

واژه‌های کلیدی:

پلی آنیلین
سلول خورشیدی پلیمری
ابرخازن
نانو ساختار

کاربرد نانوساختارهای پلی آنیلین در ابزار تولید و ذخیره انرژی

فرزانه عربی گنجه^۱، فرامرز افشار طارمی^۲، لیلا ناجی^{۳*}، زهرا فنخاران^۳

۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه مستقل شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

۲ استاد، دانشکده‌ی مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

۳ استادیار، گروه مستقل شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

۳ دانشجوی دکترا، گروه مستقل شیمی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر

چکیده ...

پلی آنیلین یکی از مهم‌ترین پلیمرهای رسانا به شمار می‌رود که با داشتن خواص مطلوبی از جمله سنتز آسان، تبدیل از اشکال نارسا به رسانا توسط واکنش‌های اسید-باز، پایداری در محیط و تبدیل به اشکال اکسایشی مختلف در چند دهه‌ی اخیر کاربرد بسیاری در حسگرها، باتری‌ها، سلول‌های خورشیدی و ابرخازن‌ها داشته است و اخیراً به دلیل افزایش تقاضا در استفاده از منابع تجدید پذیر، اهمیت زیادی پیدا کرده است. امروزه ساخت و توسعه‌ی سلول‌های خورشیدی کم هزینه بر پایه مواد پلیمری ارزان قیمت، سبک، منعطف و با قابلیت جذب بالای نور خورشید مورد توجه بسیاری قرار گرفته است. با توجه به نوسان توان تولید در سلول‌های خورشیدی، استفاده از ابزار ذخیره انرژی به منظور استفاده بهینه از منابع تجدید پذیر در لوازم الکترونیکی قابل حمل، وسایل نقلیه الکترونیکی و ذخیره سازی در مقیاس شبکه از اهمیت بالایی برخوردار است. ابرخازن‌ها به عنوان ابزار ذخیره انرژی دارای چگالی توان بالا و چرخه‌ی عمر طولانی هستند. در این مقاله مروری پس از معرفی مختصر پلی آنیلین به کاربرد نانوساختارها و نانوکامپوزیت‌های مختلف آن در سلول‌های خورشیدی پلیمری به عنوان لایه انتقال دهنده حفره و در ابرخازن‌ها به عنوان الکترود اشاره شده است.

*پست الکترونیکی مسئول مکاتبات:

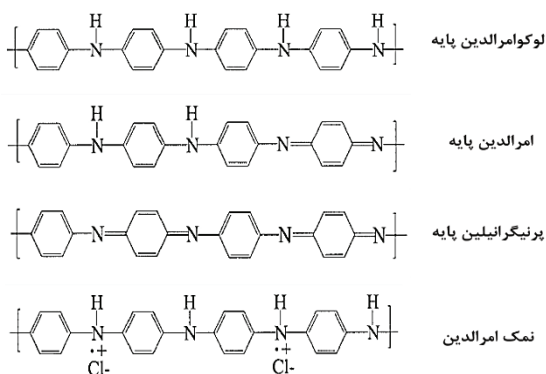
leilanaaji@aut.ac.ir

۱ مقدمه

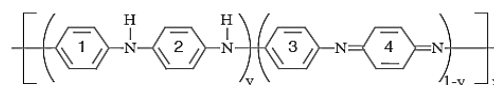
دوپه کننده مناسب پروتونه شود شکل نمک امرالدین (Emeraldine Salt) تشکیل می‌شود. شکل ۲ ساختارهای متفاوت ایجاد شده از حالت‌های اکسایشی متفاوت پلی آنیلین را نشان می‌دهد. هر کدام از حالت‌های اکسایشی رنگ و رسانایی متفاوتی دارند. از میان این حالت‌های اکسایشی فقط اشکال نمک امرالدین رساناست و دیگر شکل نارسانا هستند [۳].

مکان‌های ایمین در شکل امرالدین پایه به راحتی به وسیله دوپه کردن، پروتونه شده و باعث افزایش قابل توجه رسانایی و تولید بارهای مثبت در شبکه‌ی پلیمری می‌شود، این در حالی است که تعداد الکترون‌های π در ساختار پلیمر ثابت باقی می‌ماند. در نتیجه خواص جدید نوری، رسانایی و پارامغناطیسی در حالت امرالدین پروتونه شده که نمک امرالدین نامیده می‌شود ایجاد می‌شود [۱]. نانو ساختارهای پلی آنیلین با داشتن خواص فیزیکی و شیمیایی کارآمد نظیر ایجاد فضاهای بین سطحی و فعالیت الکتروشیمیایی بالا کارایی مناسبی در حسگرهای شیمیایی، زیست‌حسگرها، سلول‌های خورشیدی و ابرخازن‌ها دارند [۴]. امروزه به دلیل افزایش تقاضای انرژی، استفاده از انرژی‌های تجدید پذیر مانند باد، جزر و مد و خورشید به منظور تولید انرژی رشد قابل ملاحظه‌ای یافته است. همچنین ساخت و توسعه سلول‌های خورشیدی کم هزینه بر پایه مواد آلی ارزان قیمت مورد توجه بسیاری قرار گرفته است. سلول‌های خورشیدی پلیمری از فیلم‌های نازکی از پلیمرهای رسانا تهیه شده‌اند که ضریب جذب بالایی برای نور خورشید دارند. وزن پایین، انعطاف پذیری مکانیکی و استفاده از مواد پلیمری با خواص نوری تنظیم پذیر و شفافیت بالا از جمله مزایای این نوع از سلول‌های خورشیدی است. از میان پلیمرهای رسانا، پلی آنیلین به علت دارا بودن خواص الکترونیکی و سازوکار

پلیمرهای رسانا از دسته پلیمرهای آلی بوده که می‌تواند به عنوان نیمه‌رسانا نیز عمل کنند. این پلیمرها دارای خواص الکتریکی، الکترونیکی، مغناطیسی و نوری متناسب با فلزات هستند و علاوه بر آن خواص متداول موجود در پلیمرها از جمله خواص مکانیکی و فرایند پذیری را نیز دارند. پلیمرهای رسانا دارای ساختار الکترونی مزدوج (Conjugated) هستند و هدایت الکتریکی آن‌ها ناشی از عدم استقرار الکترون‌های π تولید شده حین همپوشانی اوربیتال‌های pz اتم‌های کربن است. در پلیمرهای رسانا از طریق فرایندهای اکسایش-کاهش و همچنین دوپه کردن با دوپه کننده (Dopant) مناسب سطح بالایی از رسانایی (حدوداً نزدیک به فلزات) حاصل می‌شود دوپه کننده‌ها به منظور افزایش رسانایی در طول سنتز و یا پس از آن به پلیمر اضافه می‌شوند [۱]. پلی آنیلین مهم‌ترین پلیمر در خانواده پلیمرهای رساناست که پایداری محیطی مناسبی دارد، به سادگی سنتز می‌شود و توسط واکنش برگشت پذیر اسید-باز از حالت رسانا به نارسانا و توسط واکنش اکسایش-کاهش ساده به دیگر حالت‌های اکسایشی تبدیل می‌شود. این خواص منحصر به فرد منجر به برتری پلی آنیلین نسبت به پلیمرهای رسانای دیگر شده است. شکل ۱ ساختار شیمیایی پایه از واحد تکراری پلی آنیلین را نشان می‌دهد. در هر واحد تکراری سه حلقه بنزن (اعداد ۱-۳) که از طریق گروه‌های آمین ($NH-$) جدا می‌شوند و یک حلقه کوئینوئیدی (عدد ۴) که با گروه‌های ایمین ($=N-$) احاطه شده است وجود دارد [۲]. پلی آنیلین سه حالت اکسایشی متفاوت دارد. در ساختار شیمیایی ارائه شده در شکل ۱، مقدار y از صفر تا یک متغیر است و در هر مقدار حالت اکسایشی متفاوتی ایجاد می‌شود. در صورتی که y برابر با یک باشد شکل کاملاً کاهش یافته لکومرالدین پایه (Leucoemeraldine Base)، برای مقدار $y=0/5$ شکل نیمه اکسید شده امرالدین پایه (Emeraldine Base) و در صورتی که y صفر شود شکل کاملاً اکسید شده پرنیگرانیلین پایه (Permigraniline Base) ایجاد می‌شود. در صورتی که شکل امرالدین پایه توسط



شکل ۲ حالت‌های اکسایشی مختلف پلی آنیلین [۳].



شکل ۱ ساختار شیمیایی پایه پلی آنیلین [۲].

می‌شوند. اختلاف انرژی بین پایین‌ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) (LUMO) (Orbital) ترکیب دهنده و بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده (Highest Occupied Molecular Orbital) (HOMO) ترکیب پذیرنده، نیروی محرکه‌ای برای جداسازی اکسایتون‌ها در لایه فعال سلول‌های خورشیدی پلیمری فراهم می‌کند. نقش اصلی لایه‌های ETL و HTL ایجاد مسیری برای جلوگیری از باز ترکیب زود هنگام الکترون‌های جدا شده از حفره‌ها است. کاتد و آند نیز پایانه‌های الکتریکی سلول برای جمع‌آوری الکترون‌ها و حفره‌ها و عبور جریان به سمت مدار خارجی هستند [7]. پلی‌آنیلین عموماً در سلول‌های خورشیدی پلیمری به عنوان لایه انتقال دهنده حفره مورد استفاده قرار می‌گیرد. به گونه‌ای که به عنوان رابطی بین لایه‌ی فعال و الکتروود جمع‌کننده حفره عمل می‌کند. این کار باعث افزایش جداسازی اکسایتون‌ها و انتقال بهتر حامل‌های بار آزاد می‌شود. این ترکیب همچنین می‌تواند به عنوان مانعی برای نفوذ اکسیژن عمل کند، با مهار اتصالات کوتاه الکتریکی طول عمر دستگاه را بهبود بخشد [8]. در ادامه به کاربرد پلی‌آنیلین در لایه‌ی HTL سلول‌های خورشیدی پلیمری اشاره شده است.

۳ سلول‌های خورشیدی پلیمری بر پایه پلی‌آنیلین به عنوان HTL

لایه انتقال دهنده حفره (HTL) که به لایه‌ی بافر نیز مشهور است نقشی حیاتی در دستیابی به بازده تبدیل انرژی مناسب در سلول‌های خورشیدی پلیمری ایفا می‌کند. این لایه معمولاً بین الکتروود آند و لایه فعال قرار می‌گیرد. تنظیم تابع کار الکتروود، جبران خلأ موجود بین لایه فعال و الکتروود، محافظت از لایه فعال در طول فرایند حرارت دهی، کاهش میزان بازترکیب الکترون و حفره و افزایش میدان الکتریکی داخلی از طریق تشکیل اتصال تونلی از فواید لایه بافر به شمار می‌رود [9]. پلی (PEDOT:PSS) به دلیل دارا بودن خواص انتقال حفره مطلوب، شفافیت بالا و سطح یکنواخت به طور گسترده‌ای به عنوان HTL در سلول‌های خورشیدی پلیمری مورد استفاده قرار می‌گیرد. با وجود داشتن این خصوصیات مطلوب، مشکلاتی در رابطه با استفاده از این پلیمر به عنوان لایه بافر وجود دارد. ماهیت اسیدی PEDOT:PSS منجر به واکنش شیمیایی این پلیمر با لایه‌های متصل به آن شده و پایداری دستگاه را کاهش می‌دهد. میزان اسیدی بودن این ترکیب منجر به آسیب آند

هدایت الکتریکی منحصر به فرد و همچنین پایداری محیطی بالا گزینه مناسبی برای استفاده در سلول‌های خورشیدی پلیمری محسوب می‌شود [5]. با توجه به اینکه توان تولیدی توسط سلول‌های خورشیدی در نوسان است؛ بنابراین ابزار ذخیره انرژی به منظور استفاده بهینه از منابع تجدیدپذیر در لوازم الکترونیکی قابل حمل، وسایل نقلیه‌ی الکتریکی و ذخیره سازی در مقیاس شبکه به طور فزاینده به ابزاری با اهمیت فراوان تبدیل شده‌اند که بدون رها ساختن هر گونه آلاینده زیست محیطی انرژی مورد نیاز را ذخیره می‌کنند. ابرخازن‌ها خازن‌های الکتروشیمیایی و از مهم‌ترین ابزارهای ذخیره انرژی با ظرفیت خازنی مخصوص و چگالی توان بالا و چرخه عمر طولانی هستند. پلیمرهای رسانا یکی از مواد الکتروودی امیدوارکننده برای استفاده در ابرخازن‌ها به شمار می‌روند که با ساختار فیزیکی خاصی که از فرایند دوپه شدن نشأت می‌گیرد، قادرند ابرخازن‌هایی پایدار با تعداد چرخه‌های پر شدن/ خالی شدن و ظرفیت خازنی مخصوص بالا ایجاد کنند. پلی‌آنیلین، پلی‌تیوفن و پلی‌پیرول از جمله پلیمرهای رسانای اصلی برای استفاده در ابرخازن‌ها به شمار می‌روند که از میان آن‌ها پلی‌آنیلین به دلیل سنتز آسان، هزینه پایین و ظرفیت خازنی بالا گزینه مناسبی برای ساخت الکتروود ابرخازن‌ها به شمار می‌رود [6]. در این مقاله، کاربرد نانوساختارها و نانوکامپوزیت‌های پلی‌آنیلین در ابزار تولید و ذخیره انرژی یعنی در سلول‌های خورشیدی پلیمری به عنوان لایه انتقال دهنده حفره و در ابرخازن‌ها به عنوان الکتروود به تفصیل بیان شده است.

۲ کاربرد پلی‌آنیلین در سلول‌های خورشیدی پلیمری

سلول‌های خورشیدی پلیمری از چند لایه‌ی مختلف شامل لایه فعال، لایه انتقال دهنده الکترون (Electron Transporting Layer) (ETL) و لایه انتقال دهنده حفره (Hole Transporting Layer) (HTL)، الکتروود کاتد (معمولاً آلومینیوم) و آند (معمولاً اکسید ایندیوم قلع) تشکیل شده‌اند. در لایه فعال، جذب فوتون‌های نور به ایجاد زوج الکترون-حفره (اکسایتون) منجر می‌شود. برای ایجاد اثر فوتولتایی، اکسایتون‌ها می‌بایست به الکترون‌ها و حفره‌های آزاد تفکیک شوند. به منظور کارآمدی این جداسازی، بایستی از دو نیم رسانای آلی با اختلاف مناسب الکترون دوستی در لایه فعال استفاده کرد. بنابراین در ساختار لایه فعال از دو ترکیب دهنده و پذیرنده الکترون استفاده می‌شود که وظیفه تفکیک اکسایتون‌ها و انتقال الکترون‌ها به پذیرنده و انتقال حفره‌ها به دهنده الکترون را دارند [7]. پلیمرهای رسانا دارای الکترون‌های π نامستقر هستند که می‌توانند نور خورشید را جذب کرده، حامل‌های بار تولید کنند. این مواد به دو دسته دهنده و پذیرنده الکترون تقسیم

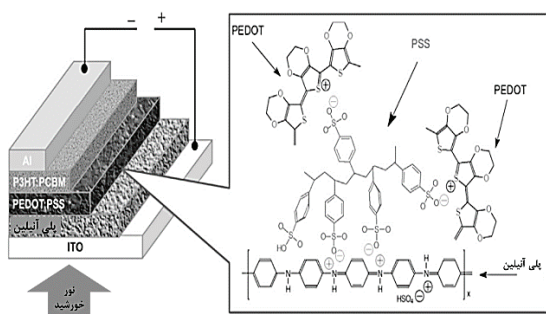
واکنش بین اتم‌های نیتروژن پلی‌انیلین و گروه‌های عاملی PSS حین تشکیل کامپوزیت پلی‌انیلین / PEDOT:PSS منجر به دوپه شدن اضافی پلی‌انیلین شده، در نتیجه رسانایی افزایش می‌یابد. فرایند دوپه شدن اولیه پلی‌انیلین توسط PSS، مقاومت لایه بافر PEDOT:PSS و پلی‌انیلین را کاهش می‌دهد، بنابراین بازده سلول خورشیدی افزایش پیدا می‌کند. شکل ۳ ساختار سلول خورشیدی ساخته شده با PEDOT:PSS پوشیده شده با پلی‌انیلین به عنوان HTL را نشان می‌دهد و دوپه شدن مولکول‌های پلی‌انیلین توسط PSS مشاهده می‌شود [۱۲].

ریخت‌شناسی موادی که به عنوان HTL مورد استفاده قرار می‌گیرند نقشی کلیدی و تأثیرگذار در عملکرد سلول خورشیدی پلیمری ایفا می‌کند. مطالعات نشان داده‌اند پلی‌انیلین نانوساختار با ریخت‌شناسی لوله مانند، زمانی که به عنوان HTL میان لایه‌های PEDOT:PSS و لایه فعال قرار می‌گیرد عملکرد و بازده سلول خورشیدی را بهبود می‌بخشد [۱۳]. پلی‌انیلین سولفون شده به دلیل حلالیت بالا در بسیاری از حلال‌های آلی و آبی، فرایندپذیری بهتری را در سلول‌های خورشیدی پلیمری نشان می‌دهد. در مطالعه‌ای که توسط سای آناند (Sai-Anand) و همکارانش در سال ۲۰۱۵ انجام شد پلی‌انیلین سولفون شده که با یون دوپه کننده خارجی (X^-) اصلاح شده است، به عنوان HTL در سلول خورشیدی مورد استفاده قرار گرفت. در این روش انواع مختلف X^- شامل: آنیون تولوئن سولفونیک اسید (TSA)، آنیون کامفورسولفونیک اسید (CSA) و نفتالن سولفونیک اسید (NSA) به زنجیر پلیمری پلی‌انیلین سولفون شده متصل شد. بازده سلول بر پایه پلی‌انیلین سولفون با اتصال TSA نسبت به سلول بر پایه پلی‌انیلین سولفون بدون اتصال X^- به میزان ۳/۲ برابر بهبود یافت و

که از جنس اکسید ایندیوم-قلع (ITO) است، می‌شود و بر پایداری بلند مدت آن تأثیر منفی می‌گذارد. در سال‌های اخیر پلی‌انیلین به عنوان جایگزینی برای PEDOT:PSS معرفی شده است. بنابر تحقیقات انجام شده، پلی‌انیلین عملکرد بهتری در مقایسه با PEDOT:PSS به عنوان لایه بافر نشان داده است [۱۰]. اخیراً پلیمری شدن الکتروشیمیایی به عنوان روشی معمول به منظور رسوب‌دهی پلیمرهای رسانا بر روی سطح ITO به کار می‌رود. با رسوب الکتروشیمیایی PEDOT:PSS روی سطح ITO و تشکیل سلول خورشیدی پلیمری با پیکربندی ITO/PEDOT:PSS/ZnO:MDMO-PPV/Al تحت تابش نور، بازده ۰/۳۳ درصد گزارش شد در حالی که رسوب الکتروشیمیایی پلی‌انیلین بر روی ITO برای ساخت سلول خورشیدی با پیکربندی ITO/PEDOT:PSS/ZnO:MDMO-PPV/Al بازدهی برابر ۰/۶۵ درصد را نشان داد [۱۱]. یوکای (Yu-Kai) و همکارانش، ویژگی‌های مربوط به سلول‌های خورشیدی پلیمری با پیکربندی ITO/HTL/P3HT:PCBM/Al را با جایگزینی مواد مختلف به عنوان HTL از جمله پلی‌انیلین ۰/۱ مولار، پلی‌انیلین ۰/۳ مولار، PEDOT:PSS، کامپوزیت پلی‌انیلین ۰/۳ مولار و PEDOT:PSS و همچنین بدون استفاده از لایه HTL مورد ارزیابی و مقایسه قرار دادند. نتایج حاصل در جدول ۱ آورده شده است. با توجه به نتایج حاصل سلول خورشیدی تهیه شده با کامپوزیت پلی‌انیلین ۰/۳ مولار / PEDOT:PSS به عنوان لایه HTL، با مقدار بارده ۲/۷۶ درصد، ولتاژ مدار باز ۰/۶۴ و جریان اتصال کوتاه ۷/۰۳ کارایی مطلوب‌تری نسبت به نمونه‌های دیگر نشان داد.

جدول ۱ مشخصه‌های فتوولتایی سلول خورشیدی پلیمری با استفاده از لایه‌های HTL مختلف [۱۲].

لایه بافر (HTL)	جریان اتصال کوتاه (mA/cm^2)	ولتاژ مدار باز (V)	بازده (%)
بدون لایه بافر	۴/۳۱	۰/۴۲	۰/۷۵
پلی‌انیلین M ۰/۱	۵/۱۱	۰/۵۱	۱/۳۳
پلی‌انیلین M ۰/۳	۵/۶۷	۰/۵۶	۱/۷۸
PEDOT:PSS	۶/۴۱	۰/۶۴	۲/۳۱
/PEDOT:PSS پلی‌انیلین M ۰/۳	۷/۰۳	۰/۶۴	۲/۷۶

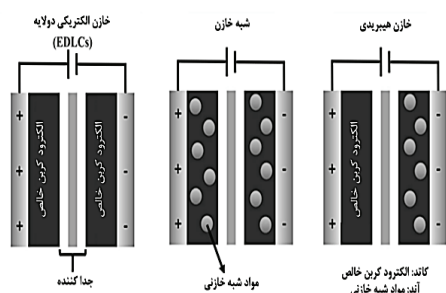


شکل ۳ تصویر سلول خورشیدی بر پایه کامپوزیت PEDOT:PSS و پلی‌انیلین به عنوان HTL [۱۲].

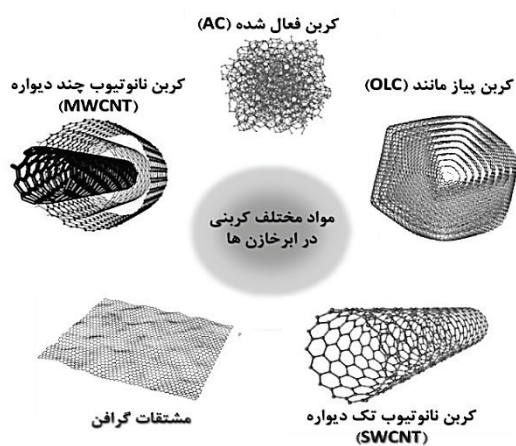
پلی آنیلین و کاربرد آن‌ها در الکتروود ابرخازن‌ها اشاره شده است [۱۵].

۴-۱ ابرخازن‌ها بر پایه کامپوزیت پلی آنیلین و کربن

در سال‌های اخیر کامپوزیت‌های کربنی توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند. ویژگی اصلی نانومواد کربنی برای استفاده در خازن‌های دولایه‌ای الکتریکی دارا بودن سطح مخصوص بالاست. با به کارگیری این ویژگی در نانوکامپوزیت‌های کربن / پلیمر مساحت سطح پلیمرافزایش یافته و شبه خازن‌های قویتری حاصل می‌شود. شکل ۵ انواع مختلف مواد کربنی در ساخت ابرخازن را نشان می‌دهد. اگرچه پلیمرهای رسانا به طور ذاتی دارای خاصیت رسانایی هستند، اما مقاومت سطحی در آن‌ها مسئله مهمی به شمار می‌رود و حمایت عامل رسانا مانند کربن برای دستیابی به رسانایی الکتریکی قابل پذیرش در الکتروود بسیار سودمند است. بنابراین نانوکامپوزیت‌های پلی آنیلین و کربن گزینه متداولی برای ساخت ابرخازن‌ها به شمار می‌روند که



شکل ۴ انواع مختلف ابرخازن‌ها [۱۵].



شکل ۵ مواد کربنی مختلف مورد استفاده در ساخت ابرخازن [۱۵].

نسبت به پلی آنیلین سولفونه با اتصال NSA و CSA مقدار بالاتری را نشان داد. سلول خورشیدی پلیمری بر پایه پلی-آنیلین سولفونه با اتصال TSA، ۹۷/۵ درصد از ولتاژ مدار باز (V_{oc}) را پس از ۶۵ ساعت حفظ می‌کند در حالی که در سلول خورشیدی بر پایه PEDOT:PSS حدود ۸۵ درصد از V_{oc} حفظ می‌شود. میزان جذب در ناحیه مرئی، بلورینگی مولکولی و رسانایی الکتریکی از طریق اتصال یون دوپه کننده TSA⁻ به زنجیر پلیمر به میزان قابل توجهی بهبود می‌یابد [۹].

۴ کاربرد پلی آنیلین در ابرخازن‌ها

ابرخازن‌ها بسته به حالت ذخیره‌ی انرژی به دو گروه لایه دوگانه الکتریکی (EDLC) (Electrical Double Layer Capacitors) و شبه خازن (Pseudocapacitors) یا خازن‌های اکسایش / کاهش طبقه‌بندی می‌شوند (شکل ۳). خازن‌های لایه دوگانه الکتریکی از الکتروودهای کربنی که توسط عایق از یکدیگر جدا شده‌اند تشکیل شده‌اند. در این نوع از ابزارها ذخیره انرژی به علت جذب کاتیون‌ها و آنیون‌ها و تشکیل لایه دوگانه الکتریکی در مرز اتصال الکتروود و الکتروولیت انجام می‌شود. بار به صورت فیزیکی و بدون انجام واکنش شیمیایی و تغییر فاز و به صورت غیر فارادیک بر سطح الکتروود ذخیره می‌شود. این فرایند بازگشت پذیر است و چرخه پر شدن/خالی شدن می‌تواند بدون محدودیت تکرار شود. در شبه خازن‌ها بار الکتریکی از طریق فرایند فارادیک شامل واکنش‌های اکسایش-کاهش بازگشت پذیر میان الکتروولیت و مواد الکترواکتیو روی سطح الکتروود، ذخیره می‌شود. شبه خازن‌ها ظرفیت خازنی ویژه بالا و چگالی انرژی بالاتری نسبت به خازن‌های الکتریکی دولایه دارند [۱۴]. به طور کلی مواد الکتروودی در ابرخازن‌ها به دو دسته تقسیم می‌شوند: موادی بر پایه کربن مانند گرافن، نانولوله‌های کربن، و الیاف کربن که خواص مکانیکی مناسب و پایداری چرخه‌ای مطلوبی دارند اما ظرفیت خازنی پایینی را ارائه می‌دهند. دسته دوم شامل پلیمرهای رسانا و اکسید فلزات است که به عنوان مواد شبه خازنی مورد استفاده قرار می‌گیرند. این دسته ظرفیت خازنی بالاتر اما پایداری چرخه‌ای ضعیف‌تری نسبت به مواد کربنی دارند. مطالعات اخیر در زمینه‌ی بهبود عملکرد ابرخازن‌ها، بر روی بهره‌مندی از ظرفیت خازنی بالا و ثبات چرخه‌ای مناسب با استفاده از مواد الکتروودی کامپوزیتی متمرکز شده‌است. در ادامه به معرفی انواع کامپوزیت‌های

برخی از مهم‌ترین آن‌ها در ادامه معرفی شده اند [۱۶].

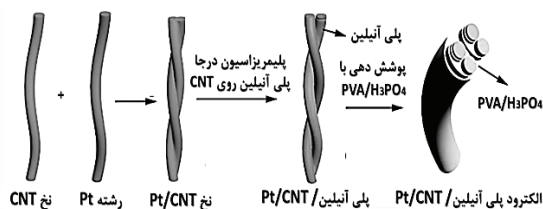
۴-۲ الکتروود بر پایه نانوکامپوزیت پلی آنیلین و نانولوله‌های کربنی

نانولوله‌های کربنی دارای ساختاری منحصر به فرد و خواص الکتریکی و مکانیکی برجسته‌ای هستند و به طور گسترده به منظور به کارگیری در ابزار الکترونیکی انعطاف پذیر و ذخیره کننده انرژی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. نانولوله‌های کربنی در حالت تک دیواره (SWCNT) (Single Wall Carbon Nanotube) یا چند دیواره‌ای (MWCNT) (Multi Wall Carbon Nanotube) از اولین نانو مواد کربنی با مساحت سطح بالا هستند که به منظور توسعه عملکرد الکتروشیمیایی ابرخازن‌های ساخته شده با پلی آنیلین استفاده شده‌اند. الکترودهای ساخته شده از کامپوزیت پلی آنیلین و SWCNT خصوصیات خازنی بهتری نسبت به الکتروود بر پایه پلی آنیلین خالص و یا SWCNT خالص نشان می‌دهد. در بررسی انجام شده توسط وینای گوپتا (Vinay Gupta) ظرفیت خازنی 85 Fg^{-1} برای الکتروود بر پایه کامپوزیت SWCNT و ۷۳ درصد وزنی پلی آنیلین گزارش شده است [۱۷]. نسبت ابعاد و مساحت سطح بالای MWCNT نیز آن را به ماده ای کارآمد برای پر کردن پلیمرهای رسانا تبدیل کرده‌است. مطالعات نشان داده است که حضور مقدار کمی از MWCNT در پلی آنیلین و حفظ ریخت‌شناسی لوله‌ای نانوکامپوزیت، موجب بهبود عملکرد و انتقال بار سریع‌تر می‌شود. با افزودن مستقیم MWCNT به آنیلین خالص، آنیلین به راحتی روی دیواره آن جذب می‌شود و مجموعه پایداری برای انتقال بار تشکیل می‌دهد. مقدار ظرفیت خازنی اندازه‌گیری شده برای پلی آنیلین خالص و کامپوزیت‌های پلی آنیلین همراه با ۵ و ۱۰ درصد وزنی MWCNT به ترتیب برابر با $41/52$ ، $60/56$ و $52/11 \text{ Fg}^{-1}$ است و الکتروود تهیه شده با کامپوزیت پلی آنیلین و MWCNT با درصد وزنی بالاتر، مقدار ظرفیت خازنی بیشتری را نشان می‌دهد [۱۸]. یکی از ویژگی‌های CNT قابلیت تاب دادن آن به دور نخ است. ساخت ابرخازن‌های منعطف با نخ CNT، به دلیل داشتن ظرفیت خازنی و چگالی انرژی نسبتاً پایین به طور محدود انجام پذیر است. برای بهبود ظرفیت خازنی، مواد شبه خازنی با عملکرد بالا مانند اکسید فلزات و پلیمرهای رسانا همچون پلی آنیلین در الکتروود نخ CNT گنجانده می‌شوند. ابرخازن‌های منعطف حالت جامد، چگالی انرژی بالاتری نسبت به خازن‌های مرسوم دارند و در تهیه منسوجات

الکتریکی به کار می‌روند. اخیراً ابرخازن منعطف حالت جامد توسط نخ دولایه نانوکامپوزیت متقارن بر پایه نخ CNT و رشته‌ی پلاتین ساخته شده است. رشته پلاتین رسانایی الکتریکی سودمندی را ارائه می‌دهد. ترکیب رشته پلاتین و نخ CNT رسانایی الکتریکی، دسترسی الکتروولیت، انتقال بار و بازده ذخیره بار را بهبود می‌بخشد. با توجه به ساختار متخلخل نخ CNT، پلی آنیلین با روش پلیمری شدن درجا بر روی سطح آن پلیمری می‌شود. نانوسیم‌های پلی آنیلین پلیمری شده بر روی نخ CNT و پلاتین به عنوان ماده فعال اصلی الکتروشیمیایی در نظر گرفته می‌شود. در مرحله‌ی آخر الکتروود نخ نانوکامپوزیت پلی آنیلین/CNT/پلاتین با الکتروولیت ژل $\text{PVA}/\text{H}_3\text{PO}_4$ پوشش داده شده، دو الکتروود تهیه شده با این روش، ابرخازن منعطف حالت جامد با نخ نانوکامپوزیت دولایه تشکیل می‌دهند. شکل ۶ تصویر ساخت این الکتروود را نشان می‌دهد. ابرخازن ساخته شده با این روش با داشتن ویژگی‌های مطلوبی از جمله ظرفیت خازنی بالا ($91/67 \text{ mF}/\text{cm}^2$)، چگالی انرژی مطلوب ($12/68 \mu\text{Wh}/\text{cm}^2$) و ثبات چرخه‌ای مناسب (حفظ ۸۰ درصد ظرفیت خازن پس از ۵۰۰۰ چرخه) عملکرد و انعطاف پذیری بالایی را نشان می‌دهد [۱۹].

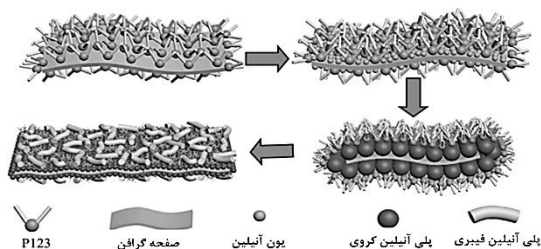
۴-۳ الکتروود بر پایه کامپوزیت پلی آنیلین و الیاف کربن

الیاف کربن در مقایسه با دیگر مواد کربنی با داشتن مشخصات ویژه‌ای همچون قیمت پایین، عدم تجمع و توده‌ای شدن، استحکام بالا و انعطاف پذیری مناسب مواد مناسبی برای به کارگیری در ابرخازن‌های منعطف به شمار می‌روند. چنگ و همکارانش (Cheng et al.) الکتروودی از کامپوزیت پلی آنیلین و الیاف کربن با استفاده از پوشش‌دهی نانو سیم‌های پلی آنیلین بر روی پارچه الکترو-اتچ شده (Electro-Etch) با ظرفیت خازنی کل 673 Fg^{-1} و ظرفیت خازن سطحی $3/5 \text{ Fcm}^{-2}$ ساختند [۲۰]. به دلیل سطح بی



شکل ۶ تصویر از ساخت الکتروود ابرخازن توسط نخ CNT، رشته پلاتین و پلی آنیلین [۱۹].

شمار می‌رود. مقدار مساحت سطح گرافن به دلیل انباشتگی نانو صفحات آن کمتر از مقدار محاسبه شده است که منجر به محدود شدن عملکرد ابرخازن می‌شود. امروزه تلاش‌های بسیاری در زمینه ترکیب گرافن با پلیمرهای رسانا به منظور استفاده در ابرخازن‌ها و افزایش ظرفیت خازنی صورت گرفته است. ونگ و همکارانش (Wang et al) ابرخازنی با الکتروود بر پایه کامپوزیت پلی آنیلین و گرافن تهیه کردند که ظرفیت خازنی آن 233 Fg^{-1} را نشان داد. علت پایین بودن ظرفیت خازنی به مساحت سطح محدود ناشی از انباشتگی صفحات گرافن و کاهش حجم منافذ، مربوط می‌شود. در بررسی دیگر الکترودهایی با استفاده از کامپوزیت گرافن سه بعدی (با امکان انباشتگی کمتر) و پلی آنیلین تهیه شد که ظرفیت خازنی آن 63 Fg^{-1} به دست آمد. افزایش در مقدار ظرفیت خازن ناشی از مساحت سطح بالاتر و حجم منافذ بزرگ‌تر در گرافن سه بعدی است [22]. برخی از روش‌های جدید، به کار بردن ماده واسطه را برای کنترل رشد پلی آنیلین بر روی سطح اکسیدگرافن پیشنهاد می‌کنند. مواد فعال سطحی واسطه‌هایی با دو سر فعال هستند که می‌توانند بر روی سطح جامد جذب شوند. بنابر نتایج این تحقیقات، مواد فعال سطحی می‌توانند بر ریخت‌شناسی، ساختار و عملکرد الکتروشیمیایی نانو مواد موثر باشند. به عنوان نمونه ماده فعال سطحی P123-Poly(Ethylene Glycol)-Block-[(Poly(Ethylene Glycol)-Block-Poly(Ethylene Glycol)] می‌تواند به آسانی بر روی سطح اکسید گرافن جذب شده و با ترشوندگی سطح، آمادگی آن را برای پلیمری شدن در جای پلی آنیلین توسعه بخشد. زمانی که آنیلین به محلول افزوده می‌شود، در میان اکسیدگرافن و P123 به دام افتاده، هسته‌گذاری برای شروع پلیمری شدن آغاز می‌شود. مراحل انجام واکنش در شکل ۸ نشان داده شده است. راهبرد به کار گرفته شده در این روش استفاده از درشت مولکول‌های

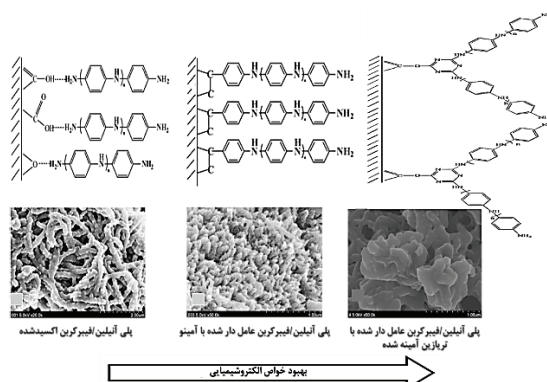


شکل ۸ مراحل کنترل رشد پلی آنیلین بر روی سطح گرافن پوشیده شده با ماده فعال سطحی P123 [23].

اثر مواد کربنی، واکنش آن‌ها با دیگر ترکیبات از جمله پلیمرها خیلی ضعیف است که این ویژگی عملکرد مواد کامپوزیتی را تضعیف می‌کند. از این رو عامل دار کردن سطح، منجر به افزایش واکنش بین الیاف کربن و پلی-آنیلین می‌شود. فویوکه و همکارانش (Fuyou ke et al.) سه نوع لیف کربنی عامل‌دار با عناوین الیاف کربن اکسید شده، الیاف کربن عامل‌دار شده با آمینو و الیاف کربن عامل‌دار شده با تریازین آمینه شده را فراهم کردند. سپس سه نوع کامپوزیت پلی آنیلین با الیاف کربن عامل دار شده تهیه کردند. شکل ۷ ساختار مولکولی و تصاویر SEM کامپوزیت پلی آنیلین و الیاف کربن عامل دار شده را نشان می‌دهد. هر سه کامپوزیت ظرفیت خازنی بالا و ثابت چرخه‌ای مطلوبی را نشان دادند. به گونه‌ای که پس از ۱۵۰۰ چرخه پر و خالی شدن، حفظ ظرفیت خازنی برای پلی آنیلین خالص، کامپوزیت پلی آنیلین و الیاف کربن، کامپوزیت پلی آنیلین و الیاف کربن اکسید شده، کامپوزیت پلی آنیلین و الیاف کربن عامل دار شده با آمینو و کامپوزیت پلی آنیلین و الیاف کربن عامل دار شده با تریازین آمینه شده، به ترتیب مقادیر ۷۲/۵۹٪، ۷۶/۳۴٪، ۸۲/۱۹٪ و ۸۴/۱۹٪ گزارش شد [21].

۴-۵ الکتروود بر پایه کامپوزیت پلی آنیلین و گرافن

گرافنیک لایه‌ای از اتم‌های کربن پیوند شده با هیبرید sp^2 است که در یک شبکه بلوری شش گوشه آرایش یافته‌اند. گرافن با داشتن ویژگی‌هایی از جمله پایداری شیمیایی مناسب، رسانایی گرمایی و الکتریکی بالا، خواص مکانیکی بسیار مطلوب و مساحت سطح بالا (مقدار محاسبه شده $26030 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) گزینه مناسبی برای استفاده در ابرخازن‌ها به



شکل ۷ ساختار مولکولی و تصاویر SEM کامپوزیت پلی آنیلین و الیاف کربن عامل دار شده [21].

جریان ثابت تهیه کردند. کامپوزیت حاصل ظرفیت خازنی بالایی در حدود $60 \times 10^4 \text{ Fg}^{-1}$ نشان داد که $1/69$ مرتبه بالاتر از زمانی است که از پلی آنیلین خالص به عنوان الکتروود استفاده شده بود [۲۴]. نتایج تحقیقات نشان داده است که MnO_2 با منافذ و تخلخل منظم ظرفیت خازنی بالاتری را نشان می دهد. بنابراین ریخت شناسی MnO_2 عامل مهمی به شمار می رود و توسعه روش سنتز کامپوزیت بر پایه MnO_2 با منافذ منظم به عنوان چالشی در حال بررسی است. از این رو در یکی از تحقیقات اخیر کامپوزیتی با استفاده از پلی آنیلین و MnO_2 با منافذ منظم با استفاده از روش پلیمری شدن بین سطحی (Interfacial Polymerization) سنتز شد. این روش، فرایندی تک مرحله ای بدون نیاز به الگو یا ماده فعال سطحی است. محاسبات الکتروشیمیایی، ظرفیت خازنی 262 Fg^{-1} و 93 درصد حفظ ظرفیت خازن پس از 800 چرخه را برای این الکتروود نشان داد [۲۵].

۴-۸ الکتروود بر پایه پلی آنیلین و اکسید تیتانیوم (TiO_2)

پایداری حرارتی، غیرقابل اشتعال بودن و فراوانی طبیعی از جمله ویژگی هایی است که TiO_2 را به محصولی جهانی تبدیل نموده که در بسیاری از کاربردهای مهم مورد استفاده قرار می گیرد. نوار هدایت TiO_2 با پایین ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده پلی آنیلین به خوبی هماهنگ است و کامپوزیت حاصل، انتقالات الکتریکی مناسبی دارد. گوتام (Gottam) و سرینیواسان (Srinivasan) کامپوزیت پلی-آنیلین و TiO_2 را از طریق اکسایش آنیلین با استفاده از اکسند پراکسی تیتانیوم اکسید و در حضور اسید سولفوریک در یک مرحله تهیه کردند. در این واکنش پراکسی تیتانیوم اکسید به عنوان عامل اکسید کننده و منبع TiO_2 مورد استفاده قرار می گیرد. پس از تشکیل کامپوزیت و استفاده از آن به عنوان الکتروود در ابرخازن، ظرفیت خازنی 266 Fg^{-1} و حفظ 83 درصد ظرفیت خازن پس از 30000 چرخه به دست آمد [۲۶]. نانولوله های اکسید تیتانیوم (NTA TiO_2) در سلول های خورشیدی، فوتوکاتالیست ها و حسگرها به طور گسترده ای مورد استفاده قرار می گیرند و به دلیل مساحت سطح قابل دسترس بالا، پایداری شیمیایی و حرارتی مناسب، دارا بودن ساختاری با منافذ قابل کنترل و منظم و همچنین هزینه نسبتاً پایین به عنوان پشتیبان عالی برای مواد فعال الکتریکی به شمار می روند. ترکیب NTA TiO_2 و پلیمرهای رسانا، پایداری الکتروشیمیایی پلیمرهای رسانا و رسانایی الکتریکی NTA TiO_2 را افزایش می دهد و در نتیجه

عامل دار شده برای کنترل رشد پلی آنیلین بر روی صفحات گرافن و در نتیجه عملکرد بهتر ابرخازن است. با کنترل رشد پلی آنیلین به صورت عمودی بر روی صفحات گرافن که به صورت هم تراز مرتب شده اند ظرفیت خازن بالایی در حد 1665 Fg^{-1} حاصل می شود [۲۳].

۴-۶ ابرخازن ها بر پایه کامپوزیت پلی آنیلین و اکسید فلزات

اکسید فلزات واسطه، مواد شبه خازنی با ظرفیت خازنی بالا هستند که در طیف گسترده ای از پتانسیل ها به عنوان گزینه مناسبی برای استفاده در ابرخازن ها به کار گرفته می شوند. اکسید فلزات واسطه، جایگزین هایی مناسب برای الکترودهای کربنی به شمار می روند. رسانایی الکتریکی پایین از معایب این مواد به شمار می رود. از این رو با ترکیب آن ها با موادی مانند پلیمرهای رسانا که خاصیت رسانایی را تقویت می کنند می توان بر این مشکل غلبه کرد. اکسیدهای فلزی مختلف از جمله اکسید روتنیوم (RuO_2)، اکسید منگنز (MnO_2)، اکسید نیکل (NiO_2)، اکسید تیتانیوم (TiO_2)، اکسید قلع (SnO_2)، اکسید مس (CuO_2) و اکسید آهن (Fe_2O_3) برای تهیه الکتروود ابرخازن ها مورد استفاده قرار گرفته اند که در ادامه به برخی از مهم ترین آن ها اشاره شده است [۱۶].

۴-۷ الکتروود بر پایه پلی آنیلین و اکسید منگنز (MnO_2)

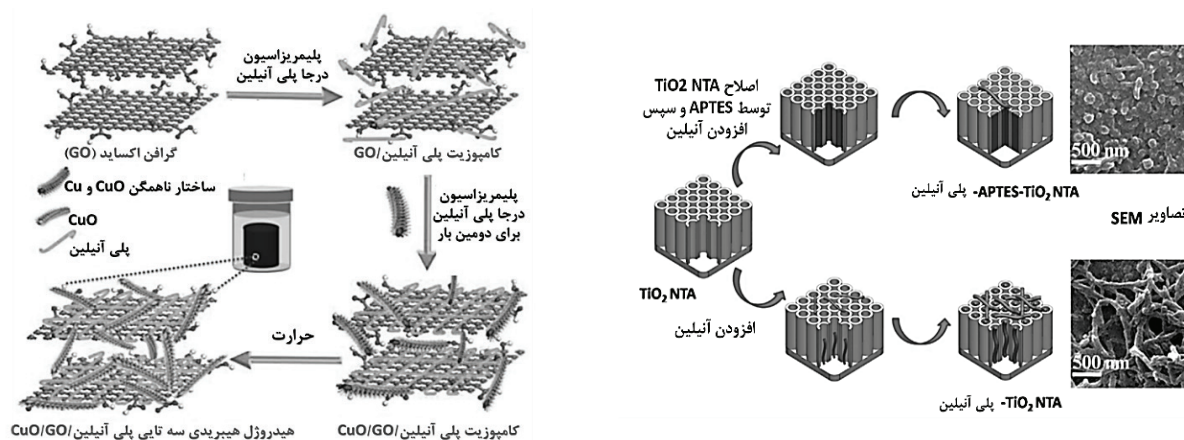
دی اکسید منگنز با داشتن مزایایی از جمله هزینه پایین، فراوانی طبیعی، امنیت محیطی و ظرفیت خازنی بالا (1370 Fg^{-1}) به طور گسترده در ابرخازن ها مورد استفاده قرار می گیرد، اگرچه رسانایی الکتریکی ضعیف (10^{-6} - 10^{-4} Scm^{-1}) پاسخ خازنی آن را محدود می کند. پلیمرهای رسانا از جمله پلی آنیلین گزینه مناسبی برای ترکیب با MnO_2 و تشکیل کامپوزیت به شمار می روند و از این طریق می توان بر معایب استفاده از هر کدام به تنهایی غلبه کرد و رسانایی مطلوب پلی آنیلین و چرخه پذیری عالی MnO_2 را با یکدیگر ترکیب کرد. روش های متفاوتی برای سنتز کامپوزیت پلی آنیلین و MnO_2 وجود دارد که روش های الکتروشیمیایی، روش های شیمیایی بر پایه الگو و روش های شیمیایی مرحله ای نمونه هایی از آن ها است. در مقایسه با روش های شیمیایی، روش الکتروشیمیایی به دلیل امکان کنترل ضخامت فیلم کامپوزیت حاصل و سهولت در ساخت الکترودهای اصلاح شده محبوبیت بیشتری دارد. ژانگ و همکارانش (Zhang et al.) کامپوزیت پلی آنیلین و MnO_2 را بر روی بستر Ti/SnO_2 با روش الکتروشیمیایی

مساحت سطح بالا و در نتیجه طول انتشار کوتاه‌تر بارهای الکتریکی در CuO منجر به بهبود عملکرد الکتروود ساخته شده می‌شود. با وجود این مزایا، رسانایی الکتریکی پایین و پایداری کم، مانع بزرگی در مقابل افزایش کاربردهای اکسید مس است. از این رو نانوساختارهای متفاوتی از آن مانند نانوصفحه، نانوسیم، نانوساختارهای گل مانند و همچنین نانوکامپوزیت‌های آن با پلیمرهای رسانا به منظور افزایش عملکرد شیمیایی در الکتروود ابرخازن‌ها مورد بررسی قرار گرفته‌است. ظرفیت خازنی نانوکامپوزیت‌های پلی‌آنیلین / CuO به طور معمول در حدود 280 Fg^{-1} گزارش شده است [29]. شنگ زو (Sheng Zhu) و همکارانش، کامپوزیت پلی‌آنیلین / اکسیدگرافن کاهش یافته (rGO) / اکسید مس را به عنوان ماده الکتروودی سنتز و مورد بررسی قرار دادند. در این روش CuO با اکسایش خود به خودی نانوسیم‌های Cu در دمای محیط به دست می‌آید که با کمک پلی‌آنیلین بر روی سطح اکسید گرافن متصل می‌شود. شکل ۱۰ مراحل تهیه آن را نشان می‌دهد. پلی‌آنیلین سه نقش در تهیه این کامپوزیت ایفا می‌کند. اول با ثابت نگه داشتن و محکم کردن اتصال CuO بر روی سطح اکسید گرافن کاهش یافته، امکان تماس بین سطحی همگن و یکنواخت را فراهم می‌کند. دوم منجر به افزایش مکان‌های فعال برای انتقال الکترون و انتشار یون و در نتیجه افزایش رسانایی کامپوزیت سه جزئی حاصل می‌شود و سوم با ایجاد ظرفیت خازنی بالا در کامپوزیت، عملکرد الکتروشیمیایی آن را بهبود می‌بخشد. ظرفیت خازنی $634/4 \text{ Fg}^{-1}$ در ابرخازن ساخته شده با الکتروود بر پایه پلی‌آنیلین / rCuO/GO به دست آمد. همچنین آزمون‌های مربوط به اندازه گیری پایداری، $97/4$

کامپوزیتی با ظرفیت خازنی بالاتر فراهم می‌کند [27]. کامپوزیت پلی‌آنیلین و TiO_2 NTA در موارد بسیاری با استفاده از رسوب دهی به روش الکتریکی سنتز شده‌است. در یکی از روش‌ها برای نخستین بار از ۷-آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان (APTES) به عنوان عامل نگهدارنده ترکیب پلی‌آنیلین و TiO_2 NTA توسط پیوندهای کوالانسی مورد استفاده قرار گرفت. سازوکار آن به صورتی است که نانوسیم‌های پلی‌آنیلین به طور عمودی درون TiO_2 NTA رشد کرده و نانوکامپوزیت از طریق پلیمری شدن پیوندی پلی‌آنیلین پس از اصلاح TiO_2 NTA با استفاده از APTES سنتز می‌شود. تصویری از سازوکار واکنش در شکل ۹ نشان داده شده‌است. عملکرد الکتروود کامپوزیتی حاصل در ابرخازن با حضور و عدم حضور APTES مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که کامپوزیت پلی‌آنیلین، APTES و TiO_2 NTA با ظرفیت خازنی 380 Fg^{-1} و ۹۰ درصد حفظ ظرفیت خازن پس از ۱۰۰۰ چرخه پر و خالی شدن، رفتار الکتروشیمیایی بهتری نسبت به کامپوزیت پلی‌آنیلین و TiO_2 و همچنین کامپوزیت پلی‌آنیلین و TiO_2 دارد [28].

۴-۹ الکتروود بر پایه پلی‌آنیلین و اکسید مس (CuO)

در میان اکسیدهای فلزات واسطه، CuO گاف انرژی پایینی (۱/۲ eV) دارد و به دلیل فراوانی، عدم آلودگی محیط زیست، هزینه پایین و خواص شبه خازنی مطلوب، یکی از گزینه‌های مناسب برای ساخت الکتروود در ابرخازن‌ها به شمار می‌رود. انجام واکنش‌های اکسایش/کاهش در ابرخازن‌ها که شامل فرایندهای پر شدن/خالی شدن هستند به عنوان تبدیلی برای تبدیل گونه‌های Cu(I) و Cu(II) است.



شکل ۱۰ فرایند خودتراکمی کامپوزیت سه تایی پلی‌آنیلین / rCuO/GO [30].

شکل ۹ مراحل تولید کامپوزیت پلی‌آنیلین / TiO_2 NTA / APTES و کامپوزیت پلی‌آنیلین / TiO_2 NTA [28].

درصد حفظ ظرفیت خازن پس از ۱۰۰۰۰ چرخه پر و خالی شدن را نشان داد [۳۰].

۵ نتیجه گیری

پلی آنیلین به دلیل دارا بودن خواص نوری، الکتریکی و مغناطیسی مشابه با فلزات، قیمت پایین و رسانایی الکتریکی بالا مفیدترین پلیمر در میان خانواده پلیمرهای رسانا است. تغییر شرایط سنتز منجر به تغییر خواص شیمیایی و فیزیکی پلی آنیلین متناسب با کاربرد آن می شود. در دهه های اخیر، نانو ساختارهای پلی آنیلین با داشتن خواص فیزیکی و شیمیایی بهینه نسبت به پلی آنیلین در حالت توده و کلوییدی در زمینه های گوناگون از جمله ابرخازن ها، حسگرها، باتری های قابل پر شدن، سلول های خورشیدی مورد توجه بوده است. امروزه ساخت و توسعه سلول های خورشیدی کم هزینه بر پایه ی مواد پلیمری ارزان قیمت، سبک، منعطف و با قابلیت جذب بالای نور خورشید مورد توجه بسیاری قرار گرفته است. پلی آنیلین به علت دارا بودن خواص الکترونیکی و سازوکار هدایت منحصر به فرد و همچنین پایداری محیطی بالا گزینه مناسبی برای استفاده در سلول های خورشیدی پلیمری به شمار می رود. پلی آنیلین

عموماً به عنوان لایه انتقال دهنده حفره در سلول های خورشیدی پلیمری مورد استفاده قرار می گیرد. به کارگیری پلی آنیلین به جای PEDOT:PSS که معمولاً به عنوان لایه انتقال دهنده حفره در سلول های خورشیدی به کار می رود بازده و پایداری بالاتری حاصل می کند. با توجه به نوسان توان تولیدی در سلول های خورشیدی، استفاده از ابزار ذخیره انرژی به منظور استفاده بهینه از منابع تجدید پذیر در لوازم الکترونیکی قابل حمل، وسایل نقلیه الکتریکی و ذخیره سازی در مقیاس شبکه از اهمیت بالایی برخوردار است. ابرخازن ها، خازن های الکتروشیمیایی و ابزار ذخیره انرژی هستند که چگالی توان بالا و چرخه عمر طولانی دارند. مواد کربنی، پلیمرهای رسانا و اکسید فلزات در الکتروود ابرخازن ها به کار می روند. مطالعات اخیر به منظور بهبود عملکرد ابرخازن ها بر روی مواد کامپوزیتی برای استفاده در الکتروود متمرکز شده است. پلی آنیلین یکی از مواد الکتروودی امیدوار کننده برای ساخت کامپوزیت بر پایه کربن و یا اکسید فلزات در ابرخازن ها به شمار می رود. به کارگیری این کامپوزیت ها نقش موثری در افزایش ظرفیت خازنی و پایداری (حفظ ظرفیت با دفعات متوالی پر شدن/ خالی شدن) دارد.

مراجع

1. Unsworth J., Lunn B. A., Innis P. C., Jin Z., Kaynak A., and Booth N. G., Conducting Polymer Electronics, *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 3, 380-395, **1992**.
2. Hobaica S. C., Stability of Polyaniline in Air and Acidic Water, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 41, 807-822, **2003**.
3. Bogdanović U., Vodnik V. V., Ahrenkiel S. P., Stoiljković M., Ćirić-Marjanović G., and Nedeljković J. M., Interfacial Synthesis and Characterization of Gold/Polyaniline Nanocomposites, *Synthetic Metals*, 195, 122-131, **2014**.
4. Huang J. and Kaner R. B., The Intrinsic Nanofibrillar Morphology of Polyaniline, *Chemical Communications*, 4, 367-376, **2006**.
5. Li G., Zhu R., and Yang Y., Polymer Solar Cells, *Nature photonics*, 6, 153-161, **2012**.
6. Chen S. M., Ramachandran R., Mani V., and Saraswathi R., Recent Advancements in Electrode Materials for the High Performance Electrochemical Supercapacitors: A Review, *International Journal of Electrochemical Science*, 9, 4072-4085, **2014**.
7. Cai W., Gong X., and Cao Y., Polymer Solar Cells: Recent Development and Possible Routes for Improvement in the Performance, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94, 114-127, **2010**.
8. Adebajo O., Vaagensmith B., and Qiao Q., Double Junction Polymer Solar Cells, *Journal of Materials Chemistry A*, 2, 10331-10349, **2014**.
9. Sai-Anand G., Gopalan A. I., Lee K. P., Venkatesan S., Kang B. H., Lee S. W., and Kang S. W., A Futuristic Strategy to Influence the Solar Cell Performance Using Fixed and Mobile Dopants Incorporated Sulfonated Polyaniline Based Buffer Layer, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 141, 275-290, **2015**.
10. Tan Z. A., Li L., Wang F., Xu Q., Li S., Sun G., and Li Y., Solution-Processed Rhenium Oxide: A Versatile Anode Buffer Layer for High Performance Polymer Solar Cells with Enhanced Light Harvest, *Advanced Energy Materials*, 4, **2014**.
11. Valaski R., Muchenski F., Mello R. M., Micaroni L., Roman L. S., and Hümmelgen I. A., Sulfonated Polyaniline/Poly (3-Methylthiophene)-Based Photovoltaic Devices, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 10, 24-27, **2006**.
12. Han Y. K., Chang M. Y., Ho K. S., Hsieh T. H., Tsai J. L., and Huang, P. C., Electrochemically Deposited Nano Polyaniline Films as Hole Transporting Layers in Organic Solar Cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 128, 198-203, **2014**.
13. Chang M. Y., Wu C. S., Chen Y. F., Hsieh B. Z., Huang W. Y., Ho K. S., and Han Y. K., Polymer Solar Cells Incorporating One-Dimensional Polyaniline Nanotubes, *Organic Electronics*, 9, 1136-1139, **2008**.
14. Fan W., Zhang C., Tjiu W. W., Pramoda K. P., He C., and Liu T., Graphene-Wrapped Polyaniline Hollow Spheres as Novel Hybrid Electrode Materials for Supercapacitor Applications, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5, 3382-3391, **2013**.
15. Yoon Y., Lee K., and Lee H., Low-Dimensional Carbon and MXene-Based Electrochemical Capacitor Electrodes, *Nanotechnology*, 27, 172001, **2016**.
16. Eftekhari A., Li L., and Yang Y., Polyaniline Supercapacitors, *Journal of Power Sources*, 347, 86-107, **2017**.
17. Gupta V., and Miura N., Polyaniline/Single-Wall Carbon Nanotube (PANI/SWCNT) Composites for High Performance Supercapacitors, *Electrochimica Acta*, 52, 1721-1726, **2006**.
18. Imani A., and Farzi G., Facile Route for Multi-Walled Carbon Nanotube Coating with Polyaniline: Tubular Morphology Nanocomposites for Supercapacitor Applications, *Journal of Materials Science*:

Materials in Electronics, 26, 7438-7444, **2015**.

19. Wang Q., Wu Y., Li T., Zhang D., Miao M., and Zhang A., High Performance Two-Ply Carbon Nanocomposite Yarn Supercapacitors Enhanced with a Platinum Filament and in Situ Polymerized Polyaniline Nanowires, *Journal of Materials Chemistry A*, 4, 3828-3834, **2016**.

20. Cheng Q., Tang J., Ma J., Zhang H., Shinya N., & Qin L. C., Polyaniline-Coated Electro-Etched Carbon Fiber Cloth Electrodes For Supercapacitors, *The Journal of Physical Chemistry C*, 115, 23584-23590, **2011**.

21. Ke F., Tang J., Guang S., and Xu H., Controlling the Morphology and Property of Carbon Fiber/ Polyaniline Composites for Supercapacitor Electrode Materials by Surface Functionalization, *RSC Advances*, 6, 14712-14719, **2016**.

22. Liu H., Wang Y., Gou X., Qi T., Yang J., and Ding Y., Three-Dimensional Graphene/Polyaniline Composite Material for High-Performance Supercapacitor Applications, *Materials Science and Engineering: B*, 178, 293-298, **2013**.

23. Tong J., Zhang H., Gu J., Li L., Ma C., Zhao J., and Wang C., Poly (Ethylene Glycol)-Block-Poly (Propylene Glycol)-Block-Poly (Ethylene Glycol)-Assisted Synthesis of Graphene/Polyaniline Composites as High-Performance Supercapacitor Electrodes, *Journal of Materials Science*, 51, 1966-1977, **2016**.

24. Zhang J., Shu D., Zhang T., Chen H., Zhao H., Wang Y., and Cao X., Capacitive Properties of

PANI/MnO₂ Synthesized via Simultaneous-Oxidation Route, *Journal of Alloys and Compounds*, 532, 1-9, **2012**.

25. Wang J. G., Yang Y., Huang Z. H., and Kang F, Interfacial Synthesis of Mesoporous MnO₂/ Polyaniline Hollow Spheres and Their Application in Electrochemical Capacitors, *Journal of Power Sources*, 204, 236-243, **2012**.

26. Gottam R., and Srinivasan P., One-Step Oxidation of Aniline by Peroxotitanium Acid to Polyaniline-Titanium Dioxide: A Highly Stable Electrode for a Supercapacitor, *Journal of Applied Polymer Science*, 132, **2015**.

27. Gopal F., and Faraji M., Electrodeposited Polyaniline on Pd-Loaded TiO₂ Nanotubes as Active Material for Electrochemical Supercapacitor, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 691, 51-56, **2013**.

28. Xie S., Gan M., Ma L., Li Z., Yan J., Yin H., and Hu J., Synthesis of Polyaniline-Titania Nanotube Arrays Hybrid Composite via Self-Assembling and Graft Polymerization for Supercapacitor Application, *Electrochimica Acta*, 120, 408-415, **2014**.

29. Ates M., Serin M. A., Ekmen I., and Ertas Y. N., Supercapacitor Behaviors of Polyaniline/CuO, Polypyrrole/CuO and PEDOT/CuO Nanocomposites, *Polymer Bulletin*, 72, 2573-2589, **2015**.

30. Zhu S., Wu M., Ge M. H., Zhang H., Li S. K., and Li C. H., Design and Construction of Three-Dimensional CuO/Polyaniline/rGO Ternary Hierarchical Architectures for High Performance Supercapacitors, *Journal of Power Sources*, 306, 593-601, **2016**.