

盐酸和磺基水杨酸复合掺杂聚苯胺的热电性能

卢 艳 宋 英* 孙 秋 王福平*
(哈尔滨工业大学化工学院, 哈尔滨 150001)

摘要: 以苯胺为单体, 过硫酸铵为氧化剂, 采用化学氧化聚合法在盐酸和磺基水杨酸混合溶液中制备了导电聚苯胺。通过 XRD、SEM、FTIR 等分析手段, 对所得产物的结构进行研究, 并探讨在相同聚合条件下, 不同的磺基水杨酸和盐酸的物质的量浓度比($c_{\text{SSA}}:c_{\text{HCl}}$)对聚苯胺热电性能的影响。结果显示, 混合酸掺杂聚苯胺的电导率随 $c_{\text{SSA}}:c_{\text{HCl}}$ 的增加而增大, 但 Seebeck 系数的变化趋势却与之相反。当 $c_{\text{SSA}}:c_{\text{HCl}}=0.25:1$ 时, 掺杂态聚苯胺的功率因子在 175 °C 时达到最大值为 $0.46 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$, 分别是相同条件下 HCl 和 SSA 掺杂聚苯胺的 1.7 和 1.9 倍。这表明适当配比的有机酸与无机酸混合掺杂比单一酸掺杂更有利于聚苯胺热电性能的提高。

关键词: 聚苯胺; 磺基水杨酸; 盐酸; 复合掺杂; 热电性能

中图分类号: O482.6 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2013)09-1887-06

DOI: 10.3969/j.issn.1001-4861.2013.00.276

Thermoelectric Properties of Conducting Polyaniline Co-Doped with Hydrochloric Acid and Sulfosalicylic Acid

LU Yan SONG Ying* SUN Qiu WANG Fu-Ping
(School of Chemical Engineering and Technology, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: Polyaniline (PANI) co-doped with hydrochloric acid (HCl) and sulfosalicylic acid (SSA) were synthesized by chemical oxidization polymerization with aniline as monomer and ammonium persulfate as oxidant. The structures of the polyaniline were characterized by XRD, SEM and FTIR. Effects of the molar concentration ratio ($c_{\text{SSA}}:c_{\text{HCl}}$) on the thermoelectric properties of the polyaniline co-doped with HCl and SSA in different proportions were investigated under the same condition. It was found that the electrical conductivity of the polyaniline increased as increasing of $c_{\text{SSA}}:c_{\text{HCl}}$, while the changes in Seebeck coefficient showed an opposite trend. The power factor of $c_{\text{SSA}}:c_{\text{HCl}}=0.25:1$ sample reaches $0.46 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$ at 175 °C, which is 1.7 and 1.9 times than that of SSA doped and HCl doped polyaniline, respectively. This indicates that the co-doping with an appropriate ratio of organic acid and inorganic acid is more effective to improve the thermoelectric properties of polyaniline than single acid.

Key words: polyaniline; sulfosalicylic acid; hydrochloric acid; co-doped; thermoelectric properties

热电材料是一种利用固体内部载流子的运动以实现热能和电能之间直接相互转换的功能材料, 以其为元件的温差发电和制冷系统, 具有体积小、重量轻、无机械运动部件、无噪音、可靠性高、使用寿命长等优点。通常用无量纲优值 $ZT=S^2\sigma T/\kappa$ 衡量热电材

料的性能, 式中 T 为绝对温度, S 为 Seebeck 系数, σ 和 κ 分别为电导率和热导率。理想的热电材料要求具备高的 Seebeck 系数和电导率以及低的热导率。迄今为止, 具有较高 ZT 值($ZT\sim 1$)的热电材料主要是合金类半导体材料, 但这些材料热导率偏高, 而且还

收稿日期: 2012-12-20。收修改稿日期: 2013-05-02。

国家自然科学基金(No.50772026)资助项目。

*通讯联系人。E-mail: songy@hit.edu.cn; fpwang@hit.edu.cn

存在资源有限、成本高、加工困难等缺点,阻碍了其产业化发展^[1]。与合金类热电材料相比,导电聚合物具有较低的热导率和丰富的电子能带结构,同时还具有资源丰富、价格低廉、合成工艺简便、重量轻、柔韧性好等优点,其作为潜在的低成本热电材料有望在温差电制冷器方面得到应用^[2]。

目前,聚苯胺因其高的导电率、良好的热稳定性,以及原料易得、合成工艺简便、成本低等优点,其热电性能备受关注。研究发现,通过不同酸掺杂^[3-4]、拉伸掺杂膜^[5]、制备多层膜^[6-7]及特殊的结构^[8-9]均可大幅度地提高聚苯胺的电导率,其热导率极低且与掺杂酸的种类无关^[10],而且不同酸掺杂也提高了聚苯胺的 Seebeck 系数^[11],从而使聚苯胺的热电性能得到改善。Yakuphanoglu 等通过冷压方式制备的不同有机酸掺杂聚苯胺中,磺基水杨酸(SSA)掺杂聚苯胺的 Seebeck 系数达到 $27.5 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ ^[12]。Li 等采用化学氧化聚合和冷压法制备了盐酸掺杂聚苯胺块体材料,比较了不同浓度的盐酸对其热电性能的影响,发现当盐酸浓度为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,在 423 K 时获得最大 ZT 值为 2.67×10^{-4} ^[13]。

通常采用无机酸或有机酸掺杂聚苯胺以提高其电导率。研究表明,盐酸(HCl)等小分子无机酸因其尺寸小,易于扩散,掺杂效果好,掺杂聚苯胺的电导率较高,但其易发生脱掺杂,稳定性较差。而含有非极性和极性基团的有机功能质子酸掺杂后,产物的环境稳定性及加工性均得到有效地改善;同时有机酸大分子相当于表面活性剂,可使聚苯胺分子的构象更有利于分子链的电荷离域化,从而提高其电导率。鉴于以上优点,利用有机酸和无机酸的协同作用,本研究采用化学氧化聚合法,选择 SSA 和 HCl 对聚苯胺进行共掺杂,探讨了在相同聚合条件下 HCl-SSA 混合酸掺杂体系中,不同比例的 HCl 和 SSA 混合掺杂对聚苯胺热电性能的影响。

1 实验部分

1.1 掺杂聚苯胺的制备

将 1.82 mL 新蒸馏的苯胺分别加入到由 50 mL 浓度为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 和 50 mL 浓度分别为 0.1 、 0.2 、 0.25 、 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 SSA 组成的混合溶液(A)中,再将 4.56 g 过硫酸铵(与苯胺单体物质的量比为 1:1)溶于由 25 mL 浓度为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 和 25 mL 浓度分别为 0.1 、 0.2 、 0.25 、 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 SSA 组成的混合溶液(B)中;然后将 A 和 B 两份溶液迅速混

合,充分搅拌后在室温下(20°C)静置 24 h。所得产物分别用乙醇和去离子水清洗至中性,抽滤,经 60°C 真空干燥 24 h 后,得到墨绿色聚苯胺产物。将相同条件下制得的 HCl 掺杂的聚苯胺和 SSA 掺杂的聚苯胺作为比较。

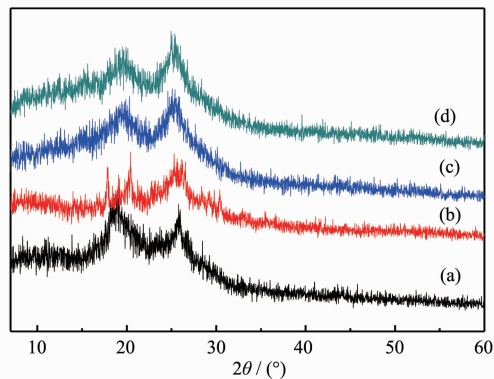
1.2 掺杂聚苯胺的表征

采用日本理学株式会社的 D/max-RB 旋转阳极衍射仪(XRD)对材料进行物相分析及其结晶程度评价,在 40 kV 靶电压和 50 mA 的靶电流下,采用 Cu $K\alpha$ 靶 ($\lambda=0.154\ 06 \text{ nm}$),石墨单色器滤波,步长为 0.02° ,以 $5^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度在 $10^\circ \sim 60^\circ$ 范围内进行扫描。采用德国 Bruker Optics 公司 WERTEX80 型傅立叶变换红外光谱仪(FTIR)测试红外光谱,测试范围为 $500 \sim 4\ 000 \text{ cm}^{-1}$ 。利用扫描电子显微镜(SEM, CamScan MX2600FE, Japan) 观察粉体形貌;在 20 MPa 下将 PANi 粉末压制成 $\Phi 13 \text{ mm}$ 的圆片,并切割成尺寸为 $3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 的试样,在氮气保护下,采用 ZEM-3 型热电性能测试装置(ULVAC, Japan) 在 $50 \sim 175^\circ\text{C}$ 温度范围内进行电导率和 Seebeck 系数的测试。采用德国耐驰公司生产的 LFA457 型激光导热分析仪测试热扩散系数,采用 TA Q200 DSC 差式扫描量热仪测量比热,采用阿基米德排水法测试密度,通过计算热电材料的功率因子 $P=S^2\sigma$ 和 $ZT=S^2\sigma T/\kappa$ 研究材料的热电性能。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

图 1 为不同酸掺杂聚苯胺的 XRD 图。可以看出,本征态和掺杂态的聚苯胺均出现了尖锐的特征衍射峰,这表明聚苯胺试样是部分结晶形态。本征态



(a) undoped PANi, (b) $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl, (c) $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ SSA, (d) $c_{\text{HCl}}:c_{\text{SSA}}=0.25:1$

图 1 不同酸掺杂聚苯胺的 XRD 图

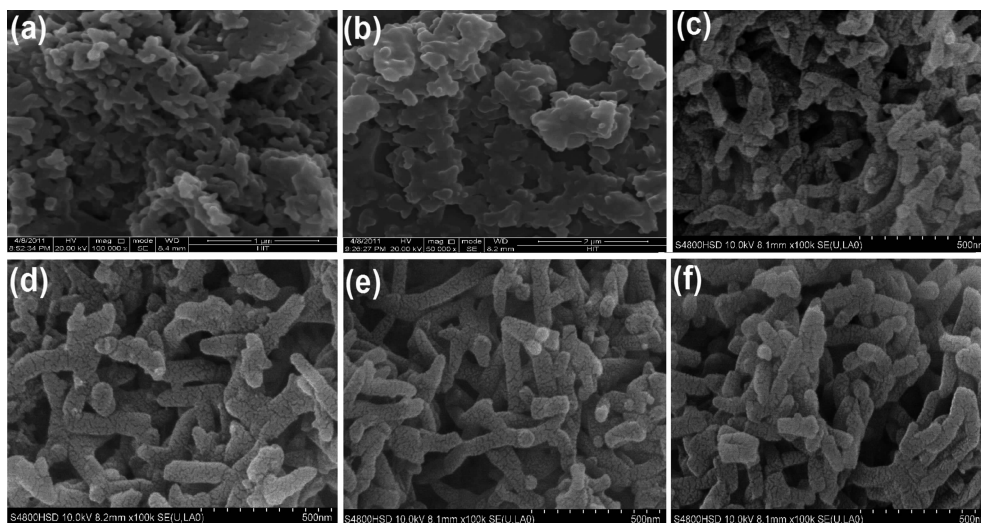
Fig.1 XRD patterns of PANi doped with different acids

的聚苯胺在 $2\theta=18.68^\circ$ 和 $2\theta=25.8^\circ$ 处的两个衍射峰分别归属于聚苯胺主链的周期性垂直和平行结构^[14]。掺杂态聚苯胺的衍射峰均向高角度偏移,其中掺杂 HCl 的衍射峰分别偏移至 $2\theta=20.18^\circ$ 和 $2\theta=25.91^\circ$ 处,而掺杂 SSA 和掺杂 $c_{\text{SSA}}:c_{\text{HCl}}=0.25:1$ 聚苯胺的衍射峰均出现在 $2\theta=19.64^\circ$ 和 $2\theta=25.3^\circ$ 处,掺杂 HCl 时发生偏移的幅度要大些,说明具有短程有序性的聚苯胺分子链的间距减小^[15]。

2.2 显微结构

图 2 为不同酸掺杂聚苯胺的粉体形貌。从图 2 (a~b) 中可以看到,掺杂 HCl 时生成的聚苯胺粉末为无序短棒状,而掺杂 SSA 的聚苯胺则为片状的无序

堆叠。由于有机磺酸阴离子比无机酸阴离子体积大,其作为平衡正负电荷的对阴离子进入聚苯胺分子主链后,会使聚合物的链更为伸展,形成更大的链间距,降低了聚苯胺链间的相互作用。由此可见,相同掺杂条件下,无机酸掺杂易获得短棒状,而有机酸掺杂更易形成片状结构。从图 2(c~f) 可以看出,混合酸掺杂的聚苯胺均为无序纳米短棒状(约 50 nm), $c_{\text{SSA}}:c_{\text{HCl}}=0.1:1$ 和 $c_{\text{SSA}}:c_{\text{HCl}}=0.2:1$ 时获得的纳米棒较短,随着 SSA 比例的逐渐增加,生成纳米棒的形貌变得较为均匀规整,但当 $c_{\text{SSA}}:c_{\text{HCl}}=0.3:1$ 时则出现了团聚。这说明 HCl-SSA 混合酸在适当的配比下更有利于提高分子链的规整性,这也是二者协同作用的结果。



(a) HCl, (b) SSA, (c) $c_{\text{SSA}}:c_{\text{HCl}}=0.1:1$, (d) $c_{\text{SSA}}:c_{\text{HCl}}=0.2:1$, (e) $c_{\text{SSA}}:c_{\text{HCl}}=0.25:1$, (f) $c_{\text{SSA}}:c_{\text{HCl}}=0.3:1$

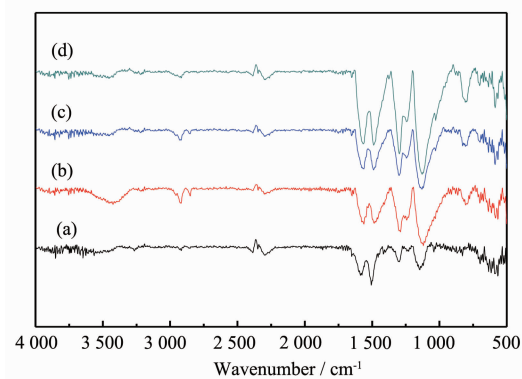
图 2 不同酸掺杂聚苯胺的 SEM 照片

Fig.2 SEM images of PANi doped with different acids

2.3 红外光谱分析

图 3 为本征态聚苯胺和不同酸掺杂聚苯胺的红外光谱图。其主要特征峰及其归属列于表 1。本征态聚苯胺的红外光谱中, 3451 cm^{-1} 处的吸收峰对应于 N-H 伸缩振动, 1575 和 1505 cm^{-1} 处吸收峰分别为醌式结构 $\text{N}=\text{Q}=\text{N}$ 和苯式结构 $\text{N}-\text{B}-\text{N}$ 的特征振动吸收峰, 1298 cm^{-1} 处的峰为芳香胺 $\text{Ar}-\text{NH}_2$ 吸收所致, 826 和 1443 cm^{-1} 处的吸收峰分别由苯环的面外和面内弯曲振动吸收所致^[16]。而在掺杂态聚苯胺中,大多数特征吸收峰出现了不同程度的红移。这是由于掺杂态聚苯胺分子链中电荷的离域化作用的增加而形成的共轭结构,使基团振动频率下降的缘故。而其中改变最为显著的是醌环上的 C-H 面内弯曲振动的吸收峰,本征态聚苯胺中该特征振动模式为 1443 cm^{-1} ,而掺杂态聚苯胺向低波数方向移动

了大约 20 cm^{-1} ,并且吸收峰加宽加强,HCl 掺杂的聚苯胺中该峰的移动幅度最大。在本征态聚苯胺中,



(a) undoped PANi, (b) HCl, (c) SSA, (d) $c_{\text{SSA}}:c_{\text{HCl}}=0.25:1$

图 3 不同酸掺杂的聚苯胺的红外光谱图

Fig.3 FTIR spectra of PANi doped with different acids

表 1 不同酸掺杂的聚苯胺红外光谱特征吸收峰 (cm^{-1})

Table.1 Absorption bands in FTIR spectra of PANi doped with different acids

Sample	$\nu_{\text{N-H}}$	$\nu_{\text{N=Q=N}}$	$\nu_{\text{N-B-N}}$	$\nu_{\text{N-C}}$	$\delta_{\text{C-H(N=Q=N)}}$	$\delta_{\text{C-H}}$
PANi	3451	1576	1505	1298	1143	826
PANi-HCl	3406	1550	1486	1285	1124	800
PANi-SSA	3469	1570	1486	1298	1130	807
PANi-SSA-HCl	3475	1566	1492	1298	1247	800

Note: ν : Stretching vibration; δ : Bending vibration; B: Benzene type vibration; Q: Quinone type vibration

醌式结构 N=Q=N 的骨架振动在 1576 cm^{-1} 处, 掺杂 HCl、SSA 和 SSA-HCl 后, 该振动向低波数方向均有不同程度的偏移, 而 1505 和 1298 cm^{-1} 处对应于苯式结构的特征吸收峰的变化则相对较小, 这表明掺杂的主要部位确实是发生在醌式氮原子上, 而不是在苯式氮原子上^[17]。另外, 所有试样峰型一致, 但一些特征吸收峰的强度有明显的变化。当混合酸 $c_{\text{SSA}}:c_{\text{HCl}}=0.25:1$ 时, 特征吸收峰的强度均明显增强, 这说明共轭链上的离域程度最强。而且由于 SSA 阴离子不仅提供反应所需的酸度, 同时以掺杂剂的形式协同 HCl 进入 PANi 骨架, 使 PANi 以伸展链构象存在, 降低分子间的相互作用力, 有利于电荷的离域化, 从而使其具有较高的电导率。

2.4 热电性能

图 4 (a) 为 HCl、SSA 以及不同比例的 SSA-HCl

混合酸($c_{\text{SSA}}:c_{\text{HCl}}=0.1:1$ 、 $0.2:1$ 、 $0.25:1$ 、 $0.3:1$)掺杂聚苯胺的电导率随温度变化的曲线。所有试样的电导率均随温度的增加而降低, 表明传导呈类金属的行为($d\sigma/dT<0$)。极化子作为主要的载流子沿着分子链内传输或者在分子间跳跃, 分子链上电荷的离域化程度在较高温区时降低, 从而使电导率随温度的增加而降低。掺杂 SSA 的 PANi 的电导率略高于掺杂 HCl 的 PANi。这是由于有机磺酸对阴离子比无机酸对阴离子体积大, 其作为平衡正负电荷的对阴离子进入聚苯胺分子主链后, 会使聚合物的链分子更为伸展, 可显著提高聚苯胺链的取向程度, 使载流子在分子链内的迁移变得更加容易; 同时形成较大的链间距, 也降低了聚苯胺链间的相互作用, 使聚苯胺分子内及分子间的构象更有利于分子链上电荷的离域化, 从而有利于电导率的提高。

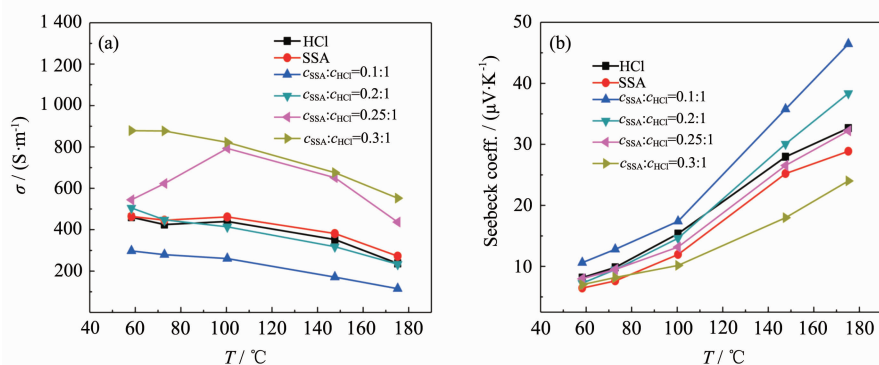


图 4 HCl、SSA 及不同比例的 SSA-HCl 混合酸掺杂对聚苯胺的(a)电导率(b)Seebeck 系数随温度变化曲线

Fig.4 Temperature dependence of (a) electrical conductivity and (b) Seebeck coefficient of PANi doped with HCl, SSA and SSA-HCl in different proportions

HCl 和 SSA 混合后掺杂聚苯胺的电导率随着物质的量浓度比 $c_{\text{SSA}}:c_{\text{HCl}}$ 的增加而增大, 这表明 SSA 对阴离子所占比重越大, 聚苯胺的电导率越高。但当 $c_{\text{SSA}}:c_{\text{HCl}}=0.1:1$ 和 $0.2:1$ 时掺杂聚苯胺的电导率低于 HCl 掺杂的聚苯胺, 这是由于引入的 SSA 对阴离子, 增加了分子链苯环之间相对运动的空间位阻, 不利

于良好的共轭结构的形成, 导致电导率下降^[18], 因此其电导率低于 HCl 及 SSA 掺杂聚苯胺的电导率。而当 $c_{\text{SSA}}:c_{\text{HCl}}=0.25:1$ 时, 聚苯胺的电导率在高温区($100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上) 急剧增高, 此时 SSA-HCl 混合酸比 HCl 及 SSA 掺杂聚苯胺的电导率要大, 但当 SSA 含量继续增加($c_{\text{SSA}}:c_{\text{HCl}}=0.3:1$) 时, 电导率增加的不显著。说明此

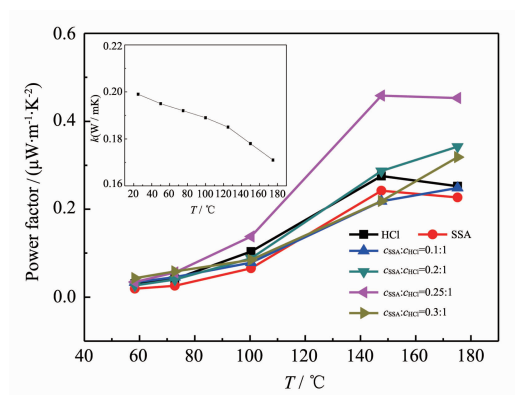
时掺杂基本达到饱和状态,电荷离域化达到最大,吸附在 PANi 分子链骨架上的对阴离子数目最多。而 HCl 和 SSA 适当的配比可使聚苯胺分子链更为伸展,降低了聚苯胺分子间的相互作用力,有利于分子链的电荷离域化,更易形成共轭结构,从而具有较高的电导率^[19]。

图 4 (b) 为 HCl、SSA 以及不同比例的 SSA-HCl 混合酸($c_{\text{SSA}}:c_{\text{HCl}}=0.1:1, 0.2:1, 0.25:1, 0.3:1$)掺杂的聚苯胺 Seebeck 系数随温度变化的曲线。所有试样的 Seebeck 系数均为正值,并随温度的升高而增加,说明是 P 型传导。当 $c_{\text{SSA}}:c_{\text{HCl}}=0.1:1$ 时掺杂聚苯胺的 Seebeck 系数达到最大值为 $48 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$, 比掺杂 HCl 和 SSA 时分别提高了 31% 和 42%。通常由于带隙能级和费米能级之间呈相反的关系,使电导率和 Seebeck 系数不能同时增加,因此掺杂聚苯胺的 Seebeck 系数与电导率的变化趋势相反,并随 $M_{\text{SSA}}:M_{\text{HCl}}$ 的增加而下降。然而当 $c_{\text{SSA}}:c_{\text{HCl}}=0.25:1$ 时掺杂聚苯胺的电导率和 Seebeck 系数同时增加,都高于掺杂 SSA 时的聚苯胺。通常用 Mott 公式解释 Seebeck 系数的性质,如式(1)所示:

$$S = \frac{c_e}{n} + \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e} \left[\frac{\partial \ln \mu(\varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right]_{\varepsilon=\varepsilon_F} \quad (1)$$

其中 n 、 $\mu(\varepsilon)$ 、 c_e 和 k_B 分别是载流子浓度、载流子迁移率、比热和波兹曼常数。由式(1)可知 Seebeck 系数主要受载流子浓度和载流子迁移率的影响。与掺杂 SSA 的聚苯胺相比,掺杂 $c_{\text{SSA}}:c_{\text{HCl}}=0.25:1$ 聚苯胺的 Seebeck 系数很大程度上取决于载流子迁移率,由于 HCl 和 SSA 适当的配比可使聚苯胺分子链更为伸展,载流子在分子链内的迁移变得更加容易,提高了载流子的迁移率。因此,掺杂物质的量浓度比为 $c_{\text{SSA}}:c_{\text{HCl}}=0.25:1$ 的聚苯胺其 Seebeck 系数要高于掺杂 SSA 的聚苯胺。

图 5 是根据电导率和 Seebeck 系数计算的 HCl、SSA 以及不同比例的 SSA-HCl 混合酸($c_{\text{SSA}}:c_{\text{HCl}}=0.1:1, 0.2:1, 0.25:1, 0.3:1$)掺杂的聚苯胺功率因子 $P=S^2\sigma$ 随温度的变化曲线。其中,SSA-HCl 混合掺杂聚苯胺的功率因子随温度的增加而增加,而 HCl 和 SSA 掺杂聚苯胺的功率因子随温度的升高呈现先增大后降低的趋势。这表明在较高的温度时混合酸掺杂比单一酸掺杂更稳定。当 $c_{\text{SSA}}:c_{\text{HCl}}=0.25:1$ 时,聚苯胺的功率因子达到最大值为 $0.46 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$, 分别是相同条件下 HCl 和 SSA 掺杂聚苯胺的 1.7 和 1.9 倍。图 5 中插图为掺杂 HCl 的聚苯胺的热导率随温



Inset: temperature dependence of thermal conductivity of PANi doped with HCl

图 5 HCl、SSA 及不同比例的 SSA-HCl 混合酸掺杂聚苯胺的功率因子随温度变化曲线

Fig.5 Temperature dependence of power factor of PANi doped with HCl, SSA and SSA-HCl in different proportions

度变化曲线,其热导率随温度的增加呈下降的趋势,即在 25~175 °C 的范围内从 $0.2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 降至 $0.17 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。根据 Wiedemann-Franz 法则,材料的热导率是由电子热导率 k_e 和声子热导率 k_p 组成。其中 $k_p=(1/3)cvl$ 与声子速率 v , 平均自由程 l 和比热容 c 有关。声子作为主要的热载流子将决定聚苯胺的热导率,由于较高温度时的比热容基本不变^[20],而热载流子的碰撞几率显著增加,从而导致平均自由程降低,因此,热导率随温度的增加而降低。已有研究表明,聚苯胺薄膜的热导率极低且与掺杂酸的种类无关^[10],同样不同酸掺杂对 PANi 块体材料热导率的影响也不明显且变化规律相同^[21]。这是由于聚合物具有短程有序,长程无序的结构特点,这种无序结构对声子的散射能力非常强,因此,聚苯胺具有低的热导率且受掺杂及分子链结构变化的影响非常小。基于以上原因,我们以掺杂 HCl 聚苯胺的热导率为基准,计算了所有试样的 ZT 值。当 $c_{\text{SSA}}:c_{\text{HCl}}=0.25:1$ 时聚苯胺的 ZT 值在 175 °C 时达到最大为 1.2×10^{-3} 。结果表明,适当配比的有机酸与无机酸混合掺杂比单一酸掺杂更有利于聚苯胺的热电性能的提高。

3 结 论

采用氧化聚合法制备了磺基水杨酸和盐酸混合掺杂的导电聚苯胺。SSA-HCl 混合酸掺杂聚苯胺的电导率随 $c_{\text{SSA}}:c_{\text{HCl}}$ 的增加而增加,但 Seebeck 系数的变化趋势却与之相反。在 175 °C 时,当 $c_{\text{SSA}}:c_{\text{HCl}}=0.25:1$ 时,掺杂态聚苯胺的功率因子达到最大值为 0.46

$\mu\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-2}$, 分别是相同条件下 HCl 和 SSA 掺杂聚苯胺的 1.7 和 1.9 倍。这表明适当配比的有机酸与无机酸混合掺杂比单一酸掺杂更有利于聚苯胺的热电性能的提高。

参考文献:

- [1] Du Y, Shen S Z, Cai K F, et al. *Prog. Polym. Sci.*, **2012**, **37**: 820-841
- [2] Dubey N, Leclerc M. *J. Polym. Sci. Pol. Phys.*, **2011**, **49**: 467-475
- [3] LIU Jun(刘军), ZHANG Lian-Meng(张联盟), HE Li(何莉), et al. *J. Wuhan Univ. Technol.* (Wuhan Ligongdaxue Xuebao), **2003**, **18**: 53-55
- [4] Yoon C O, Kim J H, Sung H K, et al. *Synth. Metal*, **1996**, **81**: 75-80
- [5] Yan H, Ohta T, Toshima N. *Macromol. Mater. Eng.*, **2001**, **286**: 139-142
- [6] Yan H, Toshima N. *Chem. Lett.*, **1999**, **28**: 1217-1218
- [7] Toshima N. *Macromol. Symp.*, **2002**, **186**: 81-86
- [8] Sun Y N, Wei Z M, Xu W, et al. *Synth. Metal*, **2010**, **160**: 2371-2376
- [9] Yao Q, Chen L, Xu X, et al. *Chem. Lett.*, **2005**, **34**: 522-523
- [10] Yan H, Sada N, Toshima N. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **2002**, **69**: 881-887
- [11] Yoon C, Reghu M, Moses D, et al. *Synth. Metal*, **1995**, **69**: 273-274
- [12] Yakuphanoglu F, Senkal B F, Sarac A. *J. Electron. Mater.*, **2008**, **37**: 930-934
- [13] Li J, Tang X, Li H, et al. *Synth. Metal*, **2010**, **160**: 1153-1158
- [14] Joo J, Long S M, Pouget J P, et al. *Phys. Rev. B*, **1998**, **57**: 9567-9580
- [15] WANG Feng-Chun(王凤春), LÜ Ying(吕莹), XU Min(徐敏) et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (Wuji Huaxue Xuebao), **2009**, **25**(3): 465-468
- [16] Kang E T, Neoh K G, Tan K L. *Prog. Polym. Sci.*, **1998**, **23**: 277-324
- [17] ZHU Dao-Ben(朱道本), WANG Fo-Song(王佛松). *Organic Solids* (有机固体). Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, **1999**.
- [18] HUANG Hui(黄惠), XU Jin-Quan(许金泉), LIU Xiao-Li(刘小丽) et al. *Chemistry* (Huaxue Tongbao), **2009**, **8**: 744-748
- [19] HUANG Hui(黄惠), GUO Zhong-Cheng(郭忠诚). *Preparation and Application of Conductive Polyaniline* (导电聚苯胺的制备及应用). Beijing: Science Press, **2010**.
- [20] Jin J Z, Wang Q, Haque M A. *Org. Electron.*, **2010**, **11**: 29-35
- [21] LI Jun-Jie(李珺杰), TANG Xin-Feng(唐新峰). *J. Mater. Sci. & Eng.* (Cailiao Kexue Yu Gongcheng Xuebao), **2010**, **28**: 263-266