

مهندسی مورفولوژی پلی آنیلین نانوساختار و نقش آن در کاربردهای عملکردی

علی پورجلوگیر، فهیمه فرشی ازهر*

آزمایشگاه پژوهشی شیمی کاربردی، گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه شهید مدنی آذربایجان، تبریز، ایران

چکیده

پلی آنیلین (PANI) به عنوان یکی از شاخص ترین پلیمرهای رسانای ذاتی، به دلیل سنتز آسان و کم هزینه، پایداری محیطی مطلوب و قابلیت دوپینگ برگشت پذیر، جایگاه ویژه ای در علوم مواد دارد. با این وجود، محدودیت هایی نظیر فرآیندپذیری دشوار، حلالیت محدود، ناپایداری الکتروشیمیایی در چرخه های متوالی و خواص مکانیکی ضعیف، موانعی برای بهره برداری کامل از پتانسیل های کاربردی آن ایجاد کرده است. در این راستا، مهندسی مورفولوژی در مقیاس میکرو و نانو راهکاری برای غلبه بر این محدودیت ها و ارتقای هدفمند خواص معرفی شده است. مقاله مروری حاضر به بررسی پیشرفت های اخیر در این حوزه می پردازد. در بخش نخست، انواع نانوساختارهای پلی آنیلین شامل نانوالیاف، نانولوله ها، نانوکره ها، میکروکره های توخالی و ساختارهای سلسله مراتبی معرفی شده است. همچنین روش های سنتز این نانوساختارها از قبیل پلیمریزاسیون شیمیایی، الکتروشیمیایی، بین سطحی، الکتروریسی و استراتژی های رشد هدایت شده شامل خودآرایی قالب دار و بدون قالب شرح داده می شوند. در ادامه، نانوکامپوزیت های پیشرفته پلی آنیلین با نانومواد گوناگون از جمله اکسیدهای فلزی، نانوساختارهای کربنی (گرافن، اکسید گرافن، نانولوله های کربنی)، کالکژن ها و کالکژنیدهای فلزی، چارچوب های فلز-آلی و پلی ساکاریدهای زیست سازگار بررسی شده و تأثیر هم افزایی آن ها بر بهبود خواص الکتریکی، مکانیکی، الکتروشیمیایی و پایداری چرخه ای بیان می شود. در نهایت، کاربردهای عملکردی این نانوساختارها در حوزه هایی نظیر ابرخازن ها و باتری ها، حسگرها، پوشش های ضد خوردگی هوشمند، تصفیه آب، تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده ها، مواد الکتروکرومیک، محافظت تداخل الکترومغناطیسی و کاربردهای زیست پزشکی بررسی شده و مشکلات مسیر تجاری سازی و اهداف آینده ذکر می گردد.

واژه های کلیدی: پلی آنیلین نانوساختار، مهندسی مورفولوژی، نانوکامپوزیت های رسانا

ایمیل نویسنده مسئول: fahimeh.farshi@gmail.com

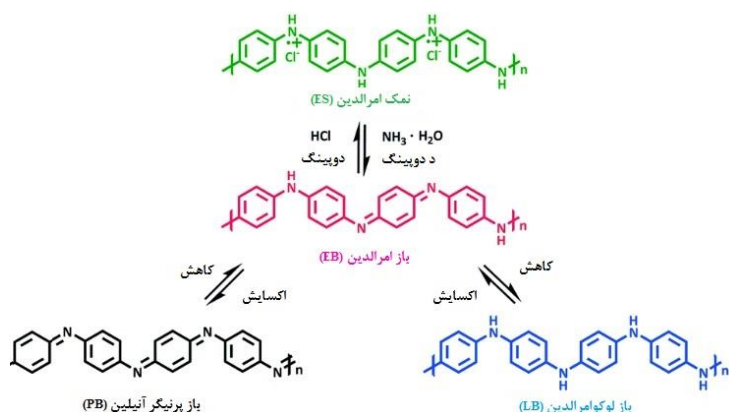
تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۱۱/۲۹ تاریخ بازنگری: ۱۴۰۵/۰۲/۲۷ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۵/۰۳/۱۵

۱- مقدمه

۱-۱- اهمیت پلی آنیلین

پدیده رسانایی الکتریکی در پلی آنیلین به اواسط قرن نوزدهم برمی گردد، اما کشف اصلی پلیمرهای رسانا، دستاورد شیراکاوا، هیگر و مک دیارمید در سال ۱۹۷۷ بود که با نشان دادن افزایش چشمگیر رسانندگی پلی استیلن از طریق دوپینگ با پذیرنده های الکترونی معرفی شد و جایزه نوبل شیمی سال ۲۰۰۰ به ایشان تعلق گرفت [۱]. این کشف تاریخی، منجر به ایجاد مفهوم جدیدی با عنوان فلزات سنتزی شد و موجب توسعه در حوزه پلیمرهای رسانای ذاتی گردید. در میان اعضای شاخص این خانواده که شامل پلی پیرول

(PPy)، پلی تیوفن (PTh) و پلی آنیلین (PANI) می شوند، پلی آنیلین به دلایل متعددی از گستردگی پژوهشی ویژه ای برخوردار شده است [۲]. بر خلاف بسیاری از پلیمرهای رسانا که نیاز به مونومرهای گران قیمت یا شرایط سنتز سخت دارند، پلی آنیلین را می توان از طریق روش های شیمیایی یا الکتروشیمیایی ساده و ارزان، با استفاده از آنیلین به عنوان مونومر در دسترس، سنتز کرد. این ویژگی، پلی آنیلین را به گزینه ای مقرون به صرفه برای کاربردهای صنعتی در مقیاس بزرگ تبدیل کرده است [۳]. از نظر پایداری در برابر هوا، رطوبت و عوامل شیمیایی، پلی آنیلین عملکردی برتر نسبت به بسیاری از پلیمرهای رسانا مانند پلی پیرول دارد. این پایداری ذاتی،



شکل ۱: نمودار شماتیک از ساختار شیمیایی پلی آنیلین در حالات مختلف اکسایشی و تبدیل برگشت پذیر باز امرالدین به نمک امرالدین از طریق دوپینگ پروتونی [۱۲]

جدول ۱- هدایت الکتریکی پلی آنیلین دوبه شده با اسیدهای پروتونی مختلف [۱۱]

دوپانت	pH	هدایت الکتریکی (S/cm)
اسید هیدروکلریک	۰	$7/48 \times 10^{-3}$
اسید سولفوریک	۰	$1/56 \times 10^{-3}$
اسید سالیسیک	۱	$1/92 \times 10^{-3}$
اسید بنزوئیک	۲/۶۵	$1/41 \times 10^{-3}$
اسید سیتریک	۱/۹۴	$7/5 \times 10^{-4}$
اسید پیروگالیک	۳/۷۳	عایق
اسید اگزالیک	۱/۱۷	$2/62 \times 10^{-3}$

۳-۱- ضرورت مهندسی مورفولوژی

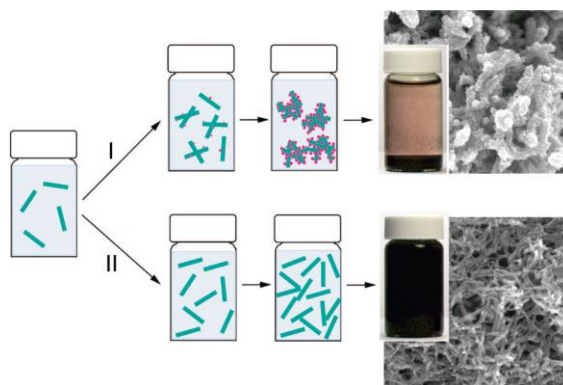
علیرغم ویژگی‌های برجسته، پلی آنیلین با محدودیت‌های ذاتی مختلفی از قبیل فرآیندپذیری دشوار به دلیل سفتی زنجیر و پیوندهای هیدروژنی بین زنجیری، حلالیت بسیار محدود در حلال‌های متداول، خواص مکانیکی ضعیف (شکنندگی)، و ناپایداری الکتروشیمیایی در چرخه‌های متوالی مواجه است [۱۳]. در این راستا، مهندسی مورفولوژی در ابعاد میکرو و نانو به عنوان استراتژی قدرتمند برای غلبه بر این موانع مطرح شده است [۱۴]. زیرا با کنترل معماری ماده در مقیاس‌های کوچک، می‌توان خواص ماکروسکوپی را بدون تغییر در ترکیب شیمیایی، به طور چشمگیری بهبود بخشید (شکل ۲). به عنوان مثال، سنتز پلی آنیلین به فرم نانوالیاف با نسبت سطح به حجم بالا، نه تنها سینتیک تبادل یونی و ظرفیت ذخیره بار را افزایش

امکان استفاده از آن را در محیط‌های عملی و در بازه زمانی طولانی‌تر فراهم می‌کند. یکی از مهم‌ترین مزیت‌های پلی آنیلین نسبت به سایر پلیمرهای رسانا، وجود اشکال مختلف اکسایشی و قابلیت تبدیل برگشت پذیر بین این حالت‌ها از طریق فرآیند ساده دوپینگ پروتون (نه اکسایش-کاهش) است. این ویژگی منحصربه‌فرد، کنترل دقیق بر روی هدایت الکتریکی را امکان پذیر می‌سازد، در حالی که در پلیمرهایی مانند PPy، مکانیسم دوپینگ پیچیده‌تر است [۴]. مطالعات اخیر نشان داده‌اند که پلی آنیلین در مقایسه با برخی پلیمرهای رسانای دیگر مانند پلی (۴،۳- اتیلن دی اوکسی تیوفن): پلی استایرن سولفونات (PEDOT:PSS) که حاوی سورفکتانت‌های سمی است، زیست تخریب پذیری مناسب‌تر و سمیت کمتری دارد. این ویژگی همراه با قابلیت بازیابی بالا، پلی آنیلین را به گزینه‌ای برجسته در کاربردهای زیست پزشکی و حفاظت از محیط زیست تبدیل کرده است [۵۶]. همچنین پلی آنیلین در مقایسه با سایر پلیمرهای رسانا مانند PEDOT و PPy، جذب نوری مناسب‌تری در ناحیه نور مرئی (با شکاف انرژی ۲/۳-۲/۸ eV) از خود نشان می‌دهد که آن را برای کاربردهای فوتوکاتالیستی و الکتروکرومیک متمایز می‌سازد [۷].

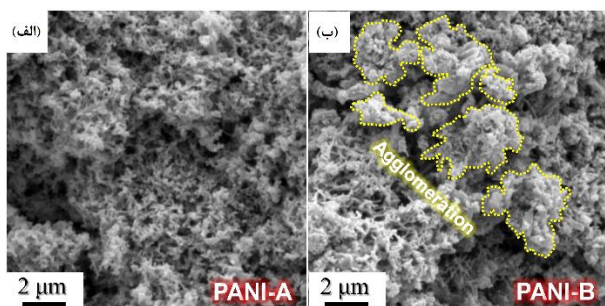
۲-۱- ساختار شیمیایی و حالات اکسایش

پلی آنیلین از تکرار واحدهای مونومری آنیلین تشکیل شده و برخلاف اغلب پلیمرهای رسانا که صرفاً از طریق اکسایش-کاهش دوبه می‌شوند، مکانیسم دوپینگ متفاوتی از طریق پروتونه شدن اسیدی دارد که طی آن، تعداد الکترون‌های زنجیر پلیمری بدون تغییر باقی مانده و فقط توزیع بار و ساختار الکترونی تغییر می‌کند [۸]. پلی آنیلین بسته به شرایط سنتز و دوپینگ، در سه حالت اکسایشی پایه وجود دارد: لوکوامرالدین (فرم کاملاً احیا شده، عایق، بی‌رنگ)، باز امرالدین (فرم نیمه‌اکسید شده با نسبت ۱:۱ حلقه‌های بنزنوئیدی به کینوئیدی، نیمه‌رسانا با رسانندگی 10^{-10} - 10^{-7} S/cm به رنگ آبی) و پرینگر آنیلین (فرم کاملاً اکسید شده، عایق، بنفش تیره) [۹]. رسانندگی شبه فلزی پلی آنیلین تا حدود 10^4 - 10^5 S/cm فقط در فرم نمک امرالدین حاصل می‌شود که از پروتونه شدن فرم باز امرالدین در محیط اسیدی به دست می‌آید (شکل ۱) [۱۰]. در این فرآیند که دوپینگ پروتونی نام دارد، پروتون‌های اسید به اتم‌های نیتروژن ایمنی متصل شده و با ایجاد پلارون‌ها و بای پلارون‌ها، حامل‌های بار مثبت در طول زنجیر مزدوج شکل می‌گیرند. نوع دوپانت اسیدی (نظیر اسید کلریدریک، کامفور سولفونیک اسید، اسید سولفوریک، اسید فسفریک، اسید پیکریک) تأثیر زیادی بر مورفولوژی نهایی، درجه بلورینگی و عملکرد الکتروشیمیایی پلیمر دارد (جدول ۱) [۱۱].

می‌دهد، بلکه انعطاف‌پذیری مکانیکی را بهبود بخشیده و پراکندگی در ماتریس‌های پلیمری را تسهیل می‌کند [۱۵].



شکل ۲: تصاویر شماتیک و SEM مربوط به رشد زنجیره‌های پلی‌آنیلین در طی فرآیند سنتز (الیاف و نقطه‌ها به ترتیب نشان‌دهنده پلی‌آنیلین حاصل از هسته‌گذاری همگن و ناهمگن). در مرحله اولیه، فقط نانوالیاف پلی‌آنیلین تشکیل می‌شوند. بعد از آن: (I) اگر هسته‌گذاری ناهمگن غالب باشد، مولکول‌های جدید روی نانوالیاف قبلی رشد می‌کنند و در نتیجه ذرات ضخیم‌تر و به هم چسبیده‌ای تشکیل می‌شوند، (II) اگر هسته‌گذاری ناهمگن سرکوب شود و هسته‌گذاری همگن برتری داشته باشد، نانوالیاف پلی‌آنیلین بصورت یکنواخت ایجاد می‌شوند [۱۵].



شکل ۳: تصاویر SEM از نانوالیاف PANI سنتز شده با دو روش (الف) اختلاط سریع و (ب) همزن متداول، که تفاوت در یکنواختی و ابعاد الیاف را نشان می‌دهد [۱۷].

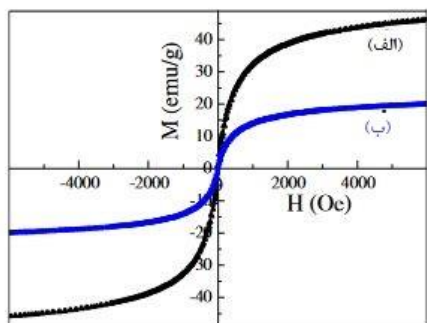
۲-۲- نانولوله‌ها و میکرو/نانو کره‌های توخالی (Nanotubes and Micro/Nano Hollow Spheres)

ساختارهای توخالی مانند نانولوله‌ها و میکرو/نانو کره‌های توخالی، به دلیل سطح ویژه فوق‌العاده بالا، چگالی پایین و توانایی به دام انداختن مولکول‌های مهمان، کاربردهای گسترده‌ای در ذخیره انرژی، حسگری و دارورسانی یافته‌اند [۱۹]. یکی از مؤثرترین روش‌ها برای سنتز این ساختارها، استفاده از تمپلیت‌های قربانی شونده است. در یک مطالعه شاخص، Wang و همکاران [۲۰] با استفاده از میکروکره‌های پلی‌استایرن سولفون‌شده (PS) به عنوان قالب،

۲- مهندسی مورفولوژی پلی‌آنیلین نانوساختار

۲-۱- نانوالیاف (Nanofibers)

نانوالیاف پلی‌آنیلین نسبت به ساختارهای توده‌ای یا دانه‌ای معمول، دارای سطح ویژه بسیار بیشتری هستند که دسترسی الکترولیت و گونه‌های شیمیایی به کل حجم پلیمر را افزایش داده و عملکرد در کاربردهایی مانند ابرخازن‌ها و حسگرها را بهبود می‌بخشد [۱۶، ۱۷]. علاوه بر این، به دلیل تراکم‌پذیری کمتر و نظم زنجیره‌های پلیمری در ساختار یک‌بعدی نانوالیاف، رسانایی الکتریکی بالاتری نسبت به مورفولوژی‌های نامنظم یا ذرات کروی حاصل می‌شود، به گونه‌ای که نانوالیاف با قطر کوچک‌تر (در حدود ۳۰-۵۰ نانومتر) رسانایی بیشتری از خود نشان می‌دهند [۱۸]. از نظر کاربردهای ذخیره‌سازی انرژی، نانوالیاف به دلیل مسیریهای کوتاه‌تر برای انتشار یون‌ها و پایداری مکانیکی بهتر در برابر شارژ و دشارژ مکرر، ظرفیت ویژه و پایداری سیکی برتری نسبت به ذرات کروی یا آگلومره‌ها ارائه می‌دهند. در مطالعه‌ای، Rahman و همکاران [۱۷] نشان دادند که سنتز نانوالیاف



شکل ۵: تصاویر SEM (الف) کره‌های PANI/PS و (ب)

 کامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PANI/PS}$ (شکل بالا).

 خواص مغناطیسی (الف) کره‌های توخالی Fe_3O_4 و (ب) کامپوزیت $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PANI/PS}$ (شکل پایین) [۲۱]

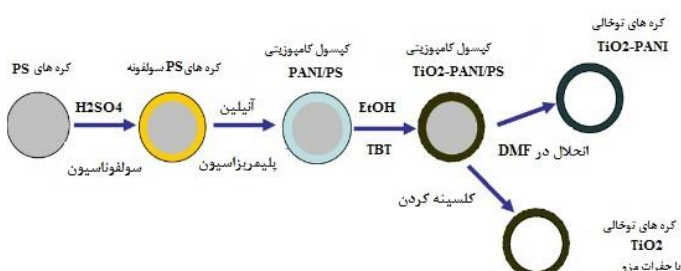
۳-۲- روش‌های سنتز نوین

پلیمریزاسیون شیمیایی: در رایج‌ترین روش ساخت پلی‌آنیلین که بصورت شیمیایی و در محلول انجام می‌شود، مولکول‌های آنیلین به صورت پراکنده و نامرتب با هم برخورد می‌کنند. این موضوع باعث می‌شود که پلی‌آنیلین بلورینگی کم و نظم پایینی داشته باشد و کانال‌های پیوسته و مرتب برای انتقال یون درون آن وجود نداشته باشد. در نتیجه این مشکلات ساختاری، سطح قابل دسترس مواد کم می‌شود، مقاومت در برابر حرکت یون‌ها بالا می‌رود. بنابراین علاوه بر پلیمریزاسیون شیمیایی مرسوم، روش‌های نوین و پیشرفته‌ای برای کنترل دقیق‌تر مورفولوژی پلی‌آنیلین توسعه یافته‌اند.

پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی: این روش امکان سنتز مستقیم فیلم‌ها و پوشش‌های PANI بر روی الکترودها را بدون نیاز به بایندر فراهم می‌کند. پارامترهای اعمالی نظیر پتانسیل، چگالی جریان، سرعت روبش و ترکیب الکترولیت، کنترل دقیقی بر مورفولوژی (از فیلم متراکم تا نانوالیاف متخلخل) فراهم می‌آورند [۲۲]. پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی به ویژه برای کاربردهای حسگری و الکتروکرومیک که نیاز به پوشش یکنواخت و چسبنده بر روی زیرلایه است، ارجحیت دارد.

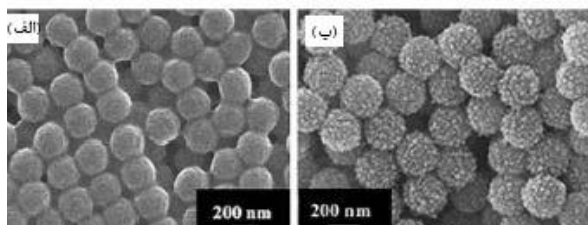
پلیمریزاسیون بین سطحی: در این روش، واکنش پلیمریزاسیون فقط در سطح تماس محدود بین فاز آبی و فاز آلی انجام می‌شود. موادی که در این روش نقش دارند فقط از بالا و پایین به سطح مشترک می‌رسند. ضمن اینکه در این روش هیچ هم‌زن و تلاطمی وجود ندارد و واکنش آرام انجام می‌شود، بنابراین زنجیرهای پلی‌آنیلین بدون هیچ آشفتگی‌ای و به صورت طبیعی رشد می‌کنند که منجر به تشکیل فیلم‌ها یا نانوساختارهای خودایستا با نظم بالا می‌گردد [۲۳]. این روش به دلیل عدم نیاز به قالب و قابلیت تولید در مقیاس بزرگ، اخیراً توجه زیادی را به خود جلب کرده است. نمونه‌ای

کپسول‌های هسته-پوسته دی‌اکسید تیتانیم-پلی آنیلین ($\text{TiO}_2\text{-PANI}$) و متعاقباً کره‌های توخالی $\text{TiO}_2\text{-PANI}$ را سنتز نمودند. در این روش، آنیلین درون پوسته سولفونه پلیمریزه شده و پس از انحلال هسته پلی‌استایرن، کره‌های توخالی با قطر یکنواخت 170 nm و ضخامت پوسته 30 nm به دست آمد که ضخامت پوسته از طریق کنترل زمان سولفوناسیون (1 h - 4 h) در محدوده 170 nm - 20 nm قابل تنظیم بود (شکل ۴). چنین ساختارهایی کاربردهای مهمی در فوتوکاتالیز، حسگرها و پوشش‌های ضد خوردگی دارد.



شکل ۴: فرایند تشکیل کپسول‌های کامپوزیتی و کره‌های توخالی [۲۰]

به طور مشابه، کامپوزیت‌های هسته-پوسته از پلی آنیلین/پلی استایرن / اکسید آهن ($\text{PANI/PS/Fe}_3\text{O}_4$) با خواص رسانایی و مغناطیسی نیز با همین رویکرد ساخته شده‌اند. در این سیستم، PANI به صورت درجا توسط سولفونیک اسید دوپه شده و رسانایی مطلوبی ایجاد می‌کند. پس از حذف هسته PS با حلال، کره‌های توخالی $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PANI}$ با خاصیت سوپراپارامغناطیس حاصل می‌شوند که پتانسیل بالایی در جداسازی مغناطیسی و کاربردهای زیست‌پزشکی دارند (شکل ۵) [۲۱].



از کاربردهای پیشرفته تر فناوری پلیمریازاسیون بین سطحی در ساخت مواد الکتروود با عملکرد بالا برای دستگاه‌های ذخیره‌سازی انرژی است.

پلیمریازاسیون به کمک امواج فراصوت و مایکروویو:

استفاده از امواج فراصوت یا تابش مایکروویو می‌تواند سینتیک واکنش را تسریع کرده و به توزیع یکنواخت‌تر ذرات و کنترل بهتر مورفولوژی منجر شود. در سنتز پلی آنیلین روش پلیمریازاسیون مینی‌مولسیون برای ساخت نانوکامپوزیت‌های رسانا با توزیع اندازه باریک استفاده می‌شود. این روش نسبت به روش‌های معمولی، کنترل بهتری روی سرعت واکنش و دفع گرما فراهم می‌کند. اگر ترکیب مناسبی از سورفکتانت (ماده فعال کننده سطحی)، آغازگر و مونومر انتخاب شود، می‌توان ذرات نانومتری با اندازه کمتر از ۱۰۰ نانومتر ساخت. وقتی در پلیمریازاسیون مینی‌مولسیون از امواج فراصوت با شدت بالا استفاده شود، توزیع اندازه ذرات پلیمری باریک می‌شود. امواج فراصوت دو اثر دارند: اثر فیزیکی که باعث ایجاد برش شدید و در نتیجه تولید قطرات ریز مونومر می‌شود، و اثر شیمیایی که تولید رادیکال‌های اضافی می‌کند. این رادیکال‌ها به دلیل ریزفواره‌هایی که ایجاد می‌شوند، در مدت زمان کوتاهی وارد میسل‌ها می‌شوند. یکی از مزیت‌های اصلی پلیمریازاسیون مینی‌مولسیون با کمک امواج فراصوت، یکنواخت بودن اندازه ذرات است. رادیکال‌های $H\cdot$ و $OH\cdot$ که توسط امواج فراصوت تولید می‌شوند، سرعت پلیمریازاسیون و درصد تبدیل مواد اولیه به پلیمر را افزایش می‌دهند [۲۴].

الکتروریسی: این روش به عنوان یک تکنیک ساده و کاربردی

برای تولید نانوالیاف پلی آنیلین از محلول پلیمری اولیه با اعمال میدان الکترواستاتیک قوی شناخته می‌شود که قادر به تولید نانوالیافی با نسبت سطح به حجم بسیار بالا و ویژگی‌های قابل تنظیم است. از مهم‌ترین مزایای این روش می‌توان به توانایی تولید نانوساختارهایی با ویژگی‌های استثنایی و قابلیت کنترل مورفولوژی الیاف اشاره کرد که آن را به روشی برجسته در مقایسه با سایر روش‌های سنتز تبدیل کرده است. این نانوالیاف کاربردهای گسترده‌ای در حوزه‌های پیشرفته از جمله دستگاه‌های حسگر، داربست‌های رسانای مهندسی بافت، ابرخازن‌ها و سلول‌های خورشیدی انعطاف‌پذیر دارند. با این حال، چالش اصلی در فرآیندپذیری پلی آنیلین خالص به دلیل ساختار صلب زنجیره اصلی و سطح بالای مزدوج شدن آن است که سبب حلالیت کم و مشکلات جدی در الکتروریسی می‌شود. برای بهبود این روش، پژوهشگران توسعه کامپوزیت‌ها و آلیاژهای پلی آنیلین با پلیمرهای دیگر را به عنوان راهکاری مؤثر پیشنهاد کرده‌اند که با کاهش غلظت پلیمر حامل و انتخاب حلال مناسب با نقطه جوش و

کشش سطحی پایین، می‌توان به نانوالیافی با رسانایی بالاتر و ساختاری سه‌بعدی با تخلخل بهبودیافته دست یافت [۲۵].

استراتژی‌های رشد هدایت شده مبتنی بر قالب (Template-Directed Growth Strategies):

استفاده از قالب‌های سخت (Hard Templates) مانند غشاهای آلومینای آندی متخلخل (AAO)، سیلیکای مزوخله (SBA-15، MCM-41) یا نانولوله‌های کربنی (CNT)، امکان سنتز نانوساختارهای یک‌بعدی با نسبت طول به قطر بالا را فراهم می‌کند [۲۶]. در مقابل، قالب‌های نرم (Soft Templates) نظیر میسل‌های سورفکتانت، کریستال‌های مایع و پلیمرهای آمفی‌فیلک، از طریق برهم‌کنش‌های الکترواستاتیک و پیوند هیدروژنی، هدایت رشد را بر عهده دارند و پس از سنتز به راحتی حذف می‌شوند [۲۷]. مزیت اصلی روش‌های قالب‌دار، کنترل استثنایی بر ابعاد و مورفولوژی است، اما نیاز به حذف قالب در مراحل پس از سنتز، چالش‌هایی را ایجاد می‌کند. در مقابل، روش‌های بدون قالب (Template-Free Methods) که صرفاً بر خودآرایی مولکولی الیگومرهای حد واسط آنیلین متکی هستند، سادگی و مقیاس‌پذیری بیشتری دارند. مطالعات نشان داده‌اند که الیگومرهای آنیلین (به ویژه دیمرها و تترامرها) نقش هسته‌های اولیه را ایفا کرده و با خودآرایی در محیط آبی، مورفولوژی نهایی پلیمر را تعیین می‌کنند [۲۸]. کنترل pH، دما و نوع دوپانت اسیدی می‌تواند مسیر خودآرایی را از نانوالیاف به نانولوله یا نانوکره تغییر دهد [۲۹].

۳- نانوکامپوزیت‌های پیشرفته بر پایه PANI

ترکیب پلی آنیلین با نانومواد معدنی و آلی، رویکردی مؤثر برای جبران محدودیت‌های ذاتی آن و ایجاد خواص هم‌افزاینده است [۳۰]. در ادامه، مهم‌ترین دسته‌های این نانوکامپوزیت‌ها بررسی می‌شوند.

۱-۳- نانوکامپوزیت‌های PANI / اکسیدهای فلزی

اکسیدهای فلزی نظیر TiO_2 ، Fe_3O_4 ، ZnO ، MnO_2 و WO_3 به دلیل پایداری شیمیایی، فعالیت فوتوکاتالیستی و خواص مغناطیسی، از جمله پرکاربردترین پرکننده‌ها در نانوکامپوزیت‌های PANI هستند [۳۱]. به عنوان مثال، در کامپوزیت TiO_2 -PANI، پلی آنیلین با شکاف انرژی 2.8 eV به عنوان حساس کننده نوری عمل کرده و پاسخ فوتوکاتالیستی TiO_2 را از ناحیه فرابنفش به نور مرئی گسترش می‌دهد [۲۰]. در کامپوزیت‌های Fe_3O_4 -PANI، ترکیب رسانایی الکتریکی PANI با خاصیت سوپراپارامغناطیس مگنتیت، موادی چندمنظوره برای جداسازی مغناطیسی، محافظت الکترومغناطیسی و کاربردهای زیست‌پزشکی

۳-۳- نانوکامپوزیت‌های PANI / کالکون‌ها

کالکون‌های سلنیم (Se) و تلوریم (Te) به دلیل خواص الکتریکی، نوری و ترموالکتریک منحصربه‌فرد، اخیراً در کامپوزیت با پلی‌انیلین مورد توجه قرار گرفته‌اند. در یک مطالعه مروری جامع، Yadav و همکاران [۸] نشان دادند که الحاق Se و Te به ماتریس PANI، بهبود قابل ملاحظه‌ای در رسانایی DC، خواص نشر میدانی، عملکرد ترموالکتریک و رفتار نوری غیرخطی ایجاد می‌کند. به عنوان مثال، نانوکامپوزیت Se/PANI تهیه شده از طریق دوپینگ شیمیایی PANI-EB با محلول Se در کلروفرم، افزایش رسانایی را نشان داد، در حالی که نانوسیم‌های Te/PANI سنتز شده از طریق پلیمریزاسیون کاتالیز شده با Te، خواص نوری غیرخطی بهبودیافته‌ای برای کاربردهای اپتوالکترونیک به نمایش گذاشتند.

۳-۴- کامپوزیت‌های هیبریدی و چارچوب‌های فلز-آلی (MOFs)

نسل جدیدی از کامپوزیت‌های هیبریدی PANI با ادغام با چارچوب‌های فلز-آلی (MOFs) و هیدروکسیدهای دوگانه لایه‌ای (LDHs) برای کاربردهای مختلف از قبیل فعالیت فوتوکاتالیستی و ذخیره‌کننده‌های انرژی توسعه یافته‌اند [۳۹، ۴۰]. Huang و همکاران [۴۱] با ساخت هترو ساختار هیدروکسید دوگانه لایه‌ای کبالت آلومینیم آلیاژ شده با نقره/ پلی‌انیلین (Ag-decorated CoAl-LDH/polyaniline) عملکرد فوتوکاتالیستی ردوکس بهبودیافته‌ای را گزارش نمودند. در این سیستم، PANI به عنوان واسط انتقال بار و جاذب نور مرئی عمل کرده، در حالی که LDH سطح ویژه بالا و جایگاه‌های فعال کاتالیستی را فراهم می‌آورد. نانوذرات نقره تزئین شده بر سطح نیز از طریق اثر رزونانس پلاسمون سطحی، جداسازی حامل‌های بار را تسهیل می‌کنند (شکل ۷).

ایجاد می‌کند [۲۱]. همچنین، نانوکامپوزیت‌های PANI با اکسیدهای فلزی دیگر نظیر ZnO و CuO خواص ضدباکتریایی قابل توجهی از خود نشان داده‌اند [۳۲]. Gapusan و همکاران [۳۳] با تثبیت نانوذرات TiO_2 بر روی الیاف طبیعی کاپوک پوشش داده شده با PANI، فعالیت فوتوکاتالیستی علیه متیل اورانژ و Cr(VI) و همچنین فعالیت ضدباکتریایی علیه باکتری گرم منفی اشرشیاکلی (*E. coli*) تحت نور مرئی را گزارش نمودند.

۳-۲- نانوکامپوزیت‌های PANI / نانوساختارهای کربنی

ترکیب PANI با نانوساختارهای کربنی از جمله نانولوله‌های کربنی، گرافن و اکسید گرافن (GO)، به دلیل رسانایی الکتریکی فوق‌العاده و سطح ویژه بالای فاز کربنی، منجر به بهبود چشمگیر عملکرد الکتروشیمیایی می‌شود [۳۴]. در کامپوزیت‌های PANI/CNT، نانولوله‌های کربنی به عنوان اسکلت رسانای مکانیکی مستحکم عمل کرده و از تخریب ساختاری PANI طی چرخه‌های شارژ/دشارژ جلوگیری می‌کنند [۳۵]. به عنوان نمونه، Rajarathinam و همکاران [۳۶] از کامپوزیت پلی‌انیلین / نانولوله‌های کربن تک دیواره (PANI/SWCNT) برای ساخت حسگرهای الکتروشیمیایی مقاوم در برابر آلودگی پروتئینی استفاده کردند که دقت بالایی در تشخیص متابولیت‌های پورین از خود نشان داد.

در کامپوزیت‌های PANI / گرافن، برهم‌کنش‌های $\pi-\pi$ بین حلقه‌های آروماتیک گرافن و زنجیر کونژوگه PANI، انتقال بار را تسهیل کرده و پایداری ساختاری را افزایش می‌دهد (شکل ۶) [۳۷]. اکسید گرافن به دلیل دارا بودن گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار (هیدروکسیل، اپوکسی، کربوکسیل)، پراکندگی بهتری در ماتریس پلیمری داشته و با ایجاد نقص‌های ساختاری، ظرفیت ذخیره بار را افزایش می‌دهد [۳۸]. در مطالعه‌ای، سیستم PANI/GO توانست بیش از ۹۰٪ تخریب آلاینده‌های آلی را تحت نور مرئی به انجام رساند [۷].

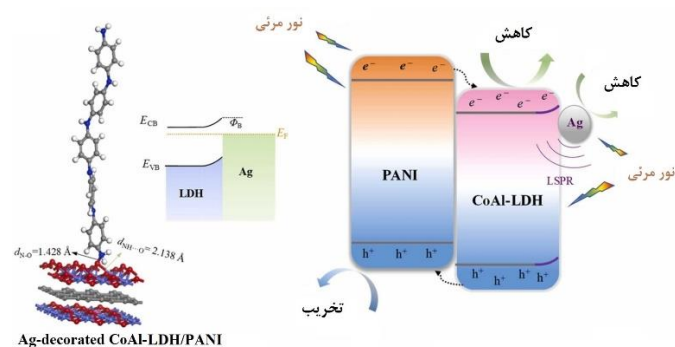


شکل ۶: توزیع مناسب PANI بر روی بستر گرافن [۳۷]

الکترودی در ابرخازن‌ها محسوب می‌شود. با این وجود، ناپایداری ابعادی طی چرخه‌های شارژ/دشارژ متوالی (تورم و انقباض حجمی) منجر به افت ظرفیت می‌شود. راهبردهای غلبه بر این محدودیت شامل طراحی نانوساختارهای متخلخل برای جبران تغییر حجم [۱۷]، هیبریداسیون با نانومواد کربنی برای ایجاد اسکلت مکانیکی مستحکم [۳۴] و استفاده از الکترولیت‌های ژلی برای کاهش تنش مکانیکی است. در پژوهشی، الکترودهای PANI نانوالیافی سنتز شده از طریق پلیمریزاسیون سریع، ظرفیت ویژه $378/8 \text{ F/g}$ در چگالی جریان 1 A/g و پایداری $90/3\%$ پس از 3000 چرخه را به ثبت رساندند [۱۷]. همچنین، کامپوزیت‌های PANI با مکسین (MXene)، گرافن کوانتوم دات (GQD) و نانوساختارهای کربنی، عملکردهای فوق‌العاده‌ای در ابرخازن‌های پوشیدنی و منعطف نشان داده‌اند [۴۴].

۴-۲- حسگرهای گازی، زیستی و الکتروشیمیایی

رسانندگی الکتریکی پلی‌آنیلین به شدت به حالت اکسایش/پروتونه شدن آن وابسته است که این ویژگی، آن را به ماده‌ای ایده‌آل برای حسگرهای شیمیایی و زیستی تبدیل کرده است [۴۵]. PANI در مواجهه با آنالیت‌های هدف (گازهای آمونیاک، NO_2 ، H_2S ، بخارات اسیدی/بازی، مولکول‌های زیستی) تغییر مقاومت الکتریکی قابل اندازه‌گیری از خود نشان می‌دهد. نانوساختار شدن PANI به فرم نانوالیاف یا نانولوله، به دلیل افزایش سطح در دسترس و کاهش مسیر نفوذ آنالیت، حساسیت و زمان پاسخ حسگر را به طور چشمگیری بهبود می‌بخشد [۴۶]. Askar و همکاران [۴۷] در یک مرور کوتاه، پتانسیل حسگرهای هیدروژن بر پایه PANI و مواد هیبریدی آن را برای کاربردهای انرژی پاک بررسی کرده‌اند (شکل ۸). همچنین، حسگرهای الکتروشیمیایی بر پایه کامپوزیت‌های PANI/CNT [۳۶] و PANI/MXen [۴۸] برای تشخیص دوپامین، گلوکز و اسیداوریک توسعه یافته‌اند.



شکل ۷: شماتیک عملکرد فتوکاتالیستی سیستم هتروساختار CoAl-LDH/PANI حاوی نانوذرات نقره [۴۱]

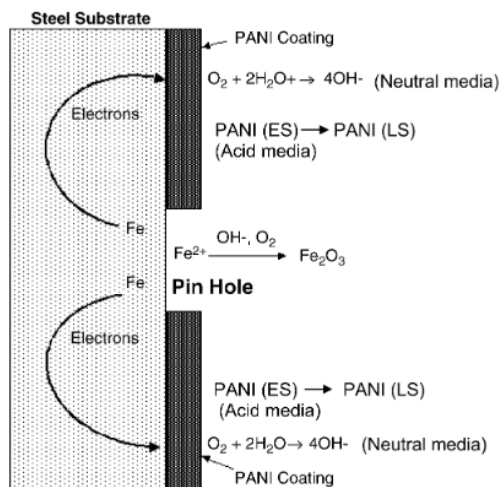
۵-۳- کامپوزیت‌های PANI با پلی‌ساکاریدها

ترکیب پلی‌آنیلین با پلی‌ساکاریدهای زیست‌سازگار نظیر سلولز، کیتوسان و هیالورونات سدیم، افق‌های جدیدی در مهندسی بافت و پزشکی بازساختی گشوده است [۴۲]. در مطالعه‌ای، Korábková و همکاران [۴۳] فیلم‌های کامپوزیتی PANI با نانوکریستال سلولز (CNC) را از طریق پلیمریزاسیون اکسیداتیو درجای آنیلین در حضور ذرات سلولزی سنتز نمودند. این فیلم‌ها ضمن حفظ رسانایی الکتریکی در محدوده $5-1 \text{ S/cm}$ ، زیست‌سازگاری قابل توجهی با سلول‌های بنیادی پرتوان القایی انسانی (hiPSCs) از خود نشان دادند و حتی تمایز کاردیومیوسیتی و تشکیل کلونی‌های ضربان‌دار بر روی آنها با موفقیت انجام شد. علاوه بر این، فیلم‌های کامپوزیتی PANI با سلولز فعالیت ضدباکتریایی قوی‌تری نسبت به PANI خالص علیه باکتری استافیلوکوکوس اورئوس (*S. aureus*) و *E. coli* بروز دادند و قادر به حذف کامل رادیکال‌های معرف $2,2\text{-DPPH}$ (فعالیت آنتی‌اکسیدانی 100%) در مدت ۱۵ دقیقه بودند. طیف‌سنجی رامان نشان داد که گروه‌های سولفات موجود بر سطح CNC، فیلم PANI/CNC را در برابر دپروتونه شدن القاشده با لیزر مقاوم‌تر می‌سازند. در مطالعه مشابهی، Jasenská و همکاران [۴۲] کامپوزیت‌های PANI/کیتوسان و PANI/هیالورونات سدیم را تهیه کردند که علاوه بر زیست‌سازگاری با hiPSC، فعالیت ضدباکتریایی مؤثری از خود نشان دادند.

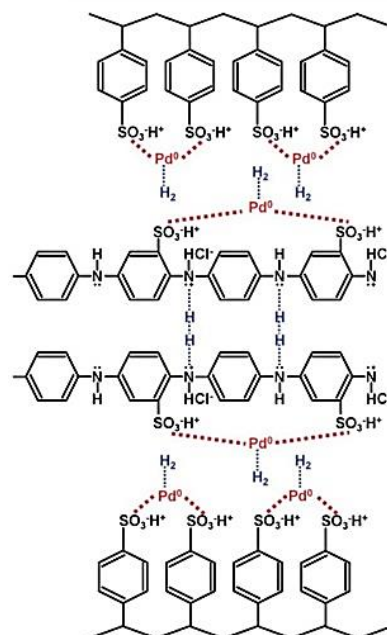
۴-۴- کاربردهای عملکردی نانوساختارهای پلی‌آنیلین

۴-۱- ابرخازن‌ها و ذخیره‌سازی انرژی

پلی‌آنیلین به دلیل ظرفیت خازنی بالا (ناشی از رفتار شبه‌خازنی برگشت‌پذیر)، هزینه پایین و سنتز آسان، یکی از پرکاربردترین مواد



شکل ۹: شماتیک از مکانیسم غیرفعال سازی آهن توسط فولاد پوشش داده شده با پلی آنیلین-فسفات [۵۰]



شکل ۸: مکانیسم بالقوه برهمکنش مولکولی بین کوپلیمر پلی آنیلین دوپه شده با پالادیم در جذب مولکول های گاز هیدروژن [۴۷]

۳-۴- پوشش های ضد خوردگی هوشمند

پلی آنیلین در فرم نمک امراالین، از طریق مکانیسم های حفاظت آندی (غیرفعال سازی سطح فلز) و ایجاد میدان الکتریکی معکوس در فصل مشترک فلز/پوشش، خوردگی را مهار می کند [۴۹]. برخلاف پوشش های مانع شونده مرسوم، PANI قادر است حتی در محل های آسیب دیده پوشش (خراش)، با تشکیل یک لایه اکسید محافظ غیرفعال بر سطح فلز، حفاظت فعال ارائه دهد (شکل ۹). پراکندگی مناسب PANI در ماتریس رزین های اپوکسی یا پلی یورتان و چسبندگی قوی به زیرلایه، از چالش های اصلی در این کاربرد است که با استفاده از دوپانت های آلی با زنجیر بلند (مانند کامفور سولفونیک اسید (CSA) یا دودسیل بنزن سولفونیک اسید ((DBSA)) یا تهیه نانوکامپوزیت های PANI/خاک رس تا حدودی مرتفع شده است [۵۰].

۴-۴- تصفیه آب و تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده های آلی

هتروساختارهای سلسله مراتبی بر پایه PANI، به دلیل توانایی جذب نور مرئی، تسهیل جداسازی حامل های بار و ظرفیت جذب سطحی بالا، عملکرد فوتوکاتالیستی برجسته ای در تخریب آلاینده های آلی (رنگ ها، آنتی بیوتیک ها، آفت کش ها) از خود نشان داده اند. PANI با شکاف انرژی ۲/۳-۲/۸ eV به عنوان حساس کننده نوری عمل کرده و پاسخ نوری نیمه رساناهایی با شکاف انرژی پهن (مانند ZnO و TiO2) را از ناحیه UV به نور مرئی گسترش می دهد. علاوه بر این، سطح دارای بار مثبت PANI پروتونه شده، جذب آلاینده های آنیونی را از طریق برهم کنش الکترواستاتیک تسهیل کرده و سینتیک تخریب را تسریع می کند. سیستم های PANI/MIL-88A(Fe) و PANI/GO توانسته اند بیش از ۹۰٪ تخریب آلاینده ها را تحت نور مرئی و با قابلیت استفاده مجدد در چندین چرخه محقق سازند [۷].

۵-۴- محافظت تداخل الکترومغناطیسی

پلی آنیلین دوپه شده با رسانایی مناسب و وزن کم، جایگزینی امیدوارکننده برای فلزات سنگین در کاربردهای حفاظت از تداخل امواج الکترومغناطیسی (EMI) است. مکانیسم غالب در PANI، جذب امواج الکترومغناطیسی (از طریق تلفات دی الکتریک و اهمی) است که در مقایسه با بازتاب صرف در فلزات، از آلودگی ثانویه الکترومغناطیسی جلوگیری می کند. نانوکامپوزیت های PANI با پرکننده های مغناطیسی (Fe3O4، فریت ها) و نانوساختارهای کربنی (گرافن، CNT)، با ایجاد هم افزایی بین تلفات دی الکتریک،

فعالیت ضدباکتریایی قوی، نویدبخش نسل جدیدی از مواد الکترواکتیو برای پزشکی بازساختی هستند.

با وجود این پیشرفت‌های چشمگیر، چالش‌های متعددی همچنان پیش روی تجاری‌سازی گسترده این مواد قرار دارد.

تخریب تدریجی PANI در چرخه‌های متوالی الکتروشیمیایی یا تحت تابش ممتد نوری، نیازمند توسعه استراتژی‌های پایدارسازی (نظیر پوشش‌دهی محافظ، شبکه‌ای شدن کنترل‌شده) است. همچنین بسیاری از روش‌های آزمایشگاهی کنترل دقیق مورفولوژی، برای تولید انبوه صنعتی با چالش‌های اقتصادی و فنی مواجه هستند. درک عمیق‌تر مکانیسم‌های خودآرایی و نقش الیگومرهای حد واسط، امکان طراحی منطقی‌تر نانو ساختارها با خواص از پیش تعیین شده را فراهم می‌کند. برای پایش دینامیک تغییرات ساختاری و الکتروشیمیایی PANI حین عملکرد، نیاز به تکنیک‌های پیشرفته‌ای نظیر طیف‌سنجی رامان درجا و میکروسکوپ الکترونی مایع وجود دارد.

چشم‌انداز آینده این حوزه، به سوی طراحی هوشمند مواد با الهام از طبیعت (بیومیمتیک)، بهره‌گیری از یادگیری ماشین برای تسریع کشف کامپوزیت‌های بهینه، و توسعه سامانه‌های چندمنظوره جهت‌گیری خواهد کرد. تلفیق پلی‌آنیلین نانو ساختار با چاپ سه‌بعدی و الکترونیک چاپی نیز افق‌های جدیدی برای نسل بعدی دستگاه‌های پوشیدنی و ایمپلنت‌های هوشمند خواهد گشود.

۶- مراجع

- [1] Shirakawa H, Louis EJ, MacDiarmid AG, Chiang CK, Heeger AJ. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH) x. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications. 1977;(16):578-80. <https://doi.org/10.1039/C39770000578>.
- [2] Bhadra S, Khastgir D, Singha NK, Lee JH. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. Progress in Polymer Science. 2009;34(8):783-810. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2009.04.003>.
- [3] Farshi Azhar F, Olad A, Mirmohseni A. Development of novel hybrid nanocomposites based on natural biodegradable polymer-montmorillonite/polyaniline: preparation and characterization. Polymer bulletin. 2014;71(7):1591-610. <https://doi.org/10.1007/s00289-014-1143-0>

مغناطیسی و اهمی، کارایی محافظتی (SE) قابل رقابتی با فلزات (۳۰-۶۰ dB) در کنار چگالی بسیار پایین‌تر ارائه می‌دهند [۵۲].

۴-۶- مواد الکتروکرومیک و پنجره‌های هوشمند

تغییر رنگ برگشت‌پذیر پلی‌آنیلین در پاسخ به اعمال پتانسیل الکتریکی (از زرد کم‌رنگ در حالت لوکوامرالدین به سبز در حالت نمک امرالدین و آبی/بنفش در حالت پرانیگرنیلین)، آن را به ماده‌ای جذاب برای پنجره‌های هوشمند و نمایشگرهای الکتروکرومیک تبدیل کرده است [۵۳]. Huang و همکاران [۵۴] با طراحی ساختاری مبتنی بر میدان الکتریکی داخلی در PANI، پنجره‌های هوشمند الکتروکرومیک دو بانده با قابلیت نمایش چندرنگ و تبدیل چهارحالت را توسعه دادند.

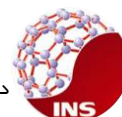
۷-۴- کاربردهای زیست‌پزشکی و مهندسی بافت

زیست‌سازگاری قابل قبول پلی‌آنیلین در کنار رسانایی الکتریکی ذاتی، آن، فرصت‌های بی‌نظیری در مهندسی بافت الکترواکتیو (قلب، عصب، عضله) فراهم آورده است [۴۲]. رسانایی PANI می‌تواند به عنوان محرک فیزیکی برای هدایت رشد، تکثیر و تمایز سلول‌ها (به ویژه سلول‌های بنیادی) عمل کند. با این حال، شکنندگی و فرآیندپذیری دشوار PANI خالص، کاربرد مستقیم آن را محدود می‌کند. رویکرد کامپوزیت‌سازی با پلیمرهای زیست‌سازگار و انعطاف‌پذیر (مانند سلولز، کیتوسان، ژلاتین، پلی‌کاپرولاکتون)، این محدودیت را مرتفع ساخته است [۴۲، ۴۳]. این ویژگی‌ها، کامپوزیت‌های PANI/ پلی‌ساکارید را به کاندیداهایی ایده‌آل برای پانسمان‌های هوشمند زخم، داربست‌های مهندسی بافت و ایمپلنت‌های عصبی تبدیل کرده است.

۵- جمع‌بندی

پلی‌آنیلین نانو ساختار، پس از چهار دهه پژوهش، اکنون در آستانه کاربردهای تجاری گسترده در حوزه‌های ذخیره انرژی، حسگری، پوشش‌های هوشمند و مهندسی بافت قرار دارد. مهندسی مورفولوژی در مقیاس نانو و میکرو، با بهره‌گیری از روش‌های پیشرفته سنتز (پلیمریزاسیون سریع، الکتروشیمیایی، بین سطحی) و استراتژی‌های قالب‌دار یا بدون قالب، امکان غلبه بر محدودیت‌های ذاتی فرآیندپذیری و خواص مکانیکی را فراهم آورده است. نانوکامپوزیت‌های PANI با اکسیدهای فلزی، نانوکربن‌ها و کالکوزن‌ها، با ایجاد خواص هم‌افزاینده، عملکردهای بی‌سابقه‌ای در ابرخازن‌ها، تخریب فوتوکاتالیستی آلاینده‌ها و محافظت EMI ارائه داده‌اند. در حوزه زیست‌پزشکی، کامپوزیت‌های PANI/ پلی‌ساکارید با نمایش زیست‌سازگاری استثنایی با سلول‌های بنیادی انسانی و

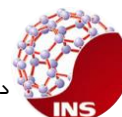
- studies. *ES Materials & Manufacturing*. 2020 Jun 8;8(6):54-9.
<https://doi.org/10.30919/esmm5f732>.
- [12] Kong P, Liu P, Ge Z, Tan H, Pei L, Wang J, Zhu P, Gu X, Zheng Z, Li Z. Conjugated HCl-doped polyaniline for photocatalytic oxidative coupling of amines under visible light. *Catalysis Science & Technology*. 2019;9(3):753-61.
<https://doi.org/10.1039/C8CY02280A>.
- [13] Pud A, Ogurtsov N, Korzhenko A, Shapoval G. Some aspects of preparation methods and properties of polyaniline blends and composites with organic polymers. *Progress in Polymer Science*. 2003;28(12):1701-53.
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2003.08.001>.
- [14] Tran HD, Li D, Kaner RB. One-dimensional conducting polymer nanostructures: bulk synthesis and applications. *Advanced Materials*. 2009;21(14-15):1487-99.
<https://doi.org/10.1002/adma.200802289>.
- [15] Li D, Huang J, Kaner RB. Polyaniline nanofibers: a unique polymer nanostructure for versatile applications. *Accounts of chemical research*. 2009;42(1):135-45.
<https://doi.org/10.1021/ar800080n>.
- [16] Baker CO, Huang X, Nelson W, Kaner RB. Polyaniline nanofibers: broadening applications for conducting polymers. *Chemical Society Reviews*. 2017;46(5):1510-25.
<https://doi.org/10.1039/C6CS00555A>.
- [17] Rahman SU, Farooq S, Kitchamsetti N, Sajid M, Gul S, Farooq F, Rafiq M, Fatima I, Razzaq H. Morphology-controlled polyaniline nanofibers via rapid polymerization for enhanced supercapacitor p. *Nanoenergy Advances*. 2025;5(3):11.
<https://doi.org/10.3390/nanoenergyadv5030011>.
- [18] Kamarudin S, Rani MS, Mohammad M, Mohammed NH, Su'ait MS, Ibrahim MA, Asim N, Razali H. Investigation on size and conductivity of polyaniline nanofiber synthesised by surfactant-free polymerization. *Journal of Materials Research and Technology*. 2021;14:255-61.
<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.06.057>.
- [19] Pan L, Qiu H, Dou C, Li Y, Pu L, Xu J, Shi Y. Conducting polymer nanostructures: template synthesis and applications in energy [4] Ćirić-Marjanović G. Recent advances in polyaniline research: Polymerization mechanisms, structural aspects, properties and applications. *Synthetic Metals*. 2013;177:1-47.
<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2013.06.004>.
- [5] Farshi Azhar F, Olad A, Salehi R. Fabrication and characterization of chitosan-gelatin/nanohydroxyapatite-polyaniline composite with potential application in tissue engineering scaffolds. *Designed Monomers and Polymers*. 2014;17(7):654-67.
<https://doi.org/10.1080/15685551.2014.907621>.
- [6] Olad A, Farshi Azhar F, Shargh M, Jharfi S. Application of response surface methodology for modeling of reactive dye removal from solution using starch-montmorillonite/polyaniline nanocomposite. *Polymer Engineering & Science*. 2014;54(7):1595-607.
<https://doi.org/10.1002/pen.23697>.
- [7] Basit M, Javed S, Gul IH, Ali Z, Akram MA, Shahzad N, Rizwan F, Islam M. Polyaniline-based hierarchical heterostructures for photocatalytic degradation of organic pollutants for water treatment—A critical review. *Results in Engineering*. 2025;28:107967.
<https://doi.org/10.1016/j.hazadv.2025.107967>.
- [8] Yadav A.K., Mohammad N., Chamanehpour E., Mishra Y.K., Khanna P.K. Polyaniline (PANI) nanocomposites with Se, Te and their metal chalcogenides: a review. *RSC Appl. Polym.*, 2024; 2:775-794.
<https://doi.org/10.1039/D4LP00093E>.
- [9] MacDiarmid AG. "Synthetic metals": a novel role for organic polymers (Nobel lecture). *Angewandte Chemie International Edition*. 2001;40(14):2581-90.
[https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20010716\)](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20010716)).
- [10] Stejskal J, Gilbert RG. Polyaniline. Preparation of a conducting polymer (IUPAC technical report). *Pure and applied chemistry*. 2002;74(5):857-67.
<https://doi.org/10.1351/pac200274050857>.
- [11] Ingle RV, Shaikh SF, Bhujbal PK, Pathan HM, Tabhane VA. Polyaniline doped with protonic acids: optical and morphological



- <https://doi.org/10.1021/ja031867a>.
- [28] Stejskal J, Sapurina I, Trchová M. Polyaniline nanostructures and the role of aniline oligomers in their formation. *Progress in Polymer Science*. 2010;35(12):1420-81. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.07.006>.
- [29] Zhou C, Han J, Song G, Guo R. Fabrication of polyaniline with hierarchical structures in alkaline solution. *European polymer journal*. 2008;44(9):2850-8. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2008.01.025>.
- [30] Kaushik P, Bharti R, Sharma R, Verma M, Olsson RT, Pandey A. Progress in synthesis and applications of Polyaniline-Coated Nanocomposites: A comprehensive review. *European Polymer Journal*. 2024;221:113574. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2024.112948>.
- [31] Guo J, Xi S, Sun Y, Dong W, Asiri YM, Alqarni ND, Helal MH, Zhou F, Zhu J. Size effect of nanomagnetite on magnetoresistance of core-shell structured polyaniline nanocomposites. *Advanced Composites and Hybrid Materials*. 2024;7(2):62. <https://doi.org/10.1007/s42114-024-00868-9>.
- [32] Shivhare S. High performance conducting nanocomposites polyaniline (PANI)-CuO with enhanced antimicrobial activity for biomedical applications. *ES Materials & Manufacturing*. 2021;15:46. <https://dx.doi.org/10.30919/esmm5f468>
- [33] Gapusan RB, Balela MD. Visible light-induced photocatalytic and antibacterial activity of TiO₂/polyaniline-kapok fiber nanocomposite. *Polymer Bulletin*. 2022;79(6):3891-910. <https://doi.org/10.1007/s00289-021-03679-w>.
- [34] Oueiny C, Berlioz S, Perrin FX. Carbon nanotube–polyaniline composites. *Progress in Polymer Science*. 2014;39(4):707-48. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.08.009>.
- [35] Ghanbari S, Pourmahdian S. Effect of synthesis parameters on electrical conductivity and morphological characteristics of pristine PANI and polyaniline-MWCNT nanocomposites. *storage. International journal of molecular sciences*. 2010 Jul 2;11(7):2636-57. <https://doi.org/10.3390/ijms11072636>.
- [20] Wang X, Tang S, Zhou C, Liu J, Feng W. Uniform TiO₂–PANI composite capsules and hollow spheres. *Synthetic metals*. 2009;159(17-18):1865-9. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2009.06.013>.
- [21] Wang X, Tang S, Liu J, He Z, An L, Zhang C, Hao J, Feng W. Uniform Fe₃O₄–PANI/PS composite spheres with conductive and magnetic properties and their hollow spheres. *Journal of Nanoparticle Research*. 2009;11(4):923-9. <https://doi.org/10.1007/s11051-008-9486-9>.
- [22] Dona RL, Rathuwadu NP, Koswattage KR. Electrochemical synthesis methods for polyaniline nanocomposites. *European Polymer Journal*. 2025 Nov 1:114374. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2025.114374>
- [23] Xing Y, Wei M, Wang Y, Sun Y, Zhang M, Deng K. Preparation of ordered polyaniline by interfacial polymerization and application in Zn²⁺ hybrid supercapacitor. *Chemical Engineering Journal*. 2025; 521:166437. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.166437>.
- [24] Handore KN, Sharma SB, Chabukswar VV. One-pot ultrasound synthesis of polyaniline–ZnO and its synergistic effect on microbial activity. *RSC advances*. 2025;15(45):37856-64. <https://doi.org/10.1039/D5RA04461H>.
- [25] Kenawy ER, Azaam MM, Eldeep AZ, Ramzy GH, Ali AI, Youssry SM. Electrospinning of polyaniline/poly acrylonitrile/reduced graphene oxide doped with aluminium oxide nanoparticles for supercapacitors application. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*. 2025 Apr;35(4):2643-57. <https://doi.org/10.1007/s10904-024-03402-y>.
- [26] Martin CR. Template synthesis of electronically conductive polymer nanostructures. *Accounts of chemical research*. 1995;28(2):61-8. <https://doi.org/10.1021/ar00050a002>.
- [27] Zhang X, Goux WJ, Manohar SK. Synthesis of polyaniline nanofibers by “nanofiber seeding”. *Journal of the American Chemical Society*. 2004;126(14):4502-3.



- induced pluripotent stem cells. Carbohydrate polymers. 2021;253:117244.
<https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117253>.
- [43] Korábková E, Kašpárková V, Pacherník J, Trchová M, Valášková K, Moučka R, Zelenák Š, Özaltın K, Urbánková L, Srnec A, Víchová Z. The role of cellulose nanoparticles in enhancing human iPSC compatibility with composite conductive PANI/cellulose films. International Journal of Biological Macromolecules. 2025;330:147959.
<https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2025.138600>.
- [44] Jia X, Du Y, Xie F, Li H, Zhang R, Niu X, Zhang M. Polyaniline nanowires anchored on MXene quantum dots/graphene composite fibers with 0D-1D-2D hierarchical structure for high-performance wearable supercapacitors. Journal of Energy Storage. 2025;129:117346.
<https://doi.org/10.1016/j.est.2025.117346>.
- [45] Virji S, Huang J, Kaner RB, Weiller BH. Polyaniline nanofiber gas sensors: examination of response mechanisms. Nano letters. 2004;4(3):491-6.
<https://doi.org/10.1021/nl035122e>.
- [46] Kailasa S, Rani BG, Reddy MS, Harish CM, Rao KV, Rao TV. Enzyme-free glucose sensor based on twisted polyaniline nanobelts decorated with copper oxide nanoparticles. Inorganic Chemistry Communications. 2025;179:114732.
<https://doi.org/10.1016/j.inoche.2025.114732>.
- [47] Askar P, Kanzhigitova D, Tapkharov A, Umbetova K, Duisenbekov S, Adilov S, Nuraje N. Hydrogen sensors based on polyaniline and its hybrid materials: a mini review. Discover Nano. 2025;20(1):68.
<https://doi.org/10.1186/s11671-025-04231-9>.
- [48] Sugunan A, Syamala AA, Radhakrishnan AB, Menampambath MM. Liquid/liquid interface assisted in situ polymerisation of aniline on Ti_3C_2Tx MXene for electrochemical detection of dopamine. Nanoscale Advances. 2025;7(16):4980-93.
<https://doi.org/10.1039/D5NA00374A>.
- [49] DeBerry DW. Modification of the electrochemical and corrosion behavior of stainless steels with an electroactive coating. Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2023;34(20):1541.
<https://doi.org/10.1007/s10854-023-10875-z>.
- [36] Rajarathinam T, Jayaraman S, Subramani D, Aswale S, Lee J, Paik H, Kim CS, Yoon JH, Chang SC. Albumin fouling-free electrochemical sensors based on polyaniline single walled carbon nanotube composites for precise purine metabolomics. Compos Commun. 2025; 56: 102363.
<https://doi.org/10.1016/j.coco.2025.102363>.
- [37] Sun M, Wang X, Long Y, Bian H, Yang W, Dai H. Lignin-induced assembly of polyaniline on graphene via noncovalent interactions for energy storage. Chemical Engineering Journal. 2025;521:166852.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2025.166852>.
- [38] Wang H, Hao Q, Yang X, Lu L, Wang X. Graphene oxide doped polyaniline for supercapacitors. Electrochemistry Communications. 2009;11(6):1158-61.
<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2009.03.036>.
- [39] Luo C, Xiong J, Zeng H, Liao M. Polyaniline-ZnTi-LDH heterostructure with d- π coupling for enhanced photocatalysis of pollutant removal. Journal of Colloid and Interface Science. 2025;684:792-804.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2024.10.089>.
- [40] Bailmare DB, Mangrulkar PA, Vyawahare S, Biswal S, Deshmukh AD. Superior energy storage performance of MOF/PANI nanocomposites: toward sustainable supercapacitors. New Journal of Chemistry. 2026.
<https://doi.org/10.1039/D6NJ00762G>.
- [41] Huang HH, Wu B, Luo CW, Chen CR, Liu FY, Zeng HY. Construction of Ag-decorated CoAl-LDH/polyaniline dual-heterostructure for enhanced photocatalytic redox performance. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2025;726:137754.
<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2025.137754>.
- [42] Jasenská D, Kašpárková V, Radaszkiewicz KA, Capáková Z, Pacherník J, Trchová M, Minařík A, Vajdák J, Bárta T, Stejskal J, Lehocký M. Conducting composite films based on chitosan or sodium hyaluronate. Properties and cytocompatibility with human



- Journal of the Electrochemical society. 1985;132(5):1022-6.
<https://doi.org/10.1149/1.2114008>.
- [50] Sathiyarayanan S, Muthkrishnan S, Venkatachari G. Corrosion protection of steel by polyaniline blended coating. *Electrochimica Acta*. 2006;51(28):6313-9.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.04.015>.
- [51] Chen M, Zhu J, Zhang K, Zhou H, Gao Y, Fan J, Chen R, Wang HL. Carbon nanofiber/polyaniline composite aerogel with excellent electromagnetic interference shielding, low thermal conductivity, and extremely low heat release. *Nano-Micro Letters*. 2025;17(1):80.
<https://doi.org/10.1007/s40820-024-01583-2>.
- [52] Yan J, Liu H, Huang H, Yu X, Wang F, Jia S, Wei S, Ji J, Li L. Porous carbonized peanut shell/polyaniline nanofiber composite for electromagnetic wave absorption and energy storage. *Applied Surface Science*. 2025; 713:164313.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2025.164313>.
- [53] Wu X, Zhou Y, Zhang F, Zhang Y, Liu C, Liu B. One stone, two birds: Polyaniline film with the difunctional characteristic of fast-response multi-color electrochromic and excellent super-capacitive behaviors. *Applied Surface Science*. 2025;707:163642.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2025.163642>.
- [54] Huang L, Cao S, Liu Y, Chen J, Li H, Liang Y, Yang T, Zou B. Built-In electric field-assisted polyaniline for boosting dual-band electrochromic smart windows with multicolor displays and four-mode conversion. *Advanced Functional Materials*. 2025;35(37):2500064.
<https://doi.org/10.1002/adfm.202500064>.