

مروری بر روش‌های تهیه و کاربردهای نانو ساختارهای پلی آنیلین

علی اولاد*، فهیمه ایل غمی، محمد براتی

تبریز، دانشگاه تبریز، دانشکده شیمی، گروه شیمی کاربردی، آزمایشگاه پژوهشی کامپوزیت‌های بسپاری

پیام نگار: a.olad@yahoo.com

چکیده

بسپارهای ذاتا رسانا گروه جدید و بسیار مهمی از بسپارها هستند که به خاطر پتانسیل کاربردی بالا در صنایع مختلفی نظیر صنایع الکترونیکی، حسگرها و روکش‌های بسپاری ضد خوردگی بسیار مورد توجه بوده‌اند. از بین این بسپارها، پلی آنیلین به دلیل ویژگی‌های منحصر به فردی چون سنتز ساده، پایداری محیطی بالا و دوپه شدن ساده و در نتیجه رسانش الکتریکی قابل کنترل، بیشتر مورد بررسی قرار گرفته است. با این حال فرایندپذیری پایین این ماده بسپاری، موجب شده است که تا حد زیادی کاربردهای آن محدود شود. تهیه نانو ساختارهای پلی آنیلین، روشی برای غلبه بر مشکل فرایندپذیری و همچنین بهبود خواص الکتریکی این ماده است. هدف این مقاله بررسی روش‌های تهیه شیمیایی نانو ساختارهای پلی آنیلین و نیز بررسی اجمالی کاربردهای این نانوساختارها در علوم و صنایع مختلف است.

کلمات کلیدی: پلی آنیلین، نانوساختارهای پلی آنیلین، بسپارش اکسایشی، روش سنتز با قالب، روش سنتز بدون قالب، روش سنتز قالب سخت، روش سنتز قالب نرم

۱- مقدمه

بسپارهای ذاتا رسانا گروه بسیار مهمی از مواد بسپاری با قابلیت کاربردی بالا در زمینه‌های مختلف نظیر تهیه الکترودهای وسایل ذخیره کننده انرژی [۱]، حسگرها [۲]، سپرهای محافظ در برابر مزاحمت‌های مغناطیسی [۳]، پخش کننده‌های الکتروسیسته ساکن [۴]، دیودهای نشر نوری آلی [۵]، و مواد ضد خوردگی [۶]، می‌باشند. در بین بسپارهای رسانا، پلی آنیلین به خاطر ویژگی‌هایی چون سنتز ساده، پایداری محیطی بالا، دوپه شدن (غیر اکسید/احیایی) بسیار ساده با دوپه کننده‌هایی مثل اسیدهای پروتونی و همچنین قابلیت دستکاری میزان رسانش از طریق دوپه کردن شیمیایی برگشت پذیر، بسیار مورد توجه محققین بوده است. مشکل عمده پلی آنیلین که باعث ایجاد اشکال در کاربرد آن

می‌شود، فرایندپذیری اندک این ماده بسپاری است. لذا مطالعات و تلاش‌های زیادی برای غلبه بر این مشکل انجام شده است. از جمله این پژوهش‌ها می‌توان به تهیه همبسپارهای پلی آنیلین با بسپارهای معمولی فرایند پذیر [۷]، دوپه کردن پلی آنیلین با دوپه کننده‌های عامل دار [۸]، افزودن گروه‌های استخلافی مانند آلکیل، آلکوکسی و استخلاف‌های دیگر روی حلقه بنزن آنیلین و تهیه بسپار از آن‌ها [۹]، دوپینگ پلی آنیلین به وسیله اسیدهایی مانند دودسیل بنزن سولفونیک اسید، کامفور سولفونیک اسید و دی استرهای اسید فسفریک [۱۰] اشاره کرد. در سال‌های اخیر راهکار مهمی مورد توجه دانشمندان قرار گرفته است که علاوه بر بهبود فرایندپذیری پلی آنیلین، باعث بهبود سایر خواص مهم این بسپار نیز می‌شود. این راهکار، سنتز نانوساختارهای پلی آنیلین است. با تهیه پلی آنیلین در

۲-۴ نانو سیم‌ها

نانوساختارهای شبه رشته‌های سیم که دارای قطر در حد نانومتر (کمتر از ۱۰۰ نانومتر) هستند. قطر نانو سیم‌ها به چند ده نانومتر محدود می‌شود لیکن طول آنها محدودیتی ندارد. انواع مختلفی از نانو سیم‌ها وجود دارند که از نظر میزان رسانش الکتریکی، به فلزی، نیمه رسانا و عایق و از نظر ساختار شیمیایی به نانو سیم‌های آلی (بسپاری) و معدنی طبقه‌بندی می‌شوند [۱۷].

۲-۵ نانو لوله‌ها

این ساختارها شبیه لوله‌های استوانه‌ای شکل هستند که اندازه قطر آنها در مقیاس نانومتری قرار می‌گیرد. برای این نانو ساختارها نسبت طول به قطر تا ۱۳۲۰۰۰۰۰۰ نیز گزارش شده است. انتهای نانولوله‌ها ممکن است به صورت یک نیمکره مسدود باشد. نانولوله‌ها می‌توانند تک دیواره (SWNT) و یا چند دیواره (MWNT) باشند. این نانوساختارها جزء نانوساختارهای تک بعدی محسوب می‌شوند [۱۸].

۲-۶ نانوبلک (تسمه‌ها)

نوعی از نانوساختارهای تک بعدی هستند که به خاطر شباهت با کربند به این نام مشهورند. این ساختارها با ابعاد ضخامت، عرض و طول شناخته می‌شوند. ضخامت این ساختارها کمتر از ۱۰۰ نانومتر است و نسبت عرض به ضخامت در آنها بین ۲ تا ۶ است. طول این نانوساختارها می‌تواند از چند میکرون تجاوز کند [۱۹]. شکل (۱) تصاویر SEM انواع نانوساختارهای اشاره شده از پلی آنیلین را نشان می‌دهد.

۳- روش‌های سنتز نانوساختارهای پلی آنیلین

روش‌های تهیه نانوساختارهای پلی آنیلین به دو دسته فیزیکی و شیمیایی تقسیم می‌شوند. روش‌های فیزیکی شامل تکنیک الکتروریسندگی، کشش مکانیکی و روش دوپینگ القایی محلول و روش‌های شیمیایی شامل سنتز قالب سخت، سنتز قالب نرم، بذرافشانی، بسپارش بین سطحی، روش اختلاط سریع، روش‌های سونوشیمیایی و رادیولیتیک می‌باشند. در این مطالعه بیشتر روش‌های شیمیایی گزارش شده برای تهیه نانوساختارهای پلی آنیلین مد نظر است.

ساختار نانومتری، مهمترین ویژگی این بسپار یعنی رسانش الکتریکی آن به‌طور قابل ملاحظه‌ای افزایش یافته [۱۱] و فرایندپذیری آن بهبود می‌یابد [۱۲]. بنابراین، کاربرد نانوساختارهای پلی آنیلین در زمینه‌های مختلف، گسترش قابل ملاحظه‌ای یافته است [۱۳]. آنچه در ادامه این مقاله می‌آید مروری در جهت آشنایی با انواع نانوساختارهای گزارش شده پلی آنیلین، نحوه سنتز و کاربردهای آنها است.

۲- انواع نانو ساختارهای پلی آنیلین

نام‌گذاری نانوساختارهای مختلف بر اساس شکل ظاهری و اندازه ابعاد آنها صورت می‌گیرد. تاکنون انواع مختلفی از نانوساختارها نظیر نانوذرات، نانوالیاف، نانولوله‌ها، نانو سیم‌ها و نانوساختارهای صفحه‌ای، از مواد مختلف تهیه و مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. تعدادی از نانوساختارهای پلی آنیلین نیز به روش‌های مختلف سنتز شده و خواص مختلف آن‌ها از جمله فرایندپذیری و رسانش الکتریکی مورد بررسی قرار گرفته‌اند. در قسمت‌های بعدی انواع نانوساختارهای گزارش شده پلی آنیلین معرفی می‌شوند.

۲-۱ نانوذرات

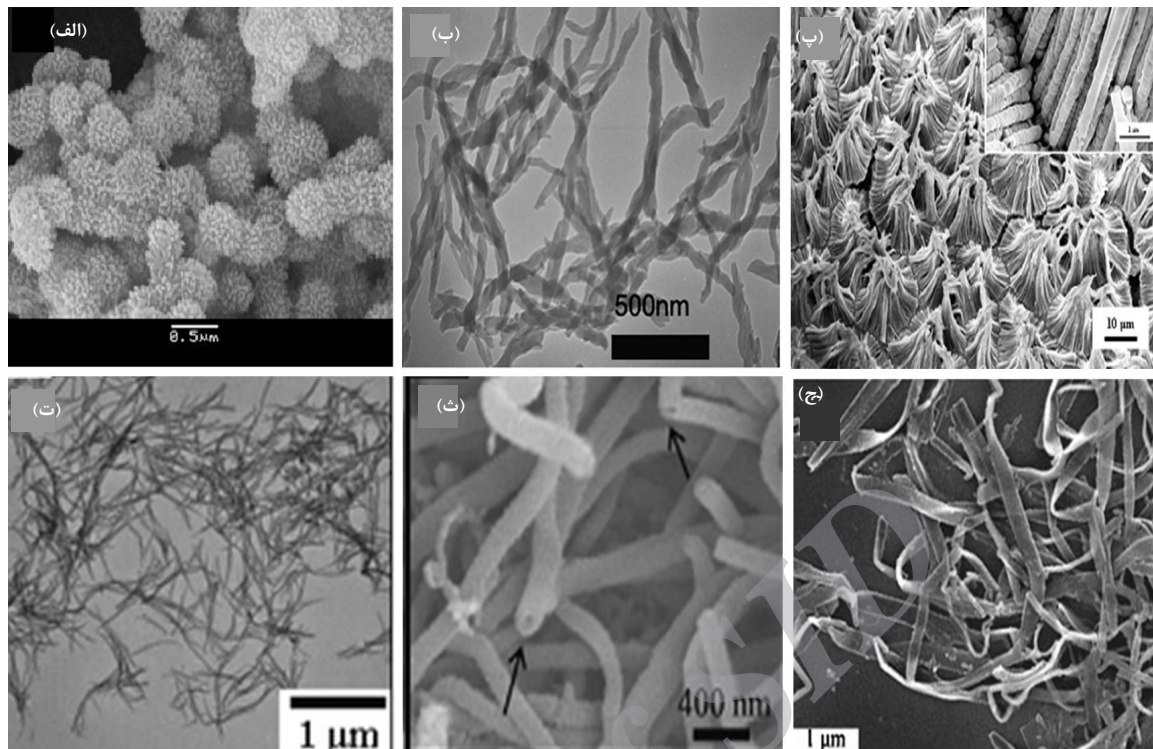
ذرات تقریباً کروی شکل دارای اندازه نانومتری را نانوذرات می‌نامند. این نانو ساختارها در گروه نانوساختارهای صفر بعدی (0-D) طبقه‌بندی می‌شوند. به عبارت دیگر این نانوساختارها، نانوذرات یا نانو پودرهای دارای قطر در مقیاس نانومتری (۱-۱۰۰ nm) می‌باشند [۱۴].

۲-۲ نانوالیاف

گروهی از نانوساختارها هستند که شکل ظاهری آنها به صورت رشته‌های کشیده و یا مارپیچ جدا از هم است و دارای قطر حداکثر ۱۰۰ نانومتر می‌باشند. این نانوساختارها جزو ساختارهای تک بعدی (1-D) هستند [۱۵].

۲-۳ نانومیله‌ها

این دسته از مواد نانوساختاری شبیه لوله‌های توپر هستند که طول و قطر بین ۱ تا ۱۰۰ نانومتر دارند. در این نانوساختارها نسبت طول به قطر بین ۳ تا ۵ است [۱۶].



شکل ۱- انواع نانو ساختارهای گزارش شده از پلی آنیلین. (الف) نانوذرات، (ب) نانوالیاف، (پ) نانو میله، (ت) نانو سیم، (ث) نانو لوله، (ج) نانو تسمه [۱۹-۱۴].

شد شامل سنتز بسپارهای رسانا مانند پلی آنیلین و پلی پیرول در حفرات و کانال‌های قالب‌های سخت مانند غشاءها [۲۹]، ژئولیت‌ها [۳۰] و اکسید آلومینیم آندی [۳۱] می‌باشد. یکی از جنبه‌های مفید و جالب این روش قابلیت آن برای تولید مواد نانوساختار با قطر و جهت کنترل شده می‌باشد. برای مثال، الیاف پلی آنیلین با قطر ۳ نانومتر در داخل کانال‌های آلومینو سیلیکات متخلخل به دست آمده است [۳۳ و ۳۲].

در این روش، قالب‌های سخت در ابتدا در یک محلول اسیدی سرد آنیلین غوطه ور می‌شود و محلول اکسیدکننده در همان دما به منظور انجام بسپارش افزوده می‌شود. در طول فرایند، پلی آنیلین تولید شده در میان کانال‌های قالب رسوب می‌کند. پس از آن با حذف قالب، نانوالیاف پلی آنیلین جدا می‌شود [۳۵ و ۳۴]. در بعضی موارد از بخار آنیلین به جای محلول آن استفاده می‌شود و بسپارش با افزایش اکسیدکننده ادامه می‌یابد [۳۲]. نانو لوله‌های پلی آنیلین همچنین به وسیله قرار دادن محلولی از مونومر آنیلین و آمونیوم پروکسی دی سولفات به عنوان اکسیدکننده در دو سلول جداگانه با یک غشای متخلخل به عنوان جداکننده دو محلول که به عنوان قالب

روش‌های شیمیایی برای تهیه نانو ساختارهای پلی آنیلین همانند روش‌هایی که برای تهیه پودرهای پلی آنیلین به کار می‌رود به دو قسمت عمده اکسایش شیمیایی و اکسایش الکتروشیمیایی تقسیم‌بندی می‌شوند. هر کدام از این روش‌ها را می‌توان با استفاده از قالب و بدون استفاده از قالب انجام داد. روش سنتز با قالب به دو قسمت قالب سخت (قالب فیزیکی) [۲۰] و قالب نرم (قالب شیمیایی) [۲۱] تقسیم می‌شود. جدول (۱) تقسیم‌بندی روش‌های شیمیایی سنتز نانوساختارهای پلی آنیلین را نشان می‌دهد. از جمله روش‌های سنتز بدون قالب می‌توان به بسپارش بین سطحی [۲۲]، سنتز رادیو لیتیک [۲۳]، روش واکنش سریع [۲۴] و سنتز سونو شیمیایی [۲۵] اشاره کرد. روش‌های دیگری مانند بسپارش دانه‌ای (سیدینگ) [۲۶] و روش ترکیبی قالب سخت و نرم [۲۷] نیز گزارش شده است.

۱-۳ روش‌های سنتز با استفاده از قالب

۱-۱-۳ روش قالب سخت

روش سنتز قالب سخت که به وسیله مارتین و همکارانش [۲۸] ارائه

جدول ۱- تقسیم‌بندی روش‌های شیمیایی سنتز نانوساختارهای پلی آنیلین [۲۰ و ۲۱].

روش‌های شیمیایی تهیه نانوساختارهای پلی آنیلین					
اکسایش الکتروشیمیایی			اکسایش شیمیایی		
روش بدون قالب	روش با قالب		روش بدون قالب	روش با قالب	
	قالب سخت	قالب نرم		قالب سخت	قالب نرم

مقدار معینی آب مقطر افزوده می‌شوند. سپس به دمای خاصی برده شده و محلول آبی حاوی اکسیدان (معمولاً آمونیوم پروکسی دی سولفات)، که تا همان دما سرد شده است، به محلول حاوی مونومر آنیلین به منظور آغاز بسپارش افزوده می‌شود. بعد از گذشت زمان مشخص، مخلوط، صاف‌شده و خشک می‌شود. روش سنتز قالب نرم در مقایسه با روش سنتز قالب سخت ارزان‌تر و ساده‌تر است زیرا که حذف قالب سخت، خود یک عملیات دشوار به حساب می‌آید.

جی‌ها و همکاران [۴۱]، نانوذرات پلی آنیلین با قطر ۴ نانومتر را با استفاده از اکتیل تری متیل آمونیوم برومید به عنوان عامل فعال در سطح و آمونیوم پروکسی دی سولفات به عنوان اکسید کننده، تهیه کرده‌اند. ژانگ و همکاران [۴۲]، از اسیدهای بسپاری مانند پلی (۴-استایرن سولفونیک اسید)، پلی آکرلیک اسید، پلی (متیل وینیل اتر-alt-اسید مالئیک) به عنوان قالب نرم و دوپه کننده و از آمونیوم پروکسی دی سولفات به عنوان اکسید کننده در سنتز نانولوله‌های پلی آنیلین استفاده کرده‌اند.

۳-۱-۳ سنتز ترکیبی قالب نرم و سخت

به‌منظور تهیه پلی آنیلین‌های فوق‌العاده جهت دار، روش سنتز ترکیبی قالب نرم و سخت بکار برده شده است. معمولاً آنیلین و عامل فعال در سطح، در آب دیونیزه برای تشکیل امولسیون حل شده و سپس این محلول با استفاده از امواج فراصوت، همگن می‌شود. قالب سخت نظیر آلومین آبدوست و متخلخل در امولسیون موج‌دهی شده غوطه‌ور می‌شود. سپس محلول آمونیوم پروکسی دی سولفات به‌طور سریع به منظور آغاز بسپارش افزوده می‌شود. در زمان‌های واکنش مختلف، نانولوله‌های پلی آنیلین جهت دار در طول حفره‌های قالب سخت تشکیل می‌شوند [۲۷].

سخت عمل می‌کند سنتز شده‌اند. مونومر و اکسیدکننده در غشاء نفوذ می‌کنند و پس از واکنش، نانولوله‌های پلی آنیلین را در داخل حفرات غشا تشکیل می‌دهند. علاوه بر بسپارش اکسایش شیمیایی، نانوالیاف و نانولوله‌های پلی آنیلین به‌وسیله بسپارش اکسایش الکتروشیمیایی با قالب سخت نیز به‌دست آمده‌اند [۲۸]. کیوو و همکاران [۳۵]، نانوسیم‌هایی با قطر ۵۰ نانومتر تا ۴ میکرومتر را با استفاده از آنیلین-۴-(۳-۴-۴-نیتروفنیل) (آزوفنیل اکسی) پروپیل) آمینو بنزن سولفونیک اسید (An/C3-ABS) و APS به عنوان اکسید کننده در قالب‌های اکسید آلومینیم آندی تهیه کرده‌اند [۳۵].

۳-۱-۲ روش قالب نرم

در روش سنتز قالب نرم که روش قالب آزاد نیز نامیده می‌شود، سنتز پلی آنیلین در حضور مولکول‌های هدایت‌کننده ساختار، مانند انواع سورفاکتانت‌ها (عوامل فعال در سطح) [۳۶-۳۹]، کریستال‌های مایع و متانول [۴۰] که به‌عنوان قالب برای تهیه نانولوله‌های عمل می‌کنند، انجام می‌شود. سورفاکتانت‌ها معمولاً اسیدهای پیچیده‌ای با گروه‌های حجیم مانند نفتالن سولفونیک اسید، کامفور سولفونیک اسید، آزوبنزن سولفونیک اسید و اسید (۲-پیرولیدون-۵-کربوکسیلیک کایرال) هستند.

تشکیل نانوساختارهای تک بعدی پلی آنیلین، به شرایط واکنش مانند غلظت آنیلین، نسبت مولی آنیلین به اکسیدکننده و نوع قالب نرم بستگی دارد. معمولاً غلظت کم آنیلین برای تشکیل نانوالیاف یا نانولوله‌ها مناسب می‌باشد، در حالی که غلظت‌های بالاتر باعث تشکیل پلی آنیلین گرانوله (دانه‌دانه) می‌شود. در این روش، آنیلین و عامل فعال در سطح (نفتالین سولفونیک اسید، کامفور سولفونیک اسید یا آمینو بنزن سولفونیک اسید) با نسبت‌های مولار متفاوت به

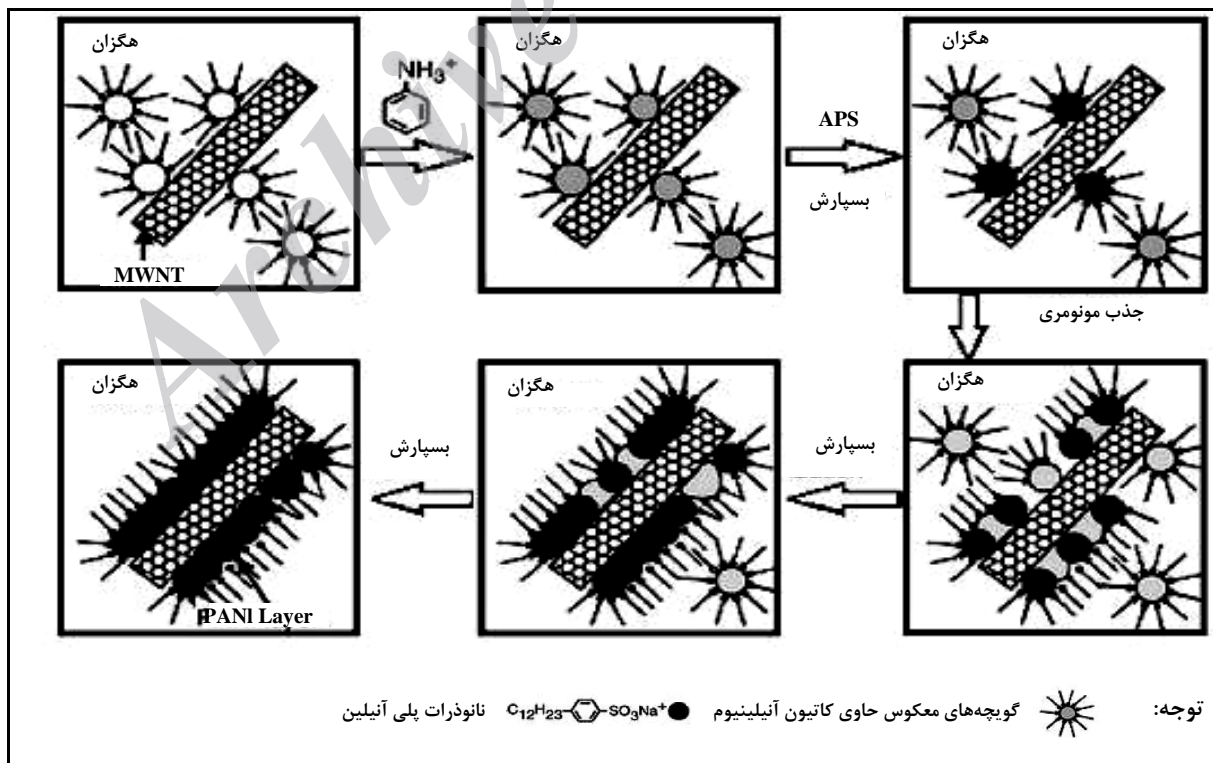
۲-۳ روش بذرافشانی

در روش بذرافشانی (شکل (۲)) با افزودن مقدار کمی نانو الیاف مختلف مانند نانوالیاف پلی آنیلین با قطر ۵۰ نانومتر، نانو لوله‌های کربن با قطر ۲۰ نانومتر، نانوالیاف هگزا پیتید با قطر ۱۲ نانومتر و یا نانوالیاف وانادیم پنتوکسید با قطر ۱۵ نانومتر به داخل محلول واکنش حاوی مونومر آنیلین و آمونیوم پروکسی دی سولفات، نانوالیاف پلی آنیلین به دست می‌آید. از مزایای روش بذرافشانی، تولید مقادیر زیادی از نانوالیاف پلی آنیلین بدون استفاده از قالب‌های معمولی می‌باشد [۲۶].

۳-۳ بسپارش بین سطحی

در بسپارش بین سطحی، آنیلین همراه با عامل فعال در سطح یا بسپارهای دیگر، در فاز آلی و اکسید کننده در فاز آبی اسیدی حل می‌شود، سپس یکی از محلول‌ها به آرامی به دیگری اضافه می‌شود [۴۳]. در این روش، مونومر آنیلین موجود در فاز آلی هنگام تماس با اکسید کننده منتشره از فاز آبی، در حد فاصل بین دو فاز بسپارش

شده و پلی آنیلین حاصل به فاز آبی منتقل می‌گردد. مونومر آنیلین می‌تواند در یک فاز آلی با چگالی کمتر از آب مثل هگزان، بنزن و تولوئن یا با چگالی بیشتر از آب مثل متیلن کلرید با غلظت‌های گوناگون حل شود. همچنین آمونیوم پروکسی دی سولفات در محلول آبی اسیدی مثل اسید کلریدریک، اسید سولفوریک، کامفور سولفونیک اسید، تولوئن سولفونیک اسید و اسیدهای مشابه حل می‌شود. سپس این دو محلول به آرامی به یکدیگر اضافه می‌شوند. در حین واکنش، پلی آنیلین به صورت نانو الیاف در سطح بین دو فاز ظاهر می‌شود. سپس، نانوالیاف تشکیل شده به سرعت از سطح بین دو فاز به داخل فاز آبی منتشر می‌شوند و بدین ترتیب فرصت تشکیل نانو الیاف جدید فراهم می‌گردد. پس از تکمیل واکنش، به منظور حذف ناخالصی‌ها، فاز آبی صاف شده و نانوالیاف پلی آنیلین به شکل پراکنده در آب یا به صورت پودر جمع آوری می‌شود. دینگ و همکاران [۴۴]، از بسپارش بین سطحی برای تهیه نانومیله‌های دوپه شده با دودسیل بنزن سولفونیک اسید با قطر ۴۰ نانومتر تا ۱ میکرومتر استفاده کرده‌اند.



شکل ۲- طرح اجمالی تشکیل نانو الیاف پلی آنیلین به روش بذرافشانی [۲۶]

۴-۳ روش اختلاط سریع

در روش اختلاط سریع نانوالیاف پلی آنیلین با شکل‌ها و اندازه‌های قابل مقایسه با نانو الیاف به‌دست آمده از بسپارش بین فازی، از طریق اختلاط سریع محلول آمونیوم پروکسی دی سولفات و محلول آنیلین به‌دست می‌آید. این روش یکی از آسانترین روش‌های تولید نانوالیاف است. تمامی آغازگرها به سرعت بعد از آغاز بسپارش مصرف می‌شوند و در نتیجه از بسپارش ثانویه جلوگیری می‌شود [۴۱].

۵-۳ روش صوت شیمیایی

در روش صوت شیمیایی با اضافه کردن قطره‌ای از آمونیوم پروکسی دی سولفات اسیدی به محلول اسیدی آنیلین، در حضور امواج فراصوت، نانو الیاف پلی آنیلین به‌دست می‌آید [۲۵]. در صورتی که آنیلین و اکسید کننده برای مدت زیادی پس از تشکیل اولیه نانوالیاف پلی آنیلین در محیط موجود باشند، ممکن است یکی از حالات زیر برای سیستم واکنش رخ دهد: (۱) ادامه یافتن تشکیل اولیه الیاف (۲) رشد نانوالیاف اولیه و تشکیل الیاف ضخیم‌تر (۳) رشد و تجمع الیاف ضخیم‌تر و تبدیل شدن به ذرات غیر منظم. در یک بسپارش معمولی، به‌خاطر تشکیل الیاف ضخیم‌تر و تجمع آنها، ذرات نامنظم پلی آنیلین بوجود می‌آیند. لیکن در مورد سنتز صوت شیمیایی نانوساختارها، رشد ثانویه و تجمع نانوالیاف اولیه به‌طور مؤثری متوقف می‌شود. از دیگر مزایای این روش نسبت به روش بسپارش بین سطحی و روش واکنش اختلاط سریع می‌توان به کمیت پذیری این روش اشاره کرد.

۶-۳ سنتز رادیولیتیک

در این روش، محلول آبی آنیلین و آمونیوم پروکسی دی سولفات در اسید کلریدریک با اشعه گاما بدون استفاده از هر گونه قالبی تابش دهی می‌شود. با استفاده از این روش، محصولی با ریخت‌شناسی نهایی نانوالیاف با قطر (۵۰-۱۰۰) نانومتر و طول (۱-۳) میکرومتر به‌دست آمده است. در حالی که افزایش غلظت آمونیوم پروکسی دی سولفات، موجب ایجاد ساختارهای شبه میله با قطر (۲۵۰-۵۰۰) نانومتر و طول (۵-۱۰) میکرومتر گردید. همچنین طیف FTIR نشان داد که پرتو گاما موجب تخریب ساختار فیزیکی و شیمیایی پلی آنیلین نشده است [۲۳].

۷-۳ روش الکتروشیمیایی

سنتز الکتروشیمیایی روش دیگری به منظور تهیه نانوساختارهای پلی آنیلین است. جیانگ و همکاران [۴۵]، نانومیله‌های جهت یافته پلی آنیلین را با استفاده از ترسیب الکتروشیمیایی یک مرحله‌ای و بدون قالب بر روی الکتروآلومینیم تهیه کرده‌اند. قطر و طول این نانومیله‌ها به ترتیب بین (۵۰-۶۰) و (۱۵۰-۲۵۰) نانومتر بوده است. در مطالعه‌ای دیگر ونگ و همکاران [۴۶]، نانوسیم‌هایی از پلی آنیلین با قطر (۵۰-۸۰) نانومتر را با استفاده از روش الکتروشیمیایی تهیه کرده‌اند.

۴- کاربرد های نانوالیاف پلی آنیلین

تغییر رسانایی الکتریکی پلی آنیلین با قرار گیری در معرض بخارات و مایعات اسیدی و بازی مانند اسید کلریدریک، گاز یا محلول آمونیاک [۴۱]، دی اکسید کربن و بعضی گازهای خنثی مانند کلروفرم و الکل‌ها [۴۷]، آن را به عنوان یک ماده جدید برای استفاده در حسگرها مناسب ساخته است.

در مورد نانو ساختارهای پلی آنیلین علاوه بر ویژگی‌های ذکر شده، افزایش قابل ملاحظه انتشار آنالیت به خاطر افزایش سطح تماس و عمق نفوذ، به بهبود حساسیت حسگرها نسبت به ساختارهای میکرو پلی آنیلین می‌انجامد [۴۸].

نانو الیاف پلی آنیلین دارای ظرفیت الکتریکی بالاتر و چرخه‌های (شارژ/دشارژ) متقارن‌تر نسبت به پلی آنیلین گرانوله معمولی هستند. برای مثال مقدار ظرفیت برای نانوالیاف دوپه شده با اسید کلریدریک، تا چهار برابر بیشتر از پلی آنیلین گرانوله است. این خواص، نانوالیاف پلی آنیلین را جهت کاربرد در وسایل ذخیره کننده انرژی مستعد می‌سازد [۲۶].

نانوالیاف پلی آنیلین با آرایش منظم، مثل نانو الیاف حاصل از سنتز قالب سخت آلومینیم اکسید به عنوان انتشاردهنده زمینه الکترون مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۳۱]. رفتار انتشاری زمینه‌ای پایدار، ولتاژ پایین و چگالی بالای جریان انتشاری غشای نانوالیاف پلی آنیلین، همچنین تهیه آسان، هزینه پایین و خواص مکانیکی خوب این ماده، آن را به گزینه‌ای مناسب برای کاربرد در این زمینه تبدیل کرده است.

از کاربردهای دیگر نانوساختارهای پلی آنیلین می‌توان به زیست حسگرها، باتری‌ها، سیستم‌های رهاسازی دارو، محرک، جوش

- [8] Li, X. G., Huang, M. R., Zhu, L. H., Yung, Y. L., "Synthesis and air separation of soluble terpolymers from Aniline, Toluidine, and Xylidine" *Journal of Applied Polymer Science*, 82, 790-798 (2001).
- [9] Stejskal, J., Sapurina, I., Trchova, M., "Polyaniline nanostructures and the role of aniline oligomers in their formation" *Progress in Polymer Science*, 35, 1420-1481 (2010).
- [10] Cao, Y., Smith, P., Heeger, A., "Spectroscopic studies of polyaniline in solution and in spin-cast films" *Synthetic Metals*, 32, 263-281 (1989).
- [11] Rahy, A., Yang, D., "Synthesis of highly conductive polyaniline nanofibers" *Materials Letters*, 62, 4311-4314 (2008).
- [12] Bhandari, H., Bansal, V., Choudhary, V., Dhawan, S. K., "Influence of reaction conditions on the formation of nanotubes/nanoparticles of polyaniline in the presence of 1-amino-2-naphthol-4-sulfonic acid and applications as electrostatic charge dissipation material" *Polymer International*, 58, 489-502 (2009).
- [13] Kros, A., Vanhove, S. W. F. M., Sommerdijk, N. A. J. M., Nolte, R. J. M., "Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-Based Glucose Biosensors" *Advanced Materials*, 13, 1555-1557 (2001).
- [14] Buzea, C., Pacheo, I., Robbie, K., "Nanomaterials and nanoparticles: Sources and toxicity" *Biointerphases*, 2, 17-71 (2007).
- [15] Atashbar, M. Z., Sadek, A. Z., Woldarski, W., Siram, S., Bhaskaran, M., Cheng, C. J., Kaner, R. B., Kalantarzadeh, K., "Layered SAW gas sensor based on CSA synthesized polyaniline nanofiber on AlN on 64° YX LiNbO3 for H2 sensing" *Sensors and Actuators B Chemical*, 138, 85-89 (2009).
- [16] Jang, J., Bae, J., Lee, K., "Synthesis and characterization of polyaniline nanorods as curing agent and nanofiller for epoxy matrix composite" *Polymers*, 46, 3677-3684 (2005).
- [17] Yu, X., Li, Y., Kalantarzadeh, K., "Synthesis and electrochemical properties of template-based polyaniline nanowires and template-free nanofibril arrays: Two potential nanostructures for gas sensors" *Sensors and Actuators B Chemical*, 136, 1-7 (2009).
- [18] Park, J. K., Jeon, S. S., Im, S. S., "Effect of 4-sulfobenzoic acid monopotassium salt on oligoanilines for inducing polyaniline nanostructures" *Polymer*, 51, 3023-3030 (2010).
- [19] Li, G., Peng, H., Wang, Y., Qin, Y., Cui, Z., Zhang, Z., "Synthesis of polyaniline nanotubes" *Macromolecular Rapid Communications*, 25, 1611-1614 (2004).
- [20] Zhao, G., Li, H., "Preparation of polyaniline nanowire arrayed electrodes for electrochemical supercapacitors" *Microporous and Mesoporous Materials*, 110, 590-594 (2008).

آنی، غشاهای جداسازی گاز، دیودهای نشر نور و حسگرهای (شیمیایی/ الکتروشیمیایی) اشاره کرد [۴۹-۵۲].

۵- نتیجه گیری

با توجه به ویژگی‌های منحصر به فرد و کاربردهای فراوان پلی آنیلین در صنایع و علوم مختلف، از زمان کشف این بسیار رسانا، روش‌های مختلف تهیه آن بسیار مورد توجه بوده است. اخیراً با پیشرفت علم و فناوری نانو، تمرکز دانشمندان عرصه بسپارهای رسانا بر روش‌های تهیه نانو ساختارهای مختلف این بسپارها مخصوصاً پلی آنیلین معطوف گشته است. تهیه این نانو ساختارها باعث بهبود قابل ملاحظه در فرایندپذیری پلی آنیلین گردیده و در نتیجه موجب راحت‌تر و گسترده‌تر شدن کاربرد آن در زمینه‌های مختلف گردیده است. همچنین تهیه پلی آنیلین در ابعاد نانو علاوه بر افزایش سطح ویژه آن که برای بسیاری از کاربردها مهم می‌باشد، موجب بهبود مهمترین خاصیت آن یعنی رسانش الکتریکی نیز گردیده است.

مراجع

- [1] Kumar, G., Sivashanmugam, A., Muniyandi, N., Dhawan, S., Trivedi, D., "Polyaniline as an electrode material for magnesium reserve battery" *Synthetic Metals*, 80, 279-282 (1996).
- [2] Koul, S., Chandra, R., Dhawan, S., "Conducting polyaniline composite: a reusable sensor material for aqueous ammonia" *Sensors and Actuators B Chemical*, 75, 151-159 (2001).
- [3] Dhawan, S., Singh, N., Rodrigues, D., "Electromagnetic shielding behaviour of conducting polyaniline composites" *Journal of Science and Technology of Advanced Material*, 4, 105-113 (2003).
- [4] Wycisk, R., Pozniak, R., Pasternak, A., "Conductive polymer materials with low filler content" *Journal of Electrostatics*, 56, 55-66 (2002).
- [5] Kim, W., Makinen, A., Nikolove, N., Shashidhar, R., Kim, H., Kafafi, Z., "Molecular organic light-emitting diodes using highly conducting polymers as anodes" *Applied Physics Letters*, 80, 3844-3846 (2002).
- [6] Kumar, S. A., Meenakshi, K. S., Sankaranarayanan, T. S. N., Srikanth, S., "Corrosion resistant behaviour of PANI-metal bilayer coatings" *Progress in Organic Coatings*, 62, 285-292 (2008).
- [7] Xu, Y., Dai, L., Chen, J., Gel, J., Wu, H., "Synthesis and characterization of aniline and aniline-o-sulfonic acid copolymers" *European Polymer Journal*, 43, 2072-2079 (2007).

- [21] Zhang, L., Zhang, L., Wan, M., Wei, Y., "Polyaniline micro/nanofibers doped with saturation fatty acids" *Synthetic Metals*, 156, 454–458 (2006).
- [22] He, Y., "One-dimensional polyaniline nanostructures synthesized by interfacial polymerization in a solids-stabilized emulsion" *Applied Surface Science*, 252, 2115–2118 (2006).
- [23] Pillalamarri, S. K., Blum, F. D., Tokuhiko, A. T., Story J. G., Bertino, M. F., "Radiolytic synthesis of polyaniline nanofibers: a new templateless pathway" *Chemistry of Materials*, 17, 227–229 (2005).
- [24] Stejskal, J., Sapurina, I., Trchová, M., Konyushenko, E., Konyushenko, E. N., Holler, P., "The genesis of polyaniline nanotubes" *Polymer*, 47, 8253–8262 (2006).
- [25] Ganesan, R., Shanmugam, S., Gedanken, A. A., "Sonochemical synthesis of polyaniline nanoparticles and their capacitance properties" *Synthetic Metals*, 158, 848–853 (2008).
- [26] Xing, S., Zhao, C., Jing, S., Wang, Z., "Morphology and conductivity of polyaniline nanofibers prepared by seeding polymerization" *Polymer*, 47, 2305–2313 (2006).
- [27] Qiu, H., Wan, M. X., Matthews, B., Dai, L. M., "Conducting polyaniline nanotubes by template-free polymerization" *Macromolecules*, 34, 675–677 (2001).
- [28] Martin, C. R., Parthasarathy, R. V., Menon, V., "Template synthesis of electronically conductive polymers: a new route for achieving higher electronic conductivities" *Synthetic Metals*, 55, 1165–1170 (1993).
- [29] Kim, J., Lee, J., Kwon, S., "The manufacture and properties of polyaniline nano-films prepared through vapor-phase polymerization" *Synthetic Metals*, 157, 336–342 (2007).
- [30] Teoh, G., Liew, K., Wan, A. K., "Preparation of polyaniline-Al₂O₃ composites nanofibers with controllable conductivity" *Materials Letters*, 61, 4947–4949 (2007).
- [31] Yang, S., Chen, K., Yang, Y., "Synthesis of polyaniline nanotubes in the channels of anodic alumina membrane" *Synthetic Metals*, 152, 65–68 (2005).
- [32] Xiong, S., Wang, Q., Xi, H., "Preparation of polyaniline nanotubes array based on anodic aluminium oxide template" *Materials Research Bulletin*, 39, 1569–1580 (2004).
- [33] Dong, H., Prasad, S., Nyame, V., Jone, W. E., "Sub-micrometer conducting polyaniline tubes prepared from polymer fiber templates" *Chemistry of Materials*, 16, 371–373 (2004).
- [34] Parthasarathy, R. V., Martin, C. R., "Template-synthesized polyaniline microtubules" *Chemistry of Materials*, 6, 1627–1632 (1994).
- [35] Qiu, H., Zhai, J., Li, S., Jiang, L., Wam, M., "Oriented growth of self-assembled polyaniline nanowire arrays using a novel method" *Advanced Functional Materials*, 13, 925–928 (2003).
- [36] Bai, X., Li, X., Li, N., Zuo, Y., Wang, L., Li, J., Qiu, S., "Synthesis of cluster polyaniline nanorod via a binary oxidant" *Science and Engineering*, 27, 695–699 (2007).
- [37] Yuan, G., Kuramoto, N., "Template synthesis of polyaniline in the presence of phosphomannan" *Synthetic Metals*, 129, 173–178 (2002).
- [38] Cheng, C., Jiang, J., Tang, R., Xi, F., "Polyaniline nanostructures doped with mono-sulfonated dendrons via a self-assembly process" *Synthetic Metals*, 145, 61–65 (2004).
- [39] Zhang, L., Wan, M., "Chiral polyaniline nanotubes synthesized via a self-assembly process" *Thin Solid Films*, 477, 24–31 (2005).
- [40] Zhou, S., Wu, T., Kan, J., "Effect of methanol on morphology of polyaniline" *European Polymer Journal*, 43, 395–402 (2007).
- [41] Ha, J., Jang, J., "Chemical synthesis of highly conductive polyaniline nanoparticles and applications for magnetic carbon nanomaterials" *Applied Chemistry*, 9, 73–79 (2005).
- [42] Zhang, L., Peng, H., Sui, J., Kilmartin, P. A., Tvavaj-Sejdic, J., "Polyaniline nanotubes doped with polymeric acids" *Current Applied Physics*, 8, 312–315 (2008).
- [43] Yan, X. B., Han, Z. J., Yang, Y., Tay, B. K., "NO₂ gas sensing with polyaniline nanofibers synthesized by a facile aqueous/organic interfacial polymerization" *Sensors and Actuators B Chemical*, 123, 107–113 (2007).
- [44] Ding, Sh., Mao, H., Zhang, W., "Fabrication of DBSA-doped polyaniline nanofibers by interfacial polymerization" *Journal of Applied Polymer Science*, 109, 2842–2847 (2008).
- [45] Jiang, L., Cui, Z., "One-step synthesis of oriented polyaniline nanorods through electrochemical deposition" *Polymer Bulletin*, 56, 529–537 (2006).
- [46] Wang, J., Bunimovich, Y. L., Sui, G., Savvas, S., Wang, J., Guo, Y., Heath J. R., Tseng, H., "Electrochemical fabrication of conducting polymer nanowires in an integrated microfluidic system" *Chemical Communications*, 3075–3077 (2006).
- [47] Athawale, A., Kulkarni, M., "Polyaniline and its substituted derivatives as sensor for aliphatic alcohols" *Sensors and Actuators B Chemical*, 67, 173–177 (2000).
- [48] Xian, Y., Hu, Y., Liu, F., Xian, Y., Wang, H., Jin, L., "Glucose biosensor based on Au nanoparticles-conductive polyaniline nanocomposite" *Biosensors and Bioelectronics*, 21, 1996–2000 (2006).

- [51] Zujovic, Z. D., Bowmaker, G. A., Tran, H. D., Kaner, R. B., "Solid-state NMR of polyaniline nanofibers" *Synthetic Metals*, 159, 710-714 (2009).
- [52] Li, X., Zhuang, T., Wang, G., Zhao, Y., "Stabilizer-free conducting polyaniline nanofiber aqueous colloids and their stability" *Materials Letters*, 62, 1431-1434 (2008).
- [49] Zhang, D., Wang, Y., "Synthesis and applications of one-dimensional nano-structured polyaniline: An overview" *Materials Science and Engineering B*, 134, 9-19 (2006).
- [50] He, Y., Lu, J., "Synthesis of polyaniline nanostructures with controlled morphology by a two-phase strategy" *Reactive & Functional Polymers*, 67, 476-480 (2007).

Archive of SID