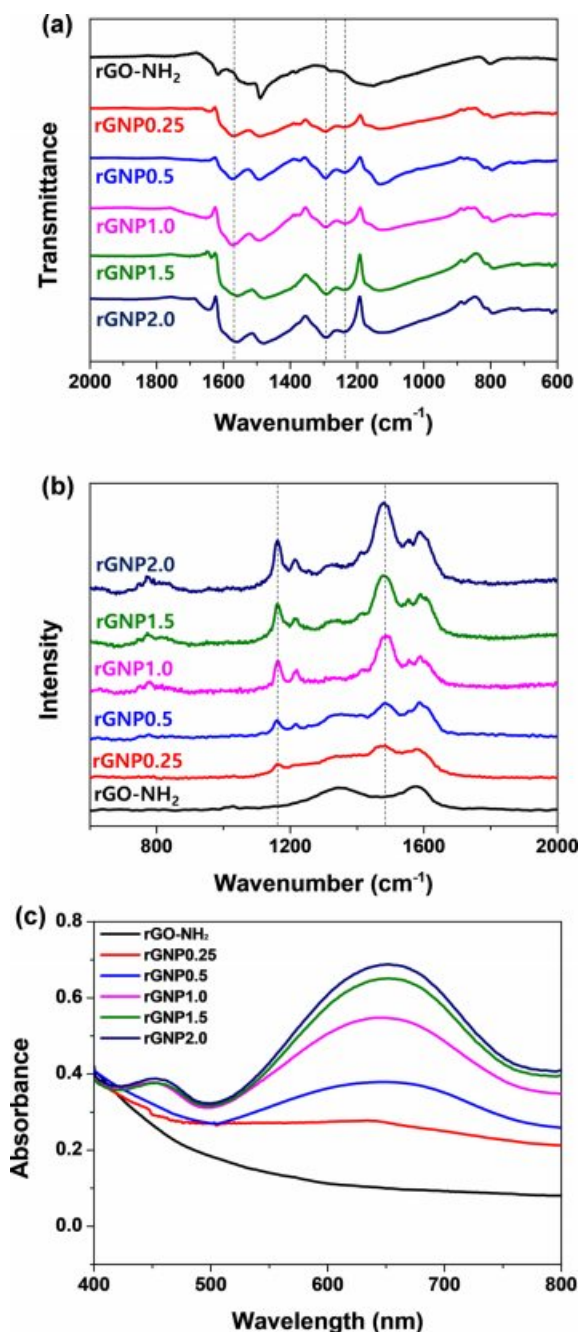


Fig. 2. (a) FT-IR, (b) Raman, and (c) UV-vis spectra of rGNPs and rGO-NH₂

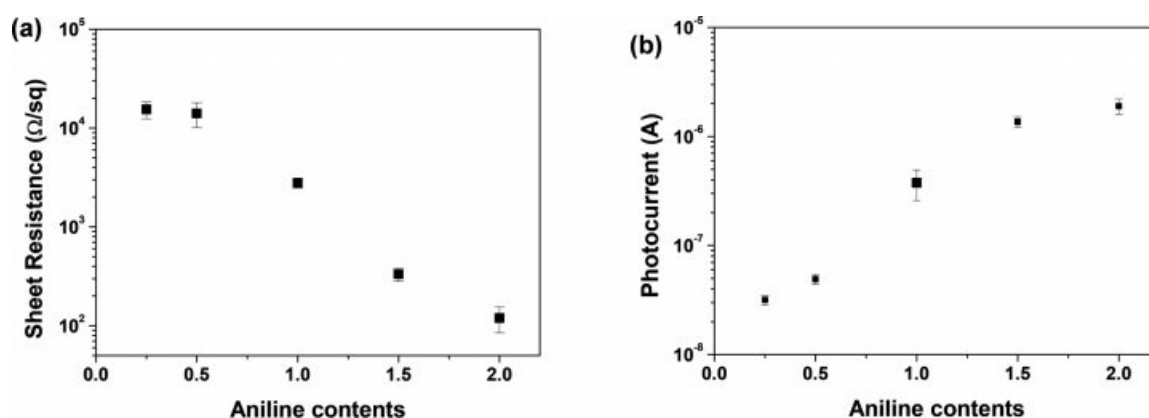


Fig. 3. (a) Sheet resistance (b) photocurrent of rGNP films as function of aniline contents

C-N, C-N⁺ 신축 진동에 해당한다. 이 FT-IR과 라만 분석 결과는 기존 보고된 결과와 부합된다[6,17,18]. Fig. 2(c)는 rGNP와 rGO-NH₂을 N-methyl-2-pyrrolidone에 녹인 용액에 대한 자외선-가시광선 흡광 스펙트럼이다. rGNP에 아닐린의 함유량이 증가할수록 폴리 아닐린에 해당하는 620 nm의 흡광 밴드가 증가하는 것을 볼 수 있다. Fig. 2의 FT-IR, 라만, 흡광 스펙트럼의 모든 결과는 중합 반응시 첨가되는 아닐린의 양이 rGNP 복합체 내 폴리 아닐린의 함유량이 비례하며 증가하는 경향이 있음을 보여주고 있다.

rGNP의 아닐린 함유량에 따른 전기적 특성에 미치는 효과를 분석하기 위해 rGNP의 표면 저항을 측정하였다(Fig. 3(a)). rGNP를 박막으로 제조하여 1 mm 간격으로 일렬구성된 4개의 탐침을 이용하여 4-탐침법(4-point probe method)으로 전류와 전압을 측정하여 저항 값을 얻은 후 보정 계수를 적용하여 표면저항을 얻었다. 아닐린의 함유량이 증가할수록 표면 저항은 작아지는 경향을 보였고, 특히 rGNP1.5와 rGNP2.0은 각각 332, 119 Ω/sq 의 낮은 표면 저항이 측정되었다.

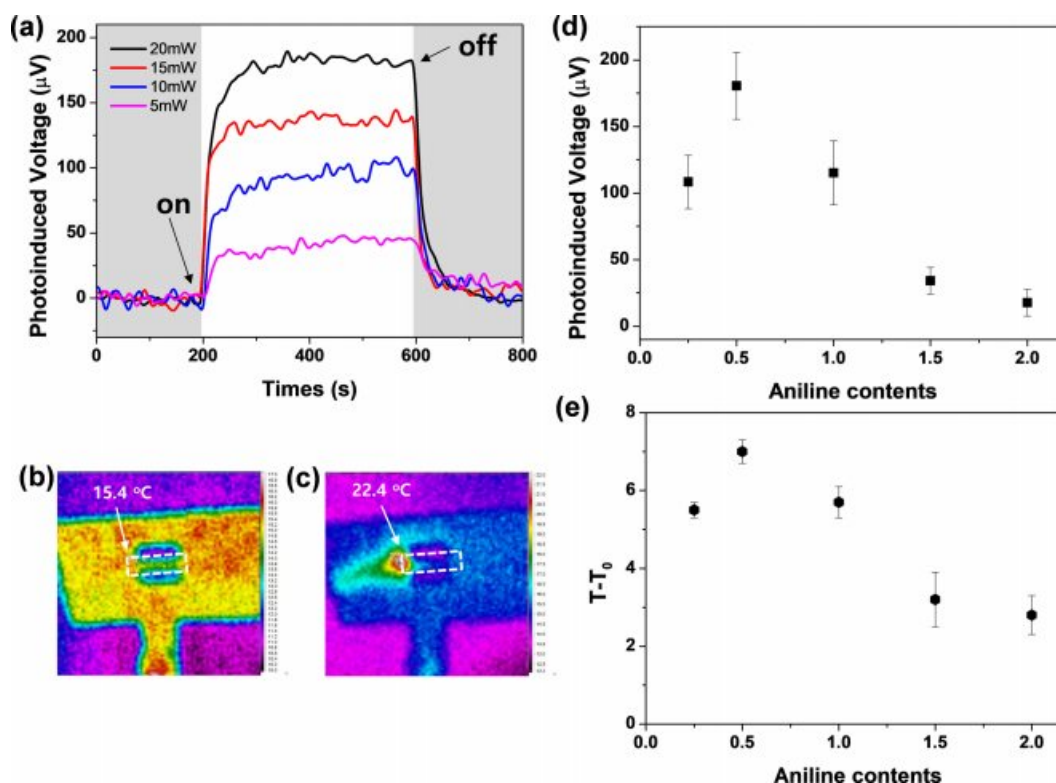


Fig. 4. (a) Photoinduced voltage response and (b),(c) thermal image with laser irradiation on rGNP films and (d) Photoinduced voltage and (e) temperature change as function of aniline contents

Fig. 3(b)는 rGNP의 아닐린 함유량에 따른 광전류 특성을 분석한 결과이다. 광전류(I_{ph})는 rGNP 박막 위에 632.8 nm 파장의 레이저가 비대칭으로 조사되었을 때 외부 바이어스가 없는 상태에서 측정되는 전류(I_{tot})와 암 전류(I_{dark} , dark current)의 차이($I_{ph} = I_{tot} - I_{dark}$)로부터 얻었다. rGNP2.0의 광전도도가 가장 높은 1.90 μA 로 나타났으며 아닐린 함유량이 적어질수록 낮은 광전류를 보였다. 즉, 낮은 표면 저항을 보이는 rGNP가 높은 광전류를 나타내었다. 이것은 아닐린 함유량이 높은 rGNP에서는 그래핀 표면에서의 전하이동보다 바이폴라론(bipolaron)을 갖는 폴리 아닐린의 폴리머 사슬에서 더욱 효과적으로 전하를 전달하여 높은 광전도도를 보였다고 할 수 있다[19,20].

rGNP 박막의 빛에 의한 전압 특성도 광전류 측정과 동일한 방식으로 외부 바이어스가 없는 상태에서 비대칭 레이저 조사하여 발생하는 전압을 측정하여 얻었다. Fig. 4(a)에서는 빛의 세기를 조절하여 전압을 측정한 결과 빛의 세기와 광유도 전압 특성은 선형 비례한다는 것을 보여주고 있다. Fig. 3(b) 광전류 특성과 Fig. 4(d)를 비교하여 살펴보면 광유도 전압 특성은 광전류 특성과 다르게 rGNP0.5에서 최대값을 보였고 아닐린 함유량이 증가할수록 감소하는 것을 볼 수 있다. rGNP0.5 박막에 빛을 받은 부분을 이를 열화상 카메라로 측정하였을 때 온도가 7.0°C 상승한 것을 확인하였다. 다른 rGNP 박막에서 빛에 의해 발생한 온도변화를 측정한 결과 온도 변화는 광유도 전압 특성과 같은 경향이 보이는 것을 확인할 수 있었다(Fig. 4(e)). 광유도 전압 특성은 빛이 rGNP 박막에 조사되었을 때, 빛을 흡수한 부분에서 열에너지가 전환되면서 전하가 발생하게 되고 빛을 받지 않는 부분과 전하량 차이로 인하여 전압 차이가 발생하는 현상, 즉 빛에 의한 열전 현상(photothermoelectric)이 일어나고 있다고 할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 그래핀과 폴리 아닐린의 복합체(rGNP)에 대한 광열전 특성에 관한 연구를 하였다. rGNP는 그래핀과 폴리 아닐린의 공유결합을 위해서 *p*-phenylenediamine과의 EDC/NHS 커플링 반응 단계를 거쳐 고분자 중합 반응을 하여 제조되었고, 첨가되는 아닐린의 함유량에 따라 광열전 특성에 미치는 영향을 확인하였다. 고분자 중합 시 첨가되는 아닐린의 함유량이 rGNP내에 폴리 아닐린의 조성비와 비례하였고 이는 FT-IR과 라만 분광분석, 그리고 자외선 흡광 분석을 통해 확인되었다. 아닐린의 함유량이 증가할수록 전기 전도도가 증가하였고 이는 광전류 발생에 영향을 주었다. rGNP 박막에 빛을 받은 부분을 열화상 카메라로 측정한 결과 온도가 상승함을 확인하였고 이는 빛 에너지가 rGNP 박막에서 열에너지로 전환되어 전하를 발생시켜 전압 차를 발생시키는 광열전 효과에 의한 결과라

고 할 수 있다. rGNP0.5의 광열전 효과가 가장 우수함을 확인하였고 아닐린의 함유량이 증가할수록 광열전 효과의 감소는 광전류 특성과 다른 경향을 나타내었다. 이러한 결과는 효율적인 광열전 특성을 위해 최적의 화학 조성비와 도핑에 대한 설계가 필요함을 시사하고 있으며, 본 연구를 통한 전도성 고분자와 나노 소재의 복합체의 빛에 의한 광전류, 광전압 발생에 대한 정보는 광전자 응용 분야에 중요한 선행연구가 될 것이다.

후 기

본 연구는 2020년 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단이 지원하는 연구과제로 수행되었음(NRF-2020R1F1A1076752).

REFERENCES

1. Liu, Y., Lan, X., Xu, J., Zhou, W., Liu, C., Liu, C., Liu, P., Li, M., and Jiang, F., "Organic/Inorganic Hybrid Boosting Energy Harvesting Based on the Photothermoelectric Effect", *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 13, No. 36, 2021, pp. 43155-43162.
2. Kang, G.-H., Seong, K., Kim, M., Kim, I. Bang, G., Kim, I.C., Park, H.W., and Park, Y.-B., "Thermoelectric Composites Based on Carbon Nanotubes and Micro Glass Bubbles", *Composites Research*, Vol. 28, No. 2, 2015, pp. 70-74.
3. Wang, Y., Yang, L., Shi, X.-L., Shi, X., Chen, L., Dargusch, M. S., Zou, J., and Chen, Z.-G., "Flexible Thermoelectric Materials and Generators: Challenges and Innovations", *Advanced Materials*, Vol. 31, No. 29, 2019, 1807916.
4. Wölfling, B., Kloc, C., Teubner, J., and Bucher, E., "High Performance Thermoelectric Tl_3BiTe_6 with an Extremely Low Thermal Conductivity", *Physical Review Letters*, Vol. 86, No. 19, 2001, pp. 4350-4354.
5. Pei, Y., LaLonde, A., Iwanagaa, S., and Snyder, G.J., "High Thermoelectric Figure of Merit in Heavy Hole Dominated $PbTe$ ", *Energy Environmental Science*, Vol. 4, No. 6, 2011, pp. 2085-2089.
6. Choi, J., Jang, S.K., and Kim, E.S., "Effects of Doping States of Polyaniline Thin Films on their Photo-Responsive Properties under Visible and Near-Infrared Irradiation", *Physica Status Solidi A-applications and Materials Science*, Vol. 215, No. 20, 2018, 1701019.
7. Wu, J., Sun, Y., Pei, W.-B., Huang, L., Xu, W., and Zhang, Q., "Polypyrrole Nanotube Film for Flexible Thermoelectric Application", *Synthetic Metals*, Vol. 196, No. 1, 2014, pp. 173-177.
8. Lee, J.U., Jo, W.H., Lee, W., and Byun, J.-H., "Preparation and Characterization of Water-soluble Polyaniline/carbon Nanotube Composites", *Composites Research*, Vol. 24, No. 6, 2011, pp. 1-6.
9. Ni, D., Song, H., Chen, Y., and Cai, K., "Free-standing Highly Conducting PEDOT Films for Flexible Thermoelectric Generator", *Energy*, Vol. 170, No. 1, 2019, pp. 53-61.

10. Song, H., and Cai, K., "Preparation and Properties of PEDOT: PSS/Te Nanorod Composite Films for Flexible Thermoelectric Power Generator", *Energy*, Vol. 125, No. 1, 2017, pp. 519–525.
11. Hong, X., Fu, J., Liu, Y., Li, S., Wang, X., Dong, W., and Yang, S., "Recent Progress on Graphene/Polyaniline Composites for High-performance Supercapacitors", *Materials*, Vol. 12, No. 9, 2019, pp. 1451.
12. Liu, Y., Deng, R., Wang, Z., and Liu, H., "Carboxyl-functionalized Graphene Oxide–polyaniline Composite as a Promising Supercapacitor Material", *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 22, No. 27, 2012, pp. 13619–13624.
13. Wang, Y., Gao, X., Fu, Y., Wu, X., Wang, Q., Zhang, W., and Luo, C., "Enhanced Microwave Absorption Performances of Polyaniline/graphene Aerogel by Covalent Bonding", *Composites Part B: Engineering*, Vol. 169, No. 1, 2019, pp. 221–228.
14. Hummers, W.S., and Offeman, R.E., "Preparation of Graphitic Oxide", *Journal of American Chemical Society*, Vol. 80, No. 6, 1958, pp. 1339.
15. Huang, Z., Li, L., Wang, Y., Zhang, C., and Liu, T., "Polyaniline/graphene Nanocomposites Towards High-performance Supercapacitors: A Review", *Composites Communications*, Vol. 8, No. 1, 2018, pp. 83–91.
16. Gao, Z., Wang, F., Chang, J., Wu, D., Wang, X., Xu, F., Gao, S., and Jiang, K., "Chemically Grafted Graphene-polyaniline Composite for Application in Supercapacitor", *Electrochimica Acta*, Vol. 133, No. 1, 2014, pp. 325–334.
17. Liu, Y., Ma, Y., Guang, S., Ke, F., and Xu, H., "Polyaniline-graphene Composites with a Three-dimensional Array-based Nanostructure for High-performance Supercapacitors", *Carbon*, Vol. 83, No. 1, 2015, pp. 79–89.
18. Kumar, N.A., Choi, H., Shin, Y.R., Chang, D.W., Dai, L., and Baek, J., "Polyaniline-grafted Reduced Graphene Oxide for Efficient Electrochemical Supercapacitors", *ACS Nano*, Vol. 6, No. 2, 2012, pp. 1715–1723.
19. Mombru, D., Romero, M., Faccio, R., and Mombru, A.W., "Effect of Graphene-oxide on the Microstructure and Charge Carrier Transport of Polyaniline Nanocomposites under Low Applied Electric Fields", *Journal of Applied Physics*, Vol. 121, No. 4, 2017, 045109.
20. Dey, A.K., Kumar, G., Maji, P.K., Chakrabarty, R., and Nandi, U., "Zener-like Electrical Transport in Polyaniline–graphene Oxide Nanocomposites", *RSC Advances*, Vol. 10, No. 8, 2020, pp. 4733–4744.