



بیست و ششمین کنفرانس اپتیک  
و فوتونیک ایران و دوازدهمین  
کنفرانس مهندسی و فناوری  
فوتونیک ایران،  
دانشگاه خوارزمی،  
تهران، ایران.  
۱۶-۱۵ بهمن ۱۳۹۸



## بررسی اپتیکی و ساختاری نانوفیبرهای پلی آنیلین و نانوکامپوزیت MWCNT/PANI

مهدی اسکندری، رسول ملک‌فر

دانشگاه تربیت مدرس، دانشکده علوم پایه، بخش فیزیک، گروه اتمی مولکولی،

تهران صندوق پستی ۱۷۵-۱۴۱۱۵

چکیده - به دلیل افزایش نیاز بشر به منابع انرژی پاک، توسعه فناوری‌های ذخیره انرژی بسیار حائز اهمیت است. لذا توانایی ذخیره‌سازی انرژی با کمترین هزینه بسیار حائز اهمیت می‌باشد. سامانه‌های ذخیره‌ساز انرژی پاک شامل خازن‌ها، ابرخازن‌ها باتری‌ها و غیره می‌باشند. هدف از این مقاله بررسی خواص اپتیکی و ساختاری پلی آنیلین و کامپوزیت پلی آنیلین / نانولوله‌های کربنی است که به عنوان مواد مورد استفاده در الکتروود ابرخازن‌ها به حساب می‌آیند. پلی آنیلین در فاز رسانای خود و کامپوزیت پلی آنیلین/نانولوله کربنی به شیوه درجا سنتز شده‌اند و خواص اپتیکی و ساختاری شامل طیف سنجی رامان و پراش سنجی پرتو ایکس مورد بررسی قرار گرفت. بعلاوه ریخت شناسی ساختارها با FESEM مورد بررسی قرار گرفت.

کلید واژه: نانوفیبرهای پلیمری، نانوکامپوزیت، طیف‌های رامان، ابرخازن.

### Optical and structural investigation of PANI nanofibers and MWCNT/PANI nanocomposites

Mehdi Eskandari, Rasoul Malekfar

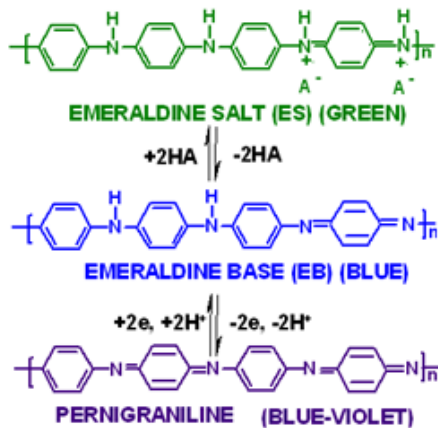
Physics Department, Faculty of Basic Sciences, Tarbiat Modares University, Tehran P.O. Box 14115-175, I.R. Iran

**Abstract-** Due to the increasing need for clean energy sources, energy storage systems are expanding rapidly. So, the ability of storing energy with cost benefit methods is so important. Clean energy storage systems are capacitor, supercapacitor, batteries, etc. In this study, optical and structural properties of poly aniline and MWCNTs/PANI nanocomposites as applied material in supercapacitor electrodes were investigated. PANI in conductive phase and MWCNT/PANI composite were synthesized by in situ method and optical and structural properties including Raman spectra and were investigated. Besides, the morphology of samples was studied by FESEM.

**Keywords:** polymer nanofiber, nanocomposite, Raman spectra, supercapacitor.

مقدمه

درجه سلسیوس رسانده می‌شود. لازم به ذکر است نرخ مولی بین APS و مونومر آنیلین ۱:۱/۵ است. پلیمرازیسیون با مخلوط کردن سریع، دوماحلول سرد شده و حفظ دمای صفر درجه سلسیوس در حال هم زدن به مدت ۸ ساعت ادامه داده می‌شود. محلول حاصل را چندین بار با آب دوباریونیزه و اتانول شستشو داده و در دمای °C ۷۰ به مدت ۷ ساعت در کوره خشک می‌شود تا اتانول به‌طور کامل حذف شود. به‌منظور تهیه نانوفیبرهای پلی‌آنیلین، تمام مراحل بالا بدون نانوذرات انجام می‌شود.



شکل ۱: انواع پلی‌آنیلین براساس میزان اکسیداسیون

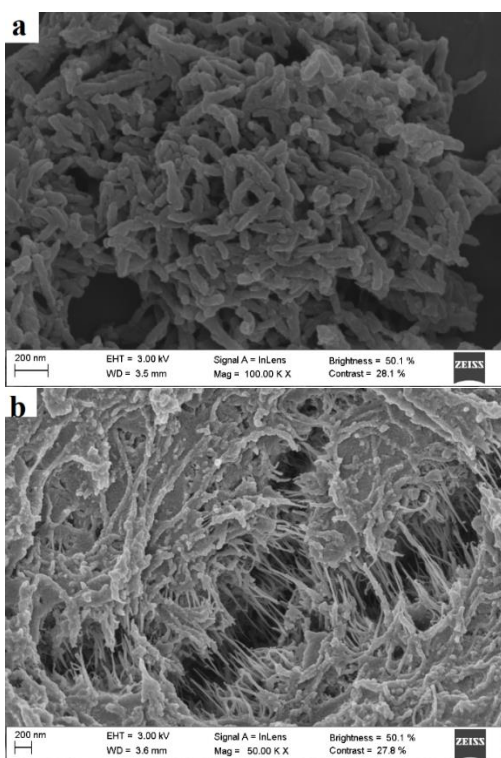
نتیجه‌گیری

به‌منظور بررسی بلورینگی نانوساختارها از پراش سنجی اشعه ایکس (XRD) استفاده شده است. شکل ۲ بیانگر پراش پرتو ایکس زنجیره پلی‌آنیلین می‌باشد که شیب نمودار نشان‌دهنده تکرار زنجیره می‌باشد. در شکل دو پیک کوچکی در زوایای ۲۱ و ۲۹ مشاهده می‌شود که مربوط به صفحات (۰۲۰) و (۰۰۲) پلی‌آنیلین می‌باشد و به جهت رشد مونومرها در موازات و عمود بر ساختار پلی‌آنیلین مرتبط می‌باشد. شکل پیکی در ۳۰° نشان می‌دهد که بیانگر پراش صفحه (۰۰۲) فاز کربنی

آنیلین مونومر پایه برای سنتز پلی‌آنیلین می‌باشد. پارامتر تعیین‌کننده در شکل‌گیری حالت‌های پلی‌آنیلین اکسیداسیون است. اکسیداسیون به معنای جدا شدن الکترون از مولکول است و از آنجاکه نیتروژن بار منفی دارد جدا شدن الکترون منجر به جدا شدن اتم هیدروژن می‌شود و پیوند آمیداین شکل می‌گیرد که واحد حاصل از اکسیداسیون واحد کوینوید نامیده می‌شود. پلی‌آنیلین بنا به درصد اکسیداسیون بین صفر تا صد درصد، حالت‌های مختلفی را شکل می‌دهد. که در کمترین درصد لوکوامرالدین (کاملاً کاهش یافته) و در بیشترین درصد اکسیداسیون پرنیگرآنیلین (کاملاً اکسایشی) نامیده می‌شود [۱]. بین این دو حالت دیگری نیز وجود دارد که امرالدین (نیم اکسایشی ۵۰٪) نامیده می‌شود که به دلیل حالت ویژه‌ای که در سنتز دارد بسیار مهم است. لازم به ذکر است که دو حالت دیگر هم میان این درصدها وجود دارد که پروتوامرالدین (۲۵٪) و نیگرآنیلین (۷۵٪) نامیده می‌شود. اسامی حالت‌های مختلف اکسایشی ناشی از رنگ‌های متفاوت آن‌ها است. امرالدین در حالت آلابیده سبزرنگ بوده و در حالت غیر آلابیده به رنگ آبی درمی‌آید و پرنیگرآنیلین در حالت مایع به‌صورت بنفش پررنگ بوده و در حالت پودری به رنگ سیاه درمی‌آید [۲،۳].

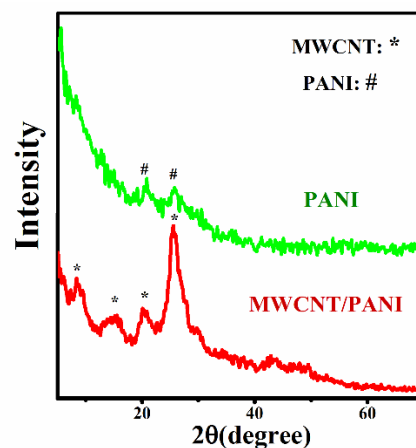
مواد و روش‌ها

به‌منظور سنتز نانوفیبرهای پلی‌آنیلین و نانوکامپوزیت نانولوله‌های کربنی / پلی‌آنیلین MWCNT در 15 ml میلی‌لیتر HCl یک مولار با حمام فراصوت به‌طور کامل پخش می‌شود. سپس، 100 µl آنیلین به محلول حاصل اضافه می‌شود و به‌طور کامل عمل پخش مجدداً انجام می‌شود. APS به‌عنوان اکسیدانت در 15 ml HCl یک مولار پخش می‌شود. دو محلول حاصل را به دمای صفر



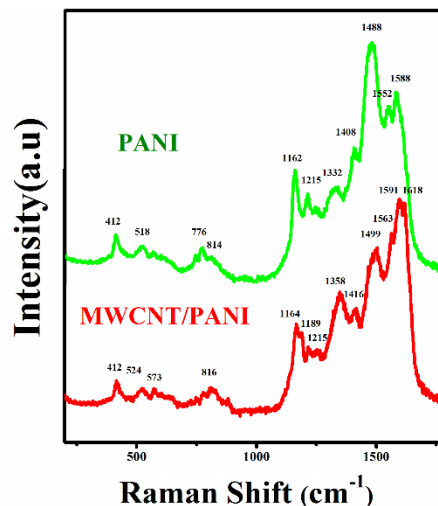
شکل ۴: تصاویر FESEM نانوفیبرهای پلی‌آنیلین و کامپوزیت MWCNT/PANI

(JCPDS card No. ۴۱-۱۴۸۷) می‌باشد [4]. همان‌طور که دیده می‌شود با افزایش میزان نانولوله‌های کربنی پیک مرتبط با فاز کربنی افزایش می‌یابد.



شکل ۲: الگوهای پراش پرتو ایکس نانوفیبرهای پلی‌آنیلین و کامپوزیت پلی‌آنیلین/ نانولوله‌های کربنی

به‌منظور بررسی خواص اپتیکی و وضعیت پیوندها از طیف سنجی رامان در محدوده طول‌موجی ۲۰۰ تا ۱۸۰۰  $\text{cm}^{-1}$  استفاده شده است. شکل ۳ پیک‌های رامان مرتبط با پلی‌آنیلین را نشان می‌دهد. دو پیک  $326 \text{ cm}^{-1}$  و  $638 \text{ cm}^{-1}$  به ترتیب مرتبط با گذار  $\pi-\pi^*$  حلقه‌های بنزوئید و کونوئید می‌باشد. ویژگی‌های پیک پلی‌آنیلین، شامل پیوند ارتعاشی C-N+ ساختار پولارونی در  $1330 \text{ cm}^{-1}$  و پیوند کششی C=N در  $1479 \text{ cm}^{-1}$ ، پیوند کششی N-H در  $1508 \text{ cm}^{-1}$ ، پیوند کششی C-C در  $1590 \text{ cm}^{-1}$  و ارتعاش پولارون‌ها در سازگاری پلیمری در  $1387 \text{ cm}^{-1}$  و  $1643 \text{ cm}^{-1}$  می‌باشد [5-7]. طیف رامان نانوکامپوزیت در شکل نشان داده شده است. دو پیک در  $542 \text{ cm}^{-1}$  و  $596 \text{ cm}^{-1}$  مرتبط با تغییر شکل آمین و حلقه می‌باشد [8]. پیک طیف رامانی مربوط به کامپوزیت MWCNT/PANI در شکل نشان داده شده



شکل ۳: طیف رامان نانوفیبرهای پلی‌آنیلین و کامپوزیت پلی‌آنیلین/ نانولوله‌های کربنی

- [3] K. Wang, H. Wu, Y. Meng, and Z. Wei, "Conducting polymer nanowire arrays for high performance supercapacitors," *Small*, vol. 10, no. 1, pp. 14–31, (2014).
- [4] S. B. Kondawar, *Conducting polymer nanocomposites for supercapacitors*. 2015..
- [5] J. P. Mensing, T. Lomas, and A. Tuantranont, "Ammonia strengthened graphene/CNT-wrapped polyaniline-nanofiber composites loaded with palladium nanoparticles for coin cell supercapacitors," *Electrochim. Acta*, vol. 263, pp. 17–25, (2018).
- [6] A. L. Cabezas, Z. Bin Zhang, L. R. Zheng, and S. L. Zhang, "Morphological development of nanofibrillar composites of polyaniline and carbon nanotubes," *Synth. Met.*, vol. 160, no. 7–8, pp. 664–668, (2010)
- [7] Q. Wang, Q. Yao, J. Chang, and L. Chen, "Enhanced thermoelectric properties of CNT/PANI composite nanofibers by highly orienting the arrangement of polymer chains," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 34, p. 17612, (2012).
- [8] N. Jabeen, Q. Xia, M. Yang, and H. Xia, "Unique Core-Shell Nanorod Arrays with Polyaniline Deposited into Mesoporous NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Support for High-Performance Supercapacitor Electrodes," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 9, pp. 6093–6100, (2016)..
- است و پیک‌های مرتبط با نانولوله کربنی است که در پلی-آنیلین می‌باشد.
- ریخت‌شناسی و ساختار درونی نانوساختارهای متخلخل با استفاده از میکروسکوپ FESEM مورد بررسی قرار گرفته‌اند. در شکل ۴ ساختارهای نانوفیبرهای پلی‌آنیلین و کامپوزیت پلی‌آنیلین/نانولوله‌های کربنی قابل مشاهده می‌باشد. لایه‌هایی از پلی‌آنیلین روی سطح نانولوله‌های کربنی را پوشانده است.
- مرجع‌ها
- [1] M. (University of S. Geoghegan and G. (University of B. Hadziioannou, *Polymer Electronics*, First. Oxford University Press, (2013).
- [2] R. Ramya, R. Sivasubramanian, and M. V. Sangaranarayanan, "Conducting polymers-based electrochemical supercapacitors - Progress and prospects," *Electrochim. Acta*, vol. 101, pp. 109–129, (2013).