

DOI: 10.20098/j.cnki.1001-5132.2025.0405

纳米颗粒 PMMA 复合聚苯胺氨气传感器的研究

刘 勇, 王钰恒, 简家文*

(宁波大学 信息科学与工程学院, 浙江 宁波 315211)

摘要: 聚苯胺 (PANI) 因其较好的室温氨气 (NH_3) 敏感能力而备受关注, 有机绝缘物纳米颗粒的加入可以调节其导电特性, 优化其对 NH_3 的敏感性。鉴于聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 和聚偏氟乙烯 (PVDF) 拥有相近的低导热系数, 通过低温原位聚合技术, 将 PANI 不包覆或者聚合包覆于纳米颗粒 PMMA 和 PVDF 的表面, 制备出基于纯 PANI、PANI/PMMA 和 PANI/PVDF 3 种敏感材料的 NH_3 传感器, 并对比研究其性能差异, 揭示 PMMA 和 PVDF 改善纯 PANI 性能的可行性。测试结果显示: PANI/PMMA 的 NH_3 响应性能和高温响应性能综合表现最佳, 由于纳米颗粒 PMMA 改善了敏感材料层的表面形貌, 进而提升了传感器的响应性能, PANI/PMMA 对 $12.5 \times 10^{-4}\%$ NH_3 表现出 23.7% 的响应值, 比纯 PANI 提高 13%, 是 PANI/PVDF 的 1.1 倍。PANI/PMMA 的响应时间和恢复时间分别为 207 s 和 995 s, 其检测限低达 $327 \times 10^{-7}\%$, 同时有着卓越的高温稳定性, 在 50 $^{\circ}\text{C}$ 下的响应值稳定在 17.6%, 在 100 $^{\circ}\text{C}$ 下响应波动性小且恢复性能好。

关键词: 氨气传感器; 聚苯胺; 纳米颗粒; 聚甲基丙烯酸甲酯

中图分类号: TP212.2

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2026) 01-0008-09

Research on nanoparticle PMMA composite polyaniline ammonia gas sensor

LIU Yong, WANG Yuheng, JIAN Jiawen*

(Faculty of Electrical Engineering and Computer Science, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: Polyaniline (PANI) has garnered significant attention due to its excellent sensitivity to ammonia (NH_3) at room temperature. By incorporating organic insulating nanoparticles, its conductivity can be modulated, enhancing its sensitivity to NH_3 . Given the fact that polymethyl methacrylate (PMMA) and polyvinylidene fluoride (PVDF) have similar low thermal conductivities, through low-temperature in-situ polymerization technology, PANI is either not coated or polymerically coated on the surfaces of nanoparticle PMMA and PVDF. Consequently, NH_3 sensors based on three sensitive materials, namely pure PANI, PANI/PMMA and PANI/PVDF, are fabricated, with their performance differences being compared and studied to reveal the feasibility of PMMA and PVDF in improving the performance of pure PANI. The test results show that, the comprehensive performance of NH_3 response and high-temperature response of PANI/PMMA is the best. Due to the improvement of the surface morphology of the sensitive material layer brought by nanoparticle PMMA, the response performance of the sensor is enhanced. PANI/PMMA shows a response value of 23.7% to $12.5 \times 10^{-4}\%$ NH_3 , which is 13% higher than that of pure PANI. It is 1.1 times that of PANI/PVDF. The response time and recovery time of PANI/PMMA are 207 s and 995 s respectively. Its detection limit is as low as $327 \times 10^{-7}\%$. Meanwhile, it has excellent high-temperature stability. The response value is stable at 17.6% at 50 $^{\circ}\text{C}$, and the response fluctuation is small and the recovery performance is high at 100 $^{\circ}\text{C}$.

Keywords: ammonia sensor; polyaniline; nanoparticles; polymethyl methacrylate

收稿日期: 2025-04-09

宁波大学学报(理工版)网址: <http://journal.lg.nbu.edu.cn/>

基金项目: 国家自然科学基金 (61971251); 浙江省基础公益研究计划 (LGG22F010017); 宁波市重点研发计划 (2022Z093, 2022Z092)

第一作者: 刘 勇, 硕士研究生, 主要研究方向为聚苯胺复合物氨敏性能优化。E-mail: lhs1837988346@gmail.com

*通信作者: 简家文, 教授, 主要研究方向为气体传感器及仪器仪表。E-mail: jianjiawen@nbu.edu.cn

氨气 (NH_3) 在农业、纺织、工业制冷和生物燃料生产等多个领域被广泛使用, 特别是用于氮肥生产以提高农作物产量。然而, 高浓度的氨气对人体健康存在严重危害, 可能导致呼吸系统和皮肤的腐蚀性损伤^[1-3]。此外, 氨气也是人体代谢呼出气体之一, 可用于临床医学中多种疾病的非破坏性诊断。因此, 开发高选择性、高稳定性、低成本且便于携带, 可检测 10^{-9} 级体积分数的氨气传感器对于保障人类健康具有重要意义^[4-6]。聚苯胺 (PANI) 因其卓越的室温 NH_3 传感能力而备受关注, 是一种电学性能可调的有机聚合物半导体材料, 具有合成简单、成本低、导电性高的特点^[7-9]。然而, 单一的 PANI 材料用在 NH_3 检测中往往存在灵敏度低、恢复性能差和长期稳定性不足等问题。

通过 PANI 与不同性质材料之间的复合作用带来反应界面结构的变化, 可以有效提高 PANI 的灵敏度^[10-12]。为了增强 NH_3 传感性能, 将 PANI 与其他功能材料 (如贵金属、金属氧化物、过渡金属碳化物和碳纳米材料等) 相结合的工作已经得到了深入的研究。已报道的 PANI 复合材料增强策略主要包括异质结、贵金属催化和表面形貌修饰。其中, 表面形貌对气体传感性能有重要影响, 因为具有高比表面积传感材料可以带来丰富的活性位点, 促进气体分子的吸收。Duan 等^[13]开发了一种采用原位聚合法制备的聚苯胺/高岭土纳米管 (PANI/HNTs) 复合材料 NH_3 传感器。形貌表征结果表明, PANI 覆盖 HNTs 形成多孔的三维结构, PANI/HNTs 较 PANI 比表面积提高了 1.63 倍, 由于其独特的中空结构和较大的比表面积, 其对 NH_3 的传感性能有显著增强。

在纳米颗粒与 PANI 复合材料领域中, 尽管碳纳米材料和金属类纳米颗粒的应用已受到广泛关注, 但有机绝缘物纳米颗粒的相关研究却鲜有报道。聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 和聚偏氟乙烯 (PVDF) 作为有机绝缘物具有优异性能而被广泛应用于注塑工业领域^[14-16]。PMMA 具有较高的机械强度, 其玻璃化转变温度 (高分子材料从玻璃态向橡胶态转变的温度) 约为 $105\text{ }^\circ\text{C}$, 熔点约为 $160\text{ }^\circ\text{C}$, 其导热系数较低, 约为 $0.15\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$, 显示出良好的热绝缘性。PVDF 则以出色的化学稳定性著称, 其玻璃化转变温度约为 $150\text{ }^\circ\text{C}$, 熔点约为 170

$^\circ\text{C}$, 导热系数约为 $0.33\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。本文将这两种性质相似的有机绝缘物纳米颗粒材料引入 PANI 复合体系, 与纯 PANI 进行性能对比, 以深入探究其在纳米颗粒复合材料中的形貌改性和温度性能改善效果^[17-19]。为此, 本文制备了 PANI 和 PMMA 以及 PANI 和 PVDF 的纳米复合材料, 利用有机半导体材料 (如 PANI) 与有机绝缘体材料 (如 PMMA 或 PVDF) 的结合, 改善有机半导体材料的电学性能, 提高复合材料的抗高温性能以及对氨气的敏感性能。

1 实验

1.1 传感器制备

传感器材料的合成与器件的制备如图 1 所示。采用原位聚合法制备了纯 PANI、复合 PANI/PMMA 和复合 PANI/PVDF 传感器样件。首先, 将 1.5 mmol 苯胺溶于 1 mol/L 的 50 mL 盐酸溶液中, 搅拌 1 h 。分别称取纳米颗粒 PMMA 和 PVDF 粉末 (200 nm) 各 1.5 mmol , 加入溶液中后超声 1 h 。然后将 1.5 mmol 氧化剂过硫酸铵 (APS) 溶解于 10 mL 盐酸中, 超声处理 10 min 。将制备好的 APS 溶液均匀地加入纯苯胺溶液、带有 PMMA 的苯胺溶液与带有 PVDF 的苯胺溶液中, 不断搅拌从而引发聚合反应^[20-22]。然后将反应混合物在 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 环境中冷藏, 以减缓聚合速度, 使 PANI 均匀附着在 PMMA 和 PVDF 纳米颗粒上。经过 24 h 的反应, 溶液的颜色明显转变为鳄梨绿色, 显示 PANI 的原位聚合反应完成^[5]。

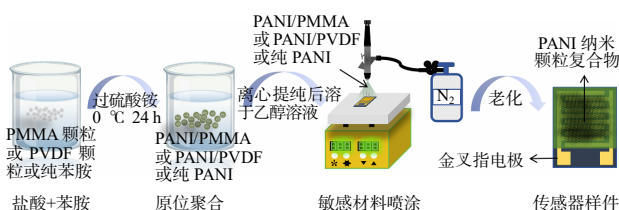


图1 传感器材料的合成与器件的制备

随后通过离心 (8000 r/min , 10 min) 分离, 将固体产物从溶液中分离。然后将收集的固体产物进行冷冻干燥 ($-50\text{ }^\circ\text{C}$, 10 Pa , 48 h), 最终获得纯 PANI、复合 PANI/PMMA 和复合 PANI/PVDF 敏感材料。称取 3 种敏感材料各 5 mg , 溶解于 10 mL 无水乙醇溶液中。溶液经超声处理 30 min 后, 均匀喷涂在金叉指电极表面, 喷涂期间叉指电极固定

于 70 ℃ 加热台上, 喷涂笔嘴口距离加热台 15 cm, 叉指电极的电极宽度为 250 μm, 电极间距为 350 μm。随后在 80 ℃ 下老化 2 h, 获得基于纯 PANI、PANI/PMMA 和 PANI/PVDF 3 种敏感材料的传感器样件。

1.2 传感器表征测试

采用 400~4 000 cm⁻¹ 范围的红外光谱 (Nicolet iS 10, 美国赛默飞世尔科技) 分析纯 PANI、纳米颗粒 PMMA、纳米颗粒 PVDF、复合 PANI/PMMA 和复合 PANI/PVDF 材料的光谱特性; 采用扫描电镜 (Hitachi S-4800, 日本日立) 对纯 PANI、复合 PANI/PMMA 和复合 PANI/PVDF 材料进行微观形貌观察。

1.3 传感器气敏测试装置及测试流程

自制的动态气敏测试装置集自动气体配比、传感器试验箱、温度控制、数据记录等功能于一体, 如图 2 所示。

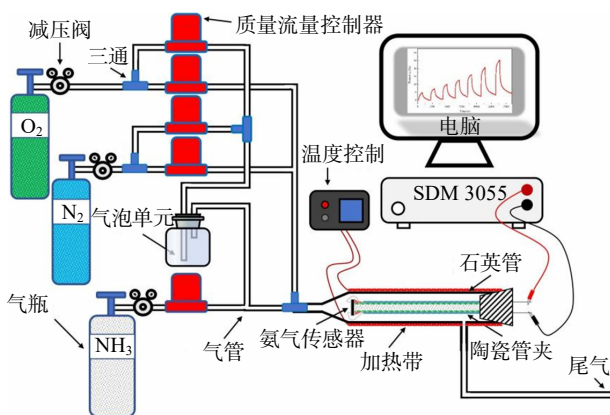


图2 动态气体和温湿度响应测试装置

通过质量流量控制器 (Horiba S600, 日本堀场科学) 调节高纯 N₂ (纯度 ≥ 99.999%, 杭州新世纪) 和高纯 O₂ (纯度 ≥ 99.999%, 杭州新世纪) 流速比来稀释 NH₃ (50 × 10⁻⁴% NH₃ + 余 N₂, 杭州新世纪), 从而获得 10⁻⁶x (x=0.25, 0.50, 1.0, 2.5, 5.0, 7.5, 10.0, 12.5) NH₃+21% O₂+余 N₂ 的测试气体。总气流速度设定为 200 cm³/min。通过石英管外的加热带及专门的温控单元给传感器提供 3 个测试温度 (25、50、100 ℃)。此外, 采用气泡法控制气泡单元, 实现 20%~95% 相对湿度范围环境的调节。传感器输出的电阻信号由数字万用表 (SDM3055, 深圳鼎洋科技) 记录^[23]。

将 3 种传感器放置在石英管测试腔中, 固定于

由加热塞密封的陶瓷管夹前端, 并将传感器的电极引线通过密封塞引出到万用表。在 25 ℃ 条件下, 向石英管通入 10⁻⁶x (x=0.25, 0.50, 1.0, 2.5, 5.0, 7.5, 10.0, 12.5) NH₃+21% O₂+余 N₂ 的被测气体, 测量传感器的响应值 (r)。

$$r = (r_g - r_a) / r_a \times 100\% \quad (1)$$

式中: r_g 为传感器在不同体积分数目标测试气体中的电阻; r_a 为传感器在背景气 (21% O₂+余 N₂) 中的电阻。

通过对传感器的测试体积分数与响应值变化关系进行线性拟合, 获得传感器的线性拟合方程和线性度的拟合优度 (R^2)。

$$R^2 = 1 - \sum (y_i - \hat{y}_i)^2 / \sum (y_i - \bar{y})^2 \quad (2)$$

式中: y_i 为测量值; $\hat{y}_i$ 为线性回归方程得到的预测值; $\bar{y}$ 为测量值的平均值。

通过线性拟合方程中的斜率可以得到灵敏度 (S), 其单位为 %/10⁻⁶。

通过如下公式, 可以得到电阻型气体传感器最低检测下限 (LOD):

$$D = \frac{3\sigma_0}{R_a \times |S|} \quad (3)$$

式中: D 为传感器最低检测下限; σ_0 为传感器在背景气中的电阻波动标准偏差; 系数 3 表示 99.7% 的置信度, 单位为 10⁻⁴%。

让被测气氛在背景气体 (21% O₂+余 N₂) 和 12.5 × 10⁻⁴% NH₃+21% O₂+余 N₂ 之间变化, 测量传感器的响应-恢复时间和响应重复性; 维持传感器处于 12.5 × 10⁻⁴% NH₃+21% O₂+余 N₂ 气氛中 16 d, 测量其响应的稳定性; 在 25、50 和 100 ℃ 的环境温度下测试基于纯 PANI、PANI/PVDF 和 PANI/PMMA 3 种敏感材料的传感器对体积分数 12.5 × 10⁻⁴% NH₃ 响应的重复性, 评价这 3 种传感器受温度的影响; 在 25 ℃ 以及 6 种不同湿度环境 (20%、35%、50%、65%、80%、90%) 条件下测试 PANI/PMMA 对体积分数 12.5 × 10⁻⁴% NH₃ 的响应值, 评价该传感器受湿度的影响。同样在 25 ℃ 条件下, 进行 PANI/PMMA 对各 100 × 10⁻⁴% 干扰气体 (SO₂、H₂S、CO₂、CO、H₂) + 21% O₂+余 N₂ 的选择性测试; 在 25 ℃ 条件下测试 PANI/PMMA 对 10⁻⁶x (x=25, 50, 100, 200, 400) NH₃+21% O₂+余 N₂ 的气体响应值。

2 测试结果与分析

2.1 传感器的表征结果分析

图 3 所示为 PANI、PMMA、PVDF、PANI/PMMA 和 PANI/PVDF 的红外光谱图, 光谱图显示 PANI 具有 4 个明显的特征峰^[5]。在 1598 和 1494 cm^{-1} 处的特征峰分别来源于醌环与苯环中 C=N 和 C=C 的伸缩振动, 1112 cm^{-1} 处的特征峰来源于苯环上的 C-H 振动, 这些分析结果表明 PANI 的存在^[6]。PMMA 有 2 个明显的特征峰^[17], 在 3434、2839 cm^{-1} 处的特征峰分别来源于 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2$ 的伸缩振动, 证明 PMMA 的存在。PVDF 有 4 个明显的特征峰, 在 2982、1398、1178 和 875 cm^{-1} 处, 分别对应于 C-H 伸缩振动、C-F 弯曲振动、C-F 伸缩振动和 C=C 的弯曲振动^[21], 证明 PVDF 的存在。PANI/PMMA 有 5 个明显的特征峰, 分别来自 PMMA 的 3431、2839 cm^{-1} 以及 PANI 的 1598、1494 和 1112 cm^{-1} , 证明了 PANI/PMMA 复合材料的存在。PANI/PVDF 有 4 个明显的特征峰, 分别来自 PVDF 的 2934 cm^{-1} 以及 PANI 的 1598、1494 和 1112 cm^{-1} , 证明了 PANI/PVDF 复合材料的存在。

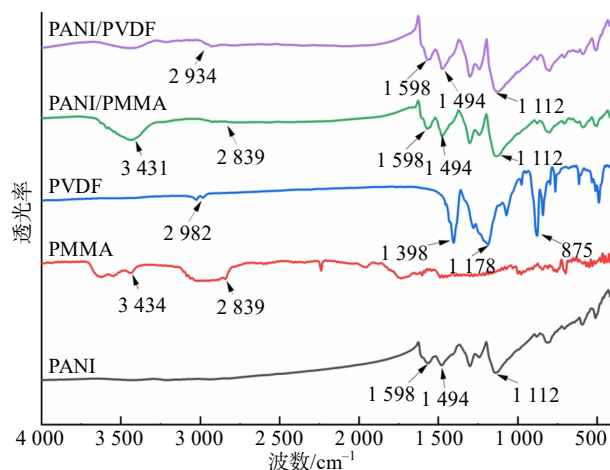


图 3 几种材料的红外光谱图

图 4 为 PANI、PANI/PMMA 和 PANI/PVDF 复合材料表面形貌的扫描电镜图。纯 PANI 呈现致密均匀表面, 并点缀着大小不等的凸起, 如图 4 (a) 所示。可以发现 PANI/PMMA 表面具有多孔形态与团聚条状组织, 如图 4 (b) 所示, 这增加了材料的比表面积, 有利于气体吸附与解吸, 改善 PANI

的气敏特性^[24]。PANI/PVDF 表面虽然没有明显的多孔结构, 但也呈现出均匀织构^[25], 如图 4 (c) 所示, 这也为提高比表面积提供了条件。基于这些变化可以合理地推断, PANI/PMMA 和 PANI/PVDF 在气体响应性能上应优于纯 PANI。

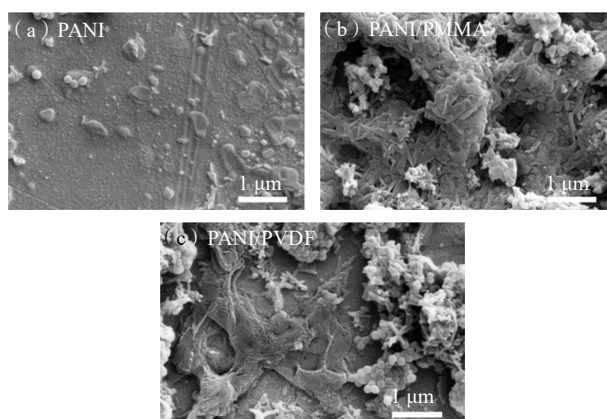


图 4 复合材料表面形貌的扫描电镜图

2.2 3 种传感器响应性能对比

图 5 展示了 3 种传感器对不同体积分数 NH_3 的响应。如图 5 (a) 所示, 3 种传感器均表现出良好的响应特性。对比 3 种传感器, 纯 PANI、PANI/PVDF 和 PANI/PMMA 对 $1 \times 10^{-4}\%$ NH_3 的响应值分别为 4.1%、2.7% 和 4.3%, 对 NH_3 的最低检测下限计算结果分别为 $549 \times 10^{-7}\%$ 、 $381 \times 10^{-7}\%$ 和 $327 \times 10^{-7}\%$ 。PANI/PMMA 对 $12.5 \times 10^{-4}\%$ NH_3 的响应值达到了 23.7%, 高于纯 PANI 的 20.9% 和 PANI/PVDF 的 21.4%, 比纯 PANI 的响应值提高 13%, 是 PANI/PVDF 的 1.1 倍。对 3 种传感器的响应值与 NH_3 体积分数之间的关系进行线性拟合, 分析其线性相关性。如图 5 (b) 所示, 其中纯 PANI 线性相关的拟合优度为 0.988, PANI/PVDF 线性相关的拟合优度为 0.993, PANI/PMMA 线性相关的拟合优度为 0.988, 表明三者线性拟合结果的拟合优度皆不错。此外, 通过线性拟合结果的斜率可知, 纯 PANI 的灵敏度为 $1.68\%/10^{-6}$, PANI/PVDF 的灵敏度为 $1.78\%/10^{-6}$, PANI/PMMA 的灵敏度最好, 为 $1.94\%/10^{-6}$ 。从图 5 (c) 对 $12.5 \times 10^{-4}\%$ NH_3 响应值的重复性测试可以看出, 纯 PANI 存在随时间响应值不稳定的弱点, 而 PANI/PMMA 和 PANI/PVDF 都具有很好的重复性。图 5 (d) 分别为纯 PANI、PANI/PVDF 和 PANI/PMMA 对 NH_3 的 16 d

稳定性测试结果, 其中 PANI/PMMA 性能最好。从图 5 (e) 中可以看出纯 PANI 的响应时间和恢复时间分别为 229 和 802 s, PANI/PVDF 的响应时间和恢复时间分别为 234 和 978 s, PANI/PMMA 的响应时间和恢复时间分别为 207 和 995 s, PANI/PMMA 的响应时间最短, 纯 PANI 的恢复时间最短, 解释为 PANI/PMMA 的多孔形态与团聚条状组织虽然提供了更多反应接触面, 但也导致了 NH_3 的脱附过程相比于致密均匀的纯 PANI 更加困难。最后, 对上述 3 种传感器进行了雷达图展示, 如图 5 (f) 所示, 进一步凸显出 PANI/PMMA 在响应值、响应时间、灵敏度和最低检测限方面的优异性。

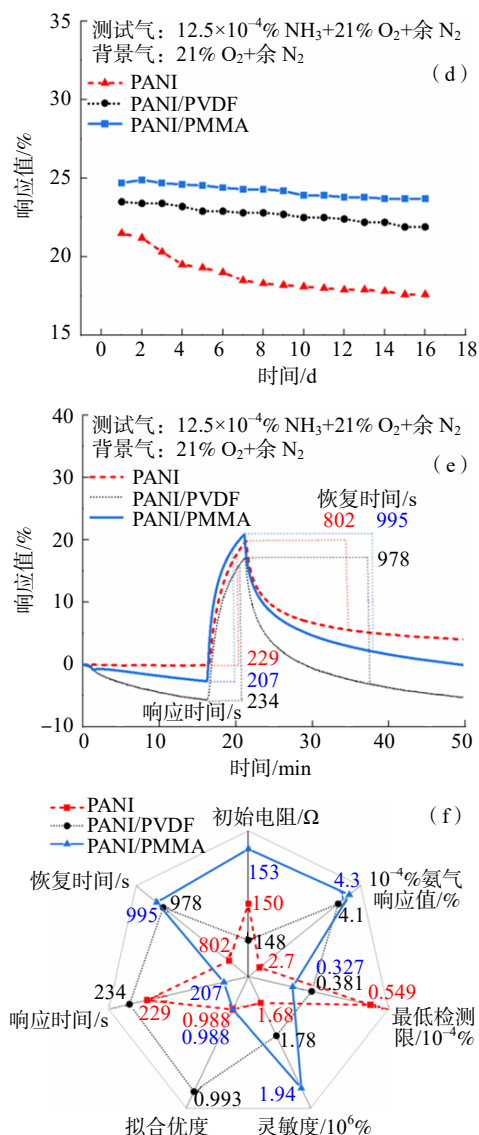
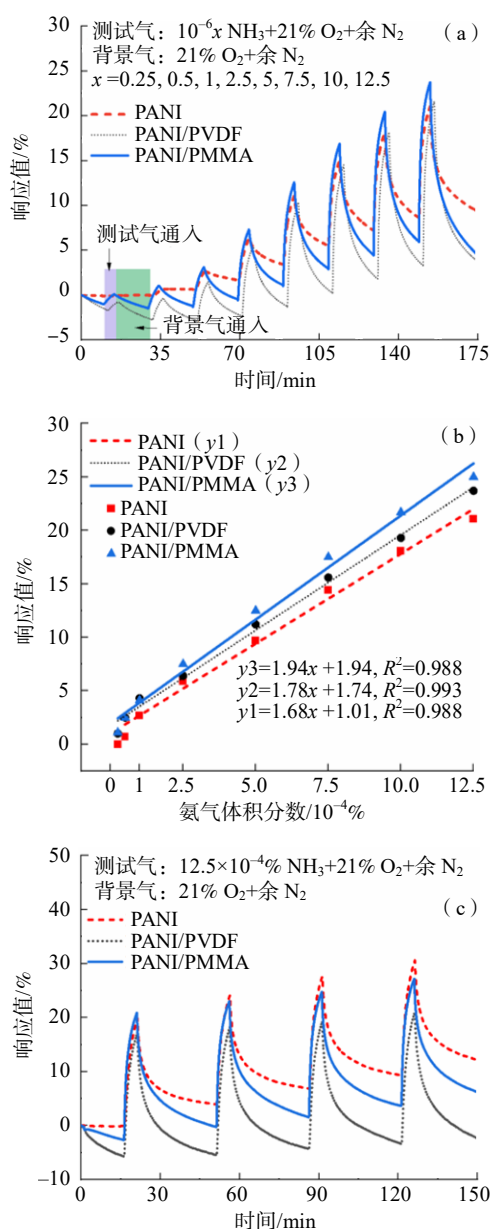
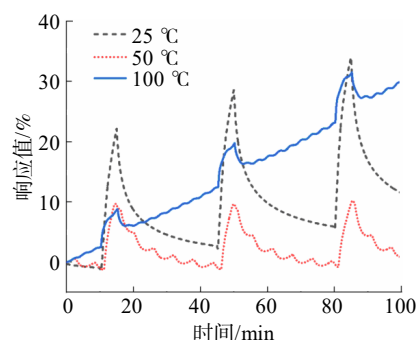


图5 PANI、PANI/PMMA 和 PANI/PVDF 性能对比

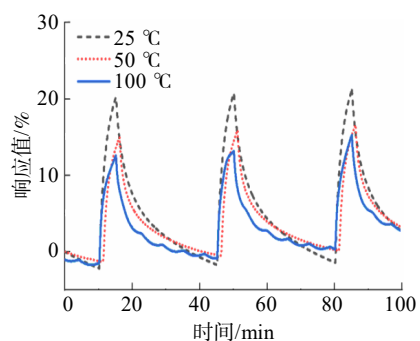
2.3 传感器的温度、湿度、选择性分析与性能比较

图 6 展示了 3 种传感器在不同温度下的响应曲线。如图 6 (a) 所示, 纯 PANI 在环境温度为 50°C 时 NH_3 响应波动且下降, 当环境温度为 100°C 时基线向上漂移明显且响应下降更为明显。如图 6 (b) 和 6 (c) 所示, PANI/PVDF 和 PANI/PMMA 在高温下都具有良好的稳定性。其中 PANI/PMMA 在 25°C 和 50°C 下响应值更高, 分别为 23.7% 和 17.6% , 高于 PANI/PVDF 的 19.8% 和 14.9% , 在 100°C 响应波动性比纯 PANI 和 PANI/PVDF 都小。以下为具体原因解释: PANI 作为一种导电聚合物, 其化学结构中含有大量的苯环和氨基基团。在高温下, PANI 容易发生化学分解, 导致其导电性能下降,

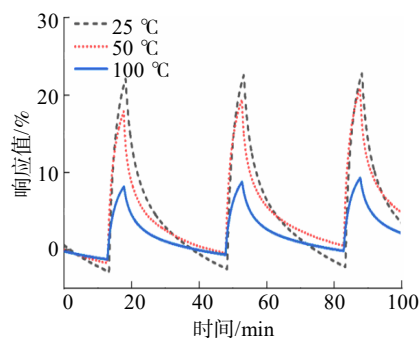
从而影响了传感器的响应。PVDF 作为一种具有较高热稳定性的聚合物, 其玻璃化转变温度较高, 约为 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, 导热系数约为 $0.33\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。在 PANI/PVDF 复合材料中, PVDF 的存在可以有效抑制 PANI 在高温下的分解, 从而提高传感器的热稳定性。PMMA 的热稳定性介于 PANI 和 PVDF 之间, 其玻璃化转变温度约为 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$, 导热系数较低, 约为 $0.15\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ 。PMMA 与 PANI 聚合反应形成 PANI/PMMA 的多孔形态与团聚条状组织优于纯 PANI 和 PANI/PVDF, 具体表现为在 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下, PANI/PMMA 能够为 PANI 提供稳定且高效的氨气检测, 在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下, PANI/PMMA 响应稳定性较 PANI/PVDF 更好。



(a) PANI



(b) PANI/PVDF

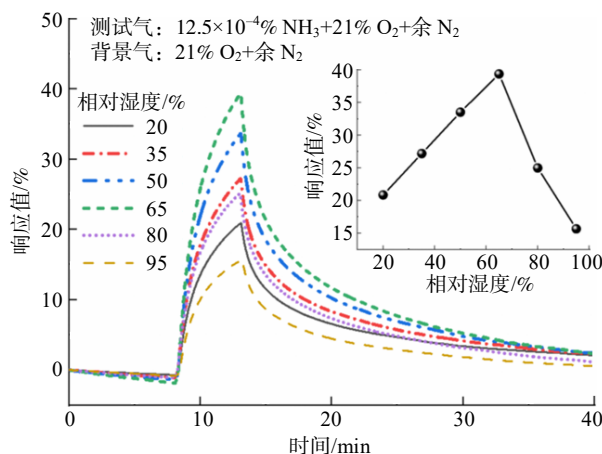


(c) PANI/PMMA

测试气: $12.5\times 10^{-4}\%$ $\text{NH}_3+21\%$ O_2 +余 N_2 ; 背景气: 21% O_2 +余 N_2 。

图6 在 25、50 和 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 对 $12.5\times 10^{-4}\%$ NH_3 的响应值

PANI/PMMA 的湿度性能如图 7 所示, 湿度明显影响 PANI/PMMA 的响应。在 $20\%\sim 65\%$ 的相对湿度范围内, 传感器的响应值随相对湿度的增加而增加, 从 20.7% 增加到 39.1% 。当相对湿度高于 80% 后, 响应值呈下降趋势, 从 24.8% 降至 15.4% 。相对湿度对传感器的影响可以解释为: 首先, 水会电离出氢离子 (H^+) 和氢氧根离子 (OH^-), H^+ 会掺杂 PANI, 优化质子传输网络, 从而提升 PANI 与 NH_3 的反应效率^[26], 而电离出来的 OH^- 不仅会消耗少量 NH_3 , 反应生成 NH_4^+ , 还能捕获 PANI 中的质子^[5], 从而使导电性下降, 在两者作用下最终促进 PANI 与 NH_3 的反应, 导致传感器响应值随着湿度的增加而增大; 但当环境湿度持续上升后, 其团聚条状组织吸收过多的水分, 产生过多 H^+ 而不易脱附, 导致传感器电导率变化减弱, 从而响应值降低^[10]。

图7 PANI/PMMA 对 $12.5\times 10^{-4}\%$ NH_3 的响应值

PANI/PMMA 选择性的测试结果如图 8 所示, 对于 $12.5\times 10^{-4}\%$ NH_3 的响应值为 23.7% 。而对于 $100\times 10^{-4}\%$ 体积分数的 SO_2 、 H_2S 、 CO_2 、 CO 和 H_2 , 传感器的响应值都相对较低, 分别为 -2.32% 、 1.43% 、 -1.24% 、 0.32% 和 0.35% , 表明其对 NH_3 具有良好的选择性。其原因为: NH_3 是一种碱性气体, 能够与 PANI 发生化学相互作用, 导致 PANI 去质子化电阻上升而呈现正响应; 相比之下, SO_2 、 H_2S 、 CO_2 、 CO 和 H_2 与 PANI 的化学相互作用较弱, 因此响应值较低。 SO_2 和 CO_2 的负响应源于其酸性诱导的质子化增强^[18], 酸性分子通过释放 H^+ 促进 PANI 链的质子化, 从而降低电阻。 H_2S 作为强还原剂^[6], 可将 PANI 的导电态还原为绝缘态,

导致载流子迁移率降低, 最终导致电阻显著上升。

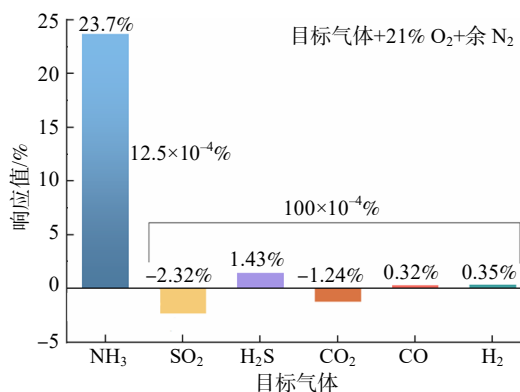


图8 PANI/PMMA 气体选择性

PANI/PMMA 高体积分数 NH_3 的测试结果如图9所示。对于 $25 \times 10^{-4}\%$ 、 $50 \times 10^{-4}\%$ 、 $100 \times 10^{-4}\%$ NH_3 的响应值分别为 75.7%、139.3%和 230.5%，线性拟合的结果显示，该段灵敏度为 $2.03\%/10^{-6}$ ，线性相关的拟合优度为 0.993。对于 $100 \times 10^{-4}\%$ 、 $200 \times 10^{-4}\%$ 、 $400 \times 10^{-4}\%$ NH_3 响应值分别为 230.5%、321.2%和 405.7%，该段灵敏度为 $0.56\%/10^{-6}$ ，线性相关的拟合优度为 0.956。测试结果表明，PANI/PMMA 对于高体积分数范围的 NH_3 具有可靠的响应值。

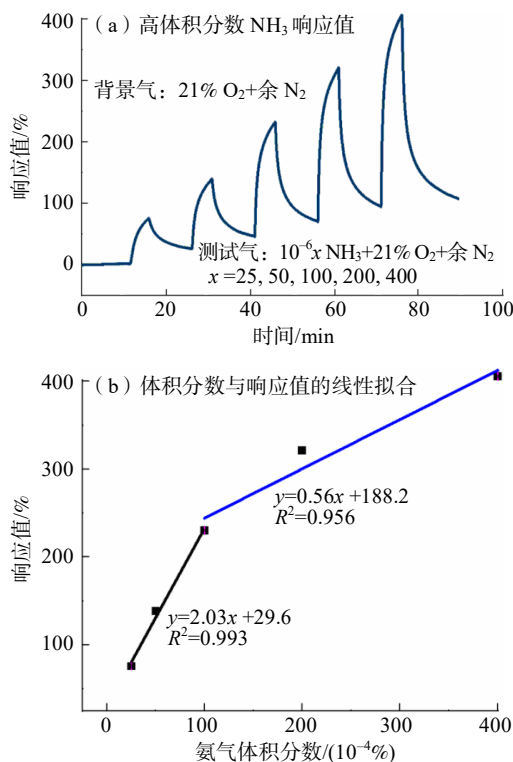


图9 PANI/PMMA 对 NH_3 的响应

将基于 PANI/PMMA 敏感材料的 NH_3 传感器的性能与其他最近报道的 NH_3 传感器进行了比较, 结果见表1。本研究制备的基于 PANI/PMMA 敏感材料的 NH_3 传感器具有较高的响应性、较低的检测限、宽域检测范围 ($0.25 \times 10^{-4}\% \sim 400 \times 10^{-4}\%$) 和宽域工作温度 ($25 \sim 100^\circ\text{C}$)。

表1 PANI/PMMA 与其他 NH_3 传感器性能比较

敏感材料	气体体积分数/ ($10^{-4}\%$)	响应值/%	检测范围/ ($10^{-4}\%$)	工作温度	参考文献
PANI/CNT	10	24.5	2~15	RT	[27]
PANI/ V_2O_5	2	20.0	2~54	RT	[28]
PANI/PEO	100	200.0	0.5~100	RT	[29]
PANI/MWCNTs	75	100.0	0.2~150	RT	[30]
PANI/PMMA	12.5	23.7	0.25~400	RT~ 100 $^\circ\text{C}$	本文

2.4 敏感机理

解析复合 PANI/PMMA 对 NH_3 敏感的反应原理如图10所示, 在硅基底上通过喷涂法制备的 PANI 薄膜是其对 NH_3 响应的主要来源。当 PANI 暴露于 NH_3 环境中时, 酸化的 PANI 会发生去质子化反应, 导致去掺杂^[5]。具体来说, NH_3 会与 PANI 中的 $-\text{NH}-$ 基团结合, 夺取基团上的氢离子形成 NH_4^+ , 这使得 PANI 主链中的极化子数量减少, 载流子迁移率降低而电阻上升^[26]。当移除 NH_3 后, NH_4^+ 容易分解为 NH_3 和 H^+ , H^+ 可以重新对 PANI 进行掺杂, 使其电阻从高阻态恢复到初始的低阻态。这一可逆特性使得 PANI 基传感器能够有效地用于 NH_3 的检测。PANI 与纳米颗粒 PMMA 复合后带来的形貌变化会在反应界面提供更大的接触面积, 从而显著增强对 NH_3 的吸附和响应能力, 而 PMMA 的抗温特性使得复合 PANI/PMMA 在耐高温方面有着优异的性能。

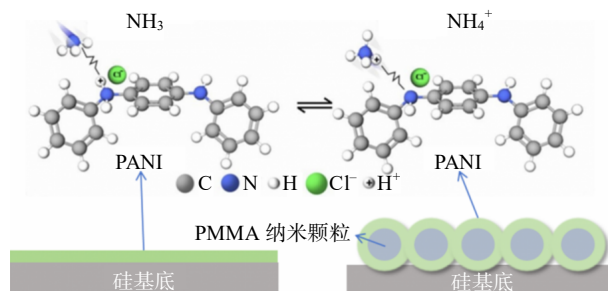


图10 复合 PANI/PMMA 与 NH_3 的反应原理

3 结论

本研究成功地制备了纳米颗粒 PMMA 复合 PANI 的 NH_3 传感器。以有机半导体 PANI 和纳米颗粒 PMMA 与 PVDF 为基础, 制备纯 PANI、PANI/PMMA 和 PANI/PVDF 复合材料, 对三者的 NH_3 响应、温度和湿度性能进行了比较和讨论, PANI/PMMA 表现出优异的综合性能。由于 PANI 与纳米颗粒 PMMA 复合后, 敏感材料层表面形貌改善带来更多的接触面, 从而显著增强对 NH_3 的吸附和响应能力, 进而提升传感器的响应性能。PANI/PMMA 传感器对 $12.5 \times 10^{-4}\%$ NH_3 表现出 23.7% 的响应值, 比纯 PANI 提高 13%, 是 PANI/PVDF 的 1.1 倍, 响应时间和恢复时间分别为 207 和 995 s, 其检测限低至 $250 \times 10^{-7}\%$, 对 $400 \times 10^{-4}\%$ NH_3 的响应值为 405.7%。PMMA 的抗温特性使得复合 PANI/PMMA 在耐高温方面有着优异的稳定性, 在 50°C 下的响应值保持在 17.6%, 在 100°C 下响应波动性小, 恢复性能好, 并且其对 NH_3 具有良好的选择性, 有着较低的检测下限、宽域检测范围和宽域工作温度。

参考文献:

- [1] ESMAEILI C, ASHTIANI S, REGMI C, et al. Preparation and characterisation of NH_3 gas sensor based on PANI/Fe-doped CeO_2 nanocomposite[J]. Heliyon, 2024, 10(15):e34801.
- [2] ZONG B Y, WU S F, YANG Y H, et al. Smart gas sensors: recent developments and future prospective[J]. Nano-micro letters, 2025, 17(1):54.
- [3] LI X Y, ZHANG Z Y, LI F Y. Flexible electrochemical sensors based on nanomaterials: constructions, applications and prospects[J]. Chemical engineering journal, 2025, 504:158101.
- [4] LI P D, XU H Y, LIU F, et al. Room-temperature NH_3 sensors based on polyaniline-assembled graphitic carbon nitride nanosheets[J]. ACS applied nano materials, 2023, 6(7):5145-5154.
- [5] WEN J Y, WANG S, FENG J Y, et al. Recent progress in polyaniline-based chemiresistive flexible gas sensors: design, nanostructures, and composite materials[J]. Journal of materials chemistry A, 2024, 12(11):6190-6210.
- [6] LV D W, SHEN W F, CHEN W G, et al. One-step preparation of flexible citric acid-doped polyaniline gas sensor for ppb-level ammonia detection at room temperature[J]. Sensors and actuators A: physical, 2023, 350:114120.
- [7] BAG A, LEE N E. Recent advancements in development of wearable gas sensors[J]. Advanced materials technologies, 2021, 6(3):2000883.
- [8] WU H S, CHU C Y, CHEN T, et al. Electrically responsive structural colors from colloidal crystal arrays of PS@PANI core-shell nanoparticles[J]. Colloids and surfaces A: physicochemical and engineering aspects, 2019, 577:75-83.
- [9] DENG Y F, SUN J X, JIN H, et al. Chemically modified polyaniline for the detection of volatile biomarkers of minimal sensitivity to humidity and bending[J]. Advanced healthcare materials, 2018, 7(15): e1800232.
- [10] LI B, LI Y, MA P H. Synthesis of different inorganic acids doped polyaniline materials and behavior of enhancing NH_3 gas sensing properties[J]. Organic electronics, 2023, 114:106749.
- [11] KUNDU S, MAJUMDER R, BHAGAT B R, et al. An *in situ* synthesis of polyaniline/reduced graphene oxide nanocomposite flexible thin film on PET for the room temperature detection of trace level ammonia at ppb level[J]. Journal of materials science, 2023, 58(7):3147-3170.
- [12] WEN X Y, CAI Y, NIE X L, et al. PSS-doped PANI nanoparticle/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ composites for conductometric flexible ammonia gas sensors operated at room temperature[J]. Sensors and actuators B: chemical, 2023, 374:132788.
- [13] DUAN X H, DUAN Z H, ZHANG Y J, et al. Enhanced NH_3 sensing performance of polyaniline *via* a facile morphology modification strategy[J]. Sensors and actuators B: chemical, 2022, 369:132302.
- [14] 任清, 陈向东, 李宁. 聚苯胺和聚苯乙烯磺酸复合组装薄膜的气体响应特性研究[J]. 仪表技术与传感器, 2016(11):1-4.
- [15] 伍丽丽, 崔海春, 张弘楠, 等. 基于氨基酸多氨基化合物氨气敏感膜的制备与应用[J]. 东华大学学报(自然科学版), 2016, 42(6):857-862.
- [16] 刘忠柱, 林嘉翔, 李妍缘, 等. PVDF/PAN/PMMA 三元复合纳米纤维膜的制备及其性能研究[J/OL]. [2025-03-12]. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2357.TQ.20250312.1433.007.html>.
- [17] ABU HASSAN SHAARI H, RAMLI M M, MOHTAR M N, et al. Synthesis and conductivity studies of poly(methyl

- methacrylate) (PMMA) by co-polymerization and blending with polyaniline (PANI)[J]. *Polymers*, 2021, 13(12):1939.
- [18] LV D W, SHEN W F, CHEN W G, et al. PSS-PANI/PVDF composite based flexible NH_3 sensors with sub-ppm detection at room temperature[J]. *Sensors and actuators B: chemical*, 2021, 328:129085.
- [19] VU D L, LIN T F, LIN T H, et al. Highly-sensitive detection of volatile organic compound vapors by electrospun PANI/P3TI/PMMA fibers[J]. *Polymers*, 2020, 12(2):455.
- [20] BENHOUHOU S, MEKKI A, AYAT M, et al. Facile preparation of PANI-Sr composite flexible thin film for ammonia sensing at very low concentration[J]. *Macromolecular research*, 2021, 29(4):267-279.
- [21] YANG P Y, LV D W, SHEN W F, et al. Porous flexible polyaniline/polyvinylidene fluoride composite film for trace-level NH_3 detection at room temperature[J]. *Materials letters*, 2020, 271:127798.
- [22] FAN G J, CHEN D L, LI T, et al. Enhanced room-temperature ammonia-sensing properties of polyaniline-modified WO_3 nanoplates derived *via* ultrasonic spray process[J]. *Sensors and actuators B: chemical*, 2020, 312: 127892.
- [23] 童旭峰, 邹杰, 袁涛, 等. 聚吡咯中极化子含量对氨气敏感特性的影响[J]. *传感器与微系统*, 2023, 42(1):14-18.
- [24] WU Q W, SHEN W F, LV D W, et al. An enhanced flexible room temperature ammonia gas sensor based on GP-PANI/PVDF multi-hierarchical nanocomposite film [J]. *Sensors and actuators B: chemical*, 2021, 334: 129630.
- [25] ZHU C H, ZHOU T T, XIA H, et al. Flexible room-temperature ammonia gas sensors based on PANI-MWCNTs/PDMS film for breathing analysis and food safety[J]. *Nanomaterials*, 2023, 13(7):1158.
- [26] YANG L, HUANG H Y, ZHOU Q Q, et al. A multimodal sensing network based on synergistically sensitized polyaniline composites strategy for safety monitoring in pesticide spraying[J]. *Sensors and actuators B: chemical*, 2024, 420:136486.
- [27] ANSARI N, LONE M Y, Shumaila, et al. Trace level toxic ammonia gas sensing of single-walled carbon nanotubes wrapped polyaniline nanofibers[J]. *Journal of applied physics*, 2020, 127(4):044902.
- [28] SANTOS M C, HAMDAN O H C, VALVERDE S A, et al. Synthesis and characterization of V_2O_5 /PANI thin films for application in amperometric ammonia gas sensors[J]. *Organic electronics*, 2019, 65:116-120.
- [29] LI C L, CHARTUPRAYOON N, BOSZE W, et al. Electrospun polyaniline/poly(ethylene oxide) composite nanofibers based gas sensor[J]. *Electroanalysis*, 2014, 26(4):711-722.
- [30] HE L F, JIA Y, MENG F L, et al. Gas sensors for ammonia detection based on polyaniline-coated multi-wall carbon nanotubes[J]. *Materials science and engineering B*, 2009, 163(2):76-81.

(责任编辑 韩超)