

导电高分子聚苯胺研究进展*

曹 丰,李东旭,管自生

(南京工业大学材料科学与工程学院,南京 210009)

摘要 综述了导电高分子聚苯胺的研究进展,介绍了聚苯胺结构与性能的关系及其光、电特性产生的机理,详细介绍了聚苯胺的掺杂改性和聚苯胺薄膜制备方面的研究进展,简要介绍了聚苯胺在传感器件等方面的应用研究,指出了聚苯胺研究中存在的问题,并对聚苯胺研究的前景进行了展望。

关键词 聚苯胺 结构 掺杂 薄膜 应用

中图分类号: TQ324.8

Progress in Study on Conducting Polymer Polyaniline

CAO Feng, LI Dongxu, GUAN Zisheng

(College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009)

Abstract In this paper the progress in study on conducting polymer polyaniline (PANI) is reviewed. The structure and properties of PANI and the mechanism of its electrical and optical behaviors are presented. The doping of PANI and the preparation of PANI film are introduced in detail. And the application of PANI as sensor is also summarized in this paper. The difficult and the future of the PANI's research are shown in this paper.

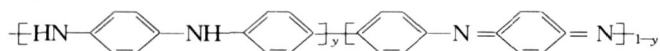
Key words polyaniline, structure, doping, film, application

0 前言

导电高分子是指经化学或电化学掺杂后可以由绝缘体向导体或半导体转变的含 π 电子共轭结构的有机高分子的统称。从碘掺杂的聚乙炔(PA)被发现至今,陆续被发现的导电高分子有聚苯胺(PANI)、聚吡咯(PPY)、聚噻吩(PT)、聚二乙炔(PDA)、聚苯乙炔(PPA)等。由于具有不同于一般高分子材料的电性能和光性能,以及不同于金属和无机材料的机械和加工性能,导电高分子正逐渐成为材料研究的一个新热点。在众多导电高分子中,聚苯胺由于原料易得、合成简便、耐高温及抗氧化性能良好等优点而受到广泛的关注,是目前公认的最具有应用潜力的导电高分子材料之一。除突出的电学性能外,聚苯胺还具有特殊的光学性能:较大的三阶非线性光学系数,独特的掺杂机制,优异的物理化学性能,良好的光、热稳定性,使得聚苯胺在光学材料研究领域也正逐渐受到重视^[1~4]。

1 聚苯胺的结构与性质

聚苯胺由还原单元 $\left[\text{HN} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \quad \text{---} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \text{NH} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \quad \text{---} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \right]_y$ 和氧化单元 $\left[\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \quad \text{---} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \text{N} = \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \quad \text{---} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array} \text{N} \right]_x$ 构成,其结构单元可表示为:



其中 y 表示氧化-还原程度。氧化度不同的聚苯胺表现出不同的组分、结构、颜色及电导特性,如从完全还原态(Leuco-em-

eraldiline, LB $y=1$)向完全氧化态(Pernigraniline, PB $y=0$)转化的过程中,随氧化度的提高聚苯胺依次表现为黄色、绿色、深蓝、深紫色和黑色。不同氧化态中,完全还原态(LB)和完全氧化态(PB)都是绝缘体,只有氧化单元数和还原单元数相等的中间氧化态(Emeraldiline, EB $y=0.5$)经质子酸掺杂后才可以成为导体。聚苯胺的电活性源于分子链中的 π 电子共轭结构:随分子链中 π 电子体系的扩大,成键态和 π^* 反键态分别形成价带和导带,这种非定域的 π 电子共轭结构经掺杂可形成P型和N型导电态。不同于其他导电高分子在氧化剂作用下产生阳离子空位的掺杂机制,聚苯胺的掺杂过程中电子数目不发生改变,而是由掺杂的质子酸分解产生 H^+ 和对阴离子(如 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 等)进入主链,与胺和亚胺基团中N原子结合形成极子和双极子离域到整个分子链的 π 键中,从而使聚苯胺呈现较高的导电性^[5~7]。这种独特的掺杂机制使得聚苯胺的掺杂和脱掺杂完全可逆,掺杂度受pH值和电位等因素的影响,并表现为外观颜色的相应变化,聚苯胺也因此具有电化学活性和电致变色特性^[8,9]。

除化学掺杂外,光激发和电子器件注入也能改变聚苯胺中载流子的浓度,这种情况下,由于电子和声子的相互作用,聚苯胺会表现出一些特别的光电性能,如实验中观察到的光诱导吸收、光诱导漂白和光致发光等,表明其具有很强的非线性光学效应。聚苯胺的三阶非线性光学效应主要来自载流子自定域而形成的激子传输,并且主要依赖于掺杂度、聚合条件以及主链的构相和取向、共轭长度、取代基种类等,不同的氧化态和掺杂度的聚苯胺具有不同的三阶非线性光学系数^[10,11]。

*国家自然科学基金资助项目(20573055)

曹丰:男,1982年生,硕士研究生,从事结构仿生材料研究 李东旭:教授 Tel:025-83587256 E-mail:dongzuli@njut.edu.cn

2 聚苯胺的性能改善

2.1 聚苯胺的掺杂

聚苯胺的电导率掺杂前后相差近 10 个数量级,而许多特殊的光学性质也受掺杂度影响,因此掺杂一直是聚苯胺研究中的重点。能够提供较高 H^+ 浓度的浓盐酸、浓硫酸等无机强酸是过去研究中常用的掺杂剂,而随着对聚苯胺研究的深入,樟脑磺酸(CSA)和十二烷基苯磺酸(DBSA)等有机酸由于在提高电导率和改善掺杂聚苯胺溶解性等方面表现出的良好潜力,正在逐渐取代无机强酸。Majidi 等^[12]在对樟脑磺酸掺杂的聚苯胺研究中,通过圆振二色性光谱的观察,证明聚苯胺在有机酸掺杂时具有对映选择性,随樟脑磺酸中不同位置阴离子的参与,会优先产生单螺旋的聚合物链。Namazi^[13]在实验中制备了樟脑磺酸掺杂的聚苯胺/聚氯乙烯混合物,利用循环伏安法测定了该混合物的渗透阈值,并利用光学显微镜和傅立叶变换红外光谱分别表征了该混合物的形貌和结构。随着电化学表面等离子共振仪(ESPR)和电化学石英微天平(EQCM)等技术的应用,聚苯胺掺杂研究正逐步从定性走向定量,Baba^[14]和 Damos^[15]分别在实验中利用 ESPR 和 EQCM 技术研究掺杂聚苯胺纳米薄膜的光学特性,获得了聚苯胺薄膜电致变色特性的相关数据,证明了掺杂聚苯胺纳米薄膜的光学行为严格遵循 Sauerbray 方程,并在薄膜中质子电导占优势时表现显著。

除质子酸掺杂外,对纳米金属颗粒和高价金属盐等无机材料在聚苯胺中的掺杂研究也正受到广泛关注。Pethkar 等^[16]通过电化学聚合的方法制备了 CdS 纳米颗粒掺杂的聚苯胺复合薄膜,并利用吸收光谱、光致发光谱、XRD 和 TEM 等手段对 CdS 颗粒在聚苯胺薄膜中的分散情况进行了表征和研究。马锡英等^[17]利用层层自组织的方法制备了 CdS 纳米晶掺杂的磺化聚苯胺复合薄膜,研究了 CdS 纳米晶量子效应对聚苯胺薄膜光学特性的影响。Kulesza^[18]和 Azevedo^[19]分别制备了高铁酸镍盐和高铁酸银盐掺杂的聚苯胺复合薄膜,并考察了所制备薄膜的光学性能,通过紫外-可见-红外光谱和循环伏安法测试表明,经掺杂的聚苯胺复合薄膜具有良好的光活性。在电磁波吸收材料方面,碳纳米管掺杂的聚苯胺为光学透明吸波材料的研制提供了可行的途径。纪建超等^[20,21]在实验中研究了碳纳米管掺杂的聚苯胺的光电性能,通过对材料的光学、电学、电磁参数以及电磁屏蔽性能的测试表明,碳纳米管的掺入可以有效地提高聚苯胺材料的电性能,但对光性能有着相反的影响。Ferrer-Anglada 等^[22]也研究了单壁碳纳米管掺杂的聚苯胺薄膜的光学性能和导电性能,并尝试通过优化反应条件制备了光学透明的聚苯胺薄膜。

2.2 聚苯胺薄膜的制备

聚苯胺粉末只能溶于甲基吡咯烷酮(NMP)、二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基亚砷(DMSO)、氯仿等特殊的有机溶剂中,掺杂后的聚苯胺更是不溶不熔,严重制约了聚苯胺的应用,因此,众多学者都致力于改善聚苯胺可操作性,而直接制备聚苯胺薄膜可以有效地避免这一问题。中科院化学所的万梅香等^[23]尝试在反应体系中插入基片原位浸渍聚合制备聚苯胺薄膜,并系统研究了基片、反应温度、氧化剂和掺杂剂等因素对薄膜光、电性能的影响,以及薄膜的生长机理和结构组成,所制备的透明聚苯胺薄膜的室温电导率和 450 ~ 650 nm 波长范围透光率分别达到

5 S/cm 和 80%。电化学聚合^[24,25]和气相沉积^[26,27]是目前研究较为广泛的另两种聚苯胺薄膜制备方法。通过在电化学聚合中选择不同的电解质和在不同的基底材料上进行气相沉积,可以制备出不同结构和性能的聚苯胺薄膜,所制备的聚苯胺薄膜在光学吸收、气敏传感、磁性存储等领域有着良好的应用前景。除上述方法外,许多新方法也正被应用于聚苯胺薄膜的制备,Parterno 等^[28]利用低压冷等离子体技术制备了聚苯胺薄膜,这种技术可以在反应前后较好地保持各组分的结构。而 Guan Fei^[29]利用纳米/微米复模成型技术在硅基片上制备了具有微结构阵列的聚苯胺薄膜。Vulpe^[30]则在研究中提出在热离心场中通过旋涂的方法制备聚苯胺薄膜,并利用该方法制备了聚丙烯腈/聚苯胺的纳米复合薄膜,聚苯胺纳米颗粒在聚丙烯腈基底上排列成微米线,这种类似的衍射光栅结构对频率在 1 kHz ~ 0.2 GHz 的电磁波表现出很强的衰减作用。

除了直接制备聚苯胺薄膜,通过与其他高分子材料复合成膜也是改善聚苯胺可操作性的有效途径之一。Gangopadhyay 等^[31]研究了聚苯胺/聚乙烯醇(PVA)复合薄膜的制备,通过在聚乙烯醇中合成和分散聚苯胺可以方便地制得聚乙烯醇/聚苯胺的复合薄膜。制得的复合薄膜很好地结合了聚乙烯醇和聚苯胺各自的优点,表现出良好的机械性能、可操作性、导电性以及微波防护性能。Leyva 等^[32]研究了聚苯胺与苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)三段共聚物的复合膜。该复合膜既具有较高的导电性同时也保持了良好的成膜性。Al-Attar 等^[33]研究了樟脑磺酸掺杂的聚苯胺/聚甲基丙烯酸甲酯复合膜的光学特性。该复合膜的光学透射吸收系数随樟脑磺酸掺杂量的变化而线性变化,在聚合物发光二极管(LED)中具有良好的应用前景。Rincon^[34]则制备了聚苯胺/富勒烯的复合 Langmuir-Blodgett 膜(LB 膜),并研究了其电学和光学特性。

3 聚苯胺的应用

聚苯胺在不同氧化态和掺杂度间转变的同时,其颜色、电导率、透光率等性质也随之发生变化,这一特性展现了聚苯胺应用于传感器件方面的广阔前景,也为该领域众多的研究奠定了基础。Lindfors 等^[35]研究了纳米聚苯胺颗粒用于 pH 的测量,纳米颗粒的使用消除聚苯胺在 pH 测量中通常存在的滞后现象,能够在减少聚苯胺用量的同时缩短反应平衡所需的时间,当 pH 为 7 ~ 8 时聚苯胺纳米颗粒的测量精度可达到 0.2,当 pH 为 8 ~ 10.5 时精度可达到 0.1。Nicho 等^[36]在研究中将聚苯胺/聚甲基丙烯酸甲酯的复合涂层材料用于低浓度氨气的探测,根据复合材料的不同电导率可探测氨气的极限浓度在 $(10 \sim 4000) \times 10^{-6}$ 范围内。而当氮气充入后,复合涂层的电导率和透光率可以迅速恢复到初始状态,从而实现循环使用。在此基础上,他们还这一过程的动力学进行了研究^[37]。Laranjeira 等^[38]则研究了聚苯胺的变色特性用于辐射的探测,并通过对接受不同剂量辐射的聚苯胺薄膜的紫外-可见吸收光谱测定,确定了辐射剂量与吸收光谱之间的函数关系。除了用于传感器件的研究外,聚苯胺在其他许多领域的应用也得到广泛的研究,Bormashenko 等^[39]研究了将聚苯胺薄膜用于红外光学器件表面涂层。Massari^[40]制备了二维的聚苯胺结构阵列,用于响应化学反应和电化学反应的衍射光栅。Eduardo^[41]利用聚苯胺和聚乙烯醇制备了用于光学记录的复合涂层材料。Roussel^[42]研

究了利用聚苯胺良好的电光转换效率,将聚苯胺薄膜用于聚合物分散液晶显示器件中的驱动电极。

4 结束语

作为最具有应用潜力的导电高分子之一,聚苯胺从被发现之初就受到了广泛的关注,经过20多年的研究,在其掺杂机理、合成方法和性能改善等方面已经取得了丰富的成果,在实际应用领域也已经开展了众多有益的尝试,并取得了一定进展。但是,聚苯胺的应用潜力至今仍未完全发挥开来,大部分研究成果还仅仅停留在实验室阶段,以聚苯胺材料为基础的产品更是鲜有报道。归根到底,聚苯胺难以加工的特性仍是造成这一状况的主要原因。通过制备聚苯胺薄膜和聚苯胺复合材料的方法虽然从理论上提出了一条可行的途径,但要根本解决这一问题,并使聚苯胺走向实际应用,仍需要更多的努力和探索。一方面,随着对聚苯胺性能机理研究的深入,从分子结构水平进行的改性,将成为从根本上提高聚苯胺可加工性能的方法之一,而目前对聚苯胺的改性研究也正为可溶性聚苯胺的合成积累着宝贵的经验;另一方面,随着各种新加工技术的不断引入,对于传统材料加工局限的突破,将成为间接解决聚苯胺应用困难的另一种方法,现在广泛研究的聚苯胺薄膜制备正为这一研究方向奠定基础。我们相信,随着对聚苯胺研究的不断进步,这种独特的导电高分子材料必将全面展现出其独特的魅力,成为功能材料研究的一颗新星。

参考文献

- Somani P R. Synthesis and characterization of polyaniline dispersions. *Mater Chem Phys*, 2002, 77(1): 81
- 李宁,郑建邦,曹猛,等. 共轭聚合物聚苯胺三阶非线性的研究进展. *半导体光学*, 2001, 22(4): 233
- 金绪刚,黄承亚,龚克成. 聚苯胺光学吸收及应用. *半导体光学*, 1997, 18(3): 203
- 黄美荣,李新贵,王健. 液晶聚苯胺及其衍生物. *同济大学学报*, 2003, 31(7): 848
- 金绪刚,龚克成. 共轭聚合物应用研究新进展. *材料导报*, 1995, 9(6): 55
- 陆珉,吴益华,姜海夏. 导电聚苯胺(Pan)的特性及应用. *功能材料*, 1998, 29(4): 353
- Chiang Jing-chin, Macdiarmid A G. 'Polyaniline': protonic acid doping of the emeraldine form to the metallic regime. *Synthetic Metals*, 1986, 13(3): 193
- 黄美荣,李新贵,曾剑峰. 聚苯胺复合材料的特异性能及应用前景. *玻璃钢/复合材料*, 2004, (1): 8
- 关春秀,张爱清,陈栋华. 导电高分子在光电材料领域的研究进展. *中南民族大学学报(自然科学版)*, 2003, 22(1): 15
- 万梅香. 导电高聚物的三阶非线性光学效应. *物理*, 1992, 21(5): 267
- 赵雄燕,周其庠,何元康,等. 共轭型聚合物三阶非线性光学材料的研究进展. *高分子通报*, 1998, (2): 17
- Majidi M R, Kane-Maguire L A P, Wallace G G. Chemical generation of optically active polyaniline via the doping of emeraldine base with (+)- or (-)-camphorsulfonic acid. *Polymer*, 1995, 36(18): 3597
- Namazi H, Kabiri R, Entezami A. Determination of extremely low percolation threshold electroactivity of the blend polyvinyl chloride/polyaniline doped with camphorsulfonic acid by cyclic voltammetry method. *Eur Polym J*, 2002, 38(4): 771
- Baba A, Tian Shengjun, Stefani F, et al. electropolymerization and doping/dedoping properties of polyaniline thin films as studied by electrochemical-surface plasmon spectroscopy and by the quartz crystal microbalance. *J Electroanalytical Chem*, 2004, 562(1): 95
- Damos F S, Luz R C S, Tanaka A A, et al. Investigations of nanometric films of doped polyaniline by using electrochemical surface plasmon resonance and electrochemical quartz crystal microbalance. *J Electroanalytical Chem*, 2006, 589(1): 70
- Pethkar S, Patil R C, Kher J A, et al. Deposition and characterization of CdS nanoparticle/polyaniline composite films. *Thin Solid Films*, 1999, 349(1-2): 105
- Ma Xiyang, Shi Weilin. Investigation of quantum size effect of laser induced CdS quantum dots in sulfonic group polyaniline(SPAn) film. *Microelectronic Eng*, 2003, 66(1-4): 153
- Kulesza P J, Miecznikowski K, Chojak M, et al. Electrochromic features of hybrid films composed of polyaniline and metal hexacyanoferrate. *Electrochimica Acta*, 2001, 46(28): 4371
- Azevedo W M, Mattos I L, Navarro M. Silver hexacyanoferrate/conducting polymer composite. *J Mater Sci: Mater in Electronics*, 2006, 17(5): 367
- 沈广霞,庄燕燕,林昌健. 碳纳米管-聚合物复合材料的研究进展. *化学进展*, 2004, 16(1): 21
- 纪建超,颜悦,沈玫,等. 纳米碳管掺杂聚苯胺的光电性能. *塑料工业*, 2005, 33E: 192
- Ferrer-Anglada N, Kaempgen M, Skakalova V, et al. Synthesis and characterization of carbon nanotube-conducting polymer thin films. *Diamond and Related Materials*, 2004, 13(2): 256
- 李永明,万梅香. 浸渍聚合法制制备透明导电聚苯胺薄膜的研究. *高分子学报*, 1998, (2): 177
- Sharma M, Kaushik D, Singh R R, et al. study of electropolymerized polyaniline films using cyclic voltammetry, atomic force microscopy and optical spectroscopy. *J Mater Sci: Mater in Electronic*, 2006, 17(7): 537
- Reemts J, Parisi J, Schlettwein D. Electrochemical growth of gas-sensitive polyaniline thin films across an insulating gap. *Thin Solid Films*, 2004, 466(1-2): 320
- Misra S C K, Pant R P, Pandey J L, et al. preparation and characterization of magnetic polymeric thin films. *J Magn Mater*, 2002, 252(1): 20
- Nekrasov A A, Ivanov V F, Gribkova O L, et al. Spectroelectrochemical study of vacuum deposited polyaniline films subjected to postdeposition treatment by HNO₃. *Electrochimica Acta*, 1999, 44(13): 2317
- Paterno L G, Manolache S, Denes F. Synthesis of polyaniline-type thin layer structures under low-pressure RF-plasma conditions. *Synthetic Metals*, 2002, 130(1): 85

(下转第55页)

- 21 徐修容,唐琴梅,汪润英. 高效液相色谱手性固定相的研究. 化学学报,1983,41(3):262
- 22 马娟娟,王新龙,杨春杰. 分子印迹聚合物材料在手性分离和药物检测中的应用. 化工时刊,2004,18(1):5
- 23 张丽芬. 分子印迹技术及其在痕量分析的应用. 曲靖师范学院学报,2005,24(3):14
- 24 Takahiko M, Tomo O, Kazumi S, et al. Improved method of molecular imprinting of cyclodextrin on silica-gel surface for the preparation of stable stationary HPLC phase. J Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry,2006,56:39
- 25 许志刚. 分子印迹技术及其在色谱分离中的应用研究. 琼州大学学报,2006,13(2):15
- 26 王也,富同义. 毛细管电色谱在分离手性化合物中的应用. 中国药业,2006,15(8):64
- 27 Liu Haiyan, Kyung Ho Row, Yang Gengliang. Monolithic molecularly imprinted columns for chromatographic separation. Chromatographia,2005,61:429
- 28 Lin M, Uchiyama K. Enantioseparation of D,L-phenylalanine by molecular imprinted polymer particle-filled capillary electrochromatography[J]. J Liquid Chromatogr Rev Techn, 1997,20(10):1489
- 29 李晓桃,蒋光光,史月华,等. L-卡尼丁分子压印聚合物作为手性分离电色谱固定相的研究. 分析化学研究报告,2002,30(4):388
- 30 戎非,李萍,冯小刚,等. 分子印迹薄层色谱手性固定相的制备及其色谱性能. 色谱,2006,24(3):305
- 31 曾昭睿,谢传辉,王园朝,等. 溶胶-凝胶法制备丙二酰胺型二氧大环多胺用作开管柱电色谱固定相的研究. 高等学校化学学报,2001,22(7):1108
- 32 孙代红,李良超,韩慧敏,等. 溶胶-凝胶法制备开链冠醚毛细管气相色谱柱. 化学通报,2002,(3):182
- 33 严丽娟,张庆合,张维冰,等. 牛血清蛋白手性毛细管整体柱的制备及对映体的分离. 高等化学学报,2005,26(5):835
- 34 王东新. 环糊精聚硅氧烷共聚物溶胶-凝胶气相色谱毛细管柱分离特性研究. 分析化学,2005,33(8):1095
- 35 江晶,张勇,刘虎威,等. 溶胶-凝胶环糊精衍生物 CEC 开管柱分离 TA TB 炸药副产品. 北京理工大学学报,2005,25(4):372
- 36 李良,戴荣继,孟薇薇,等. 溶胶-凝胶法制备全丙基-CD 气相色谱柱的涂渍机理初探. 北京理工大学学报,2005,25(10):936
- 37 丁国生,唐安娜. 去甲万古霉素键合毛细管电色谱硅胶整体柱的制备与应用. 色谱,2006,24(4):402
- 38 张银萍,王东新. 溶胶凝胶法制备耐高温丙三醇毛细管气相色谱柱. 南京师范大学学报,2006,6(2):50
- 39 Chen Zilin, Katsumi Uchiyama, Toshiyuki Hobo. Chemically modified chiral monolithic silica column prepared by a sol-gel process for enantiomeric separation by micro high-performance liquid chromatography. J Chromatography A, 2002,942:83

(责任编辑 张敏)

(上接第 50 页)

- 29 Guan Fei, Chen Miao, Yang Wu, et al. Electrochemical polymerization films of patterned polyaniline on Si(100) surface with microcontact printing. Colloids and Surface A, 2005,257-258:117
- 30 Vulpe S, Nastase F, Nastase C, et al. PAN-PANI nanocomposites obtained in thermocentrifugal fields. Thin Solid Films, 2006,495(1-2):113
- 31 Gangopdhay R, De A, Ghosh G. polyaniline-poly(vinyl alcohol) conducting composite: material with easy processability and novel application potential. Synthetic Metals, 2001,123(1):21
- 32 Leyva M E, Barra G M O, Sorares B G. Conductive polyaniline-SBS blends prepared in solution. Synthetic Metals, 2001,123(3):443
- 33 Al-Attar H A, Telfah A D. Optical constants of polyaniline/poly(methylmethacrylate) blend. Optics Communications, 2004,229(1-6):263
- 34 Rincon M E, et al. Electrical and optical properties of fullerene Langmuir-Blodgett films deposited on polyaniline substrates. J Phys Chem B, 2003,107(17):4111
- 35 Lindfors T, Harju L, Ivaska A. Optical pH measurements with water dispersion of polyaniline nanoparticles and their redox sensitivity. Analytical Chem, 2006,78(8):3019
- 36 Nicho M E, Trejo M, Garcia-Valenzuela A, et al. Polyaniline composite coatings interrogated by a nulling optical-transmittance bridge for sensing low concentrations of ammonia gas. Sensors and Actuators B, 2001,76(1-3):18
- 37 Hu H, Trejo M, Nicho M E, et al. Adsorption kinetics of optochemical NH₃ gas sensing with semiconductor polyaniline films. Sensors and Actuators B, 2002,82(1):14
- 38 Laranjeira J M G, Khoury H J, Azevedo W M, et al. Polyaniline nanofilms as a sensing device for ionizing radiation. Physica E, 2003,17(1):666
- 39 Bormashenko E, Pogreb R, Sutovski S. Infrared optics applications thin polyaniline emeraldine base films. Synthetic Metals, 2004,140(1):49
- 40 Massari A M, Stevenson K J, Hupp J T. Development and application of patterned conducting polymer thin films as chemoresponsive and electrochemically responsive optical diffraction gratings. J Electroanalytical Chem, 2001,500(1-2):185
- 41 Falcao E H L, Azevedo W M. Polyaniline-poly(vinyl alcohol) composite as an optical recording material. Synthetic Metals, 2002,128(2):149
- 42 Roussel F, King Y C R, Buisine J M. Conducting polymers as driving electrodes for polymer-dispersed liquid-crystals display devices: on the electro-optical efficiency. Eur Phys J E, 2003,11(3):293

(责任编辑 林芳)