导电聚合物在气体传感器中的研究进展

熊泽宇，张强，魏士文，李宪然，叶卉荣，黄少云，陈良哲
（荆楚理工学院 电子信息工程学院，荆门 448000）

摘要：目的 总结导电聚合物在气体传感器中的适用情况，为后续研究低浓度混合气体导电聚合物传感器提出指导意见。**方法** 对导电聚合物在气体传感器中的研究现状进行梳理和分析，从合成和结构特点出发，分析不同导电聚合物（如聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩等）的作用机理，并对导电聚合物气敏材料的未来进行展望。**结果** 导电聚合物具有质量轻、易成型、调整范围大且电导率范围宽等优势，可通过结构设计、化学修饰、辐射交联等手段有效改善其气敏性能。**结论** 导电聚合物能有效弥补低浓度有害气体检测的缺口，具有十分广泛的发展前景。

关键词：导电聚合物；气敏；传感器；高分子结构
中图分类号：O631 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3563(2023)05-0041-10
DOI：10.19554/j.cnki.1001-3563.2023.05.006

Research Progress of Conductive Polymers in Gas Sensor

XIONG Ze-yu, *ZHANG Qiang*, *WEI Shi-wen*, *LI Xian-ran*, *YE Hui-rong*, *HUANG Shao-yun*, *CHEN Liang-zhe*

(School of Electronic Information Engineering, Jingchu University of Technology, Hubei Jingmen 448000, China)

ABSTRACT: The work aims to summarize the application of conductive polymers in gas sensor, so as to provide guidance for the subsequent conductive polymer sensor of low concentration mixed gas. The research status of conductive polymers in gas sensor was combed and analyzed. From the perspective of synthesis and structure characteristics, the action mechanism of different conductive polymers (such as polyaniline, polypyrrole, polythiophene, polyurethane, etc.) was investigated and the future development of gas sensitive materials of conductive polymers was prospected. The conductive polymers had the advantages of light weight, easy molding, wide adjusting range and wide conductivity range, and its gas sensitivity could be effectively improved by structural design, chemical modification and radiation crosslinking. Conductive polymers can effectively fill the gap in the detection of low concentration harmful gases and have a very broad development prospect.

KEY WORDS: conductive polymer; gas sensitivity; sensor; macromolecular structure

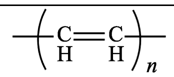
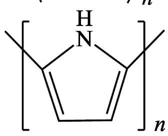
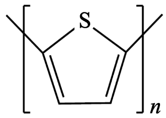
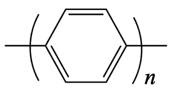
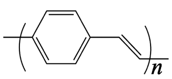
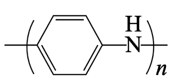
导电聚合物又称导电高分子，指具有导电功能的高分子聚合材料。1977 年以前，高分子材料一直被认为是绝佳的绝缘体材料，直到 1977 年，日本科学家白川英树等通过研究证实聚乙烯可以通过掺杂五氧化砷或碘获得良好的导电性能[1]。根据结构和导电原理，导电高分子材料可分为结构型和复合型 2 类。本征高分子材料指由电解聚合法合成的分子结构本身或者经过掺杂处理后具有导电功能的共轭聚合物，其分子结构含有共轭的长链结构，不同于复合型导电高分子材料，它的导电性源于自身结构。理论和实验

收稿日期：2022−06−20
基金项目：湖北省自然科学基金（2021CFB215）；大学生创新创业训练计划（S202211336020，KC2021020，KC2022021）
作者简介：熊泽宇（2000—），女，本科，主攻氨气传感器。
通信作者：陈良哲（1991—），男，博士，副教授，主要研究方向为聚合物基氨气传感器。

都已证明，π 键的数目越多，离域程度越大，共轭结构的导电性能越好，电导率越高[2]。复合型导电高分子材料主要是将导电物质以不同工艺填充复合到材料中，并以高分子材料为基体，在改善材料性能的同时保留部分高分子材料的优异性能，可在一定范围内改善和调节材料的性能。导电聚合物具有突出的导电性能，它得到了广泛应用，常见导电高分子的结构式和电导率如表 1 所示。此外，将其他信号转化为可见电信号，也是目前导电聚合物的主要研究方向和目的[3]。

目前，常用的导电聚合物有聚吡咯（PPy）、聚苯胺（PANI）、对二苯胺（PPP）、聚噻吩（PTh）等。这些导电聚合物结构本身或者通过掺杂处理后往往都具有气体敏感性。由于分子结构的限制，使得它对气体的敏感性较差，因此在实际应用中往往以高分子材料为基底，经复合产生的复合型导电高分子材料为主要气敏元件。下面对不同的导电聚合物在气体传感器中的应用展开综述。

表 1　常见导电高分子的结构式和电导率[2]
Tab.1 Structural formula and conductivity of common conductive polymers[2]

导电高分子	结构式	电导率/ $(S\cdot cm^{-1})$
聚乙烯		17 000
聚吡咯		750
聚噻吩		100
聚亚苯基		100
聚苯乙炔		500
聚苯胺		2

1　聚苯胺在传感器中的应用

1.1　聚苯胺的结构与合成

聚苯胺（PANI）是非常典型的导电聚合物，自 1862 年被 Letheby H 发现以来，一直被用作染料[4]，直到 1984 年，Macdiarmid 对聚苯胺重新进行了开发[5]，使得具有良好的热稳定性、电化学可逆性和化学稳定性的聚苯胺进入人们的视野，而且聚苯胺的原料相对容易获得，合成方法简单，逐渐成为进展快速的导电高分子之一。1987 年，Macdiarmid 等[6]提出了较为完善的聚苯胺结构模型，在该结构模型中，聚苯胺往往被看作苯二胺和醌二亚胺的共聚物，而且氧化还原的程度差异也会造成个体组分含量的差异，呈现出不同导电形态的聚苯胺分子，其结构如图 1 所示。

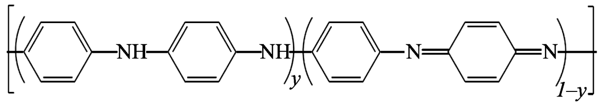


图 1　聚苯胺的结构式
Fig.1 Structural formula of polyaniline

其中，在完全还原时（y=1）为全苯式结构，在完全氧化时（y=0）为醌−苯交替型结构，均为不导电状态。当 $0 < y < 1$ 时，聚苯胺可以通过掺杂等方式变为导体。由于聚苯胺的结构较为复杂，目前尚未统一聚苯胺的导电机理，目前学术界主流的 2 种导电机理模型分别是定态间电子跃迁−质子交换模型和颗粒金属岛模型[7]。前者根据聚苯胺经真空干燥后其电导率随着吸水量的增加而增大这一实验现象提出。有学者猜测水分子在单元之间进行交换，导致电子定向跃迁，使得聚苯胺具有导电性[8]。后续实验结果表明，该模型只适用于双极化子态，无法应用于高掺杂形成的“极化子晶格”。后者则基于中等掺杂程度的聚苯胺磁化率随着掺杂率的升高呈线性增加的实验结果提出[8]，不均匀的掺杂会使聚苯胺内部出现两相，即充分掺杂的导电金属区和未掺杂的绝缘非金属区。充分掺杂的“金属岛”存在于未掺杂的绝缘母体中，随着掺杂程度的上升，“金属岛”的尺寸随之增大，更有利于导电。由于聚苯胺的结晶结构会随着掺杂率的增大发生变化，因此自旋信号只能在结晶存在时才能被观察到，而非晶区的质子化只能导致无自旋缺陷的形成。虽然导电机理尚未明确，但是可以肯定的是，随着掺杂程度和吸水量的变化，聚苯胺的导电性能也会随之改变，因此可以通过确定环境湿度和氢离子浓度，改变聚合时氧化剂种类和浓度等条件，达到控制氧化程度和聚苯胺导电的目的[9]。

PANI 的合成有很多种方法，包括电化学聚合法[10]、化学聚合法[11]、等离子聚合法[12]、酶催化聚合法[13]、溶液聚合法等[14]。其中，电化学聚合是将氧化剂加入苯胺单体的酸性溶液中，使苯胺单体聚合氧化为聚苯胺的一种方法。根据参数不同，可将电化学聚合细分为恒电流法、恒电位法、循环伏安扫描法等。由于所制备 PANI 的性能更稳定、纯度更高，因而广受研究学者的青睐[15]。

1.2　聚苯胺在气体传感器中的应用

PANI 因其特殊的掺杂和去掺杂特性而被广泛应

用于气体传感器中，即在酸性环境中发生掺杂，从而提升其电导率；在碱性环境中发生去掺杂，从而导致电导率下降[16]。这种动态的特性使得聚苯胺的灵敏度较高、导电性能良好、稳定性良好。聚苯胺在气体传感器中的应用分为掺杂型聚苯胺传感器和复合型聚苯胺传感器。聚苯胺的掺杂和复合物质的不同使得传感器在实际应用中表现出不同的性质。

酸掺杂的 PANI 往往被应用于氨气这一碱性气体的检测，其反应机理如图 2 所示[17]。1993 年，Hirata 等[18]首次报道了聚苯胺在氨气环境中的传感效果，实验结果表明，在室温下聚苯胺对 10×10^{-6} mol/L 的氨气具有 1.35 的响应值。虽然具有较优异的检测下限，但是响应值仍处于较低水平。为了获得更好的本征态聚苯胺气体传感器，研究学者常通过改变制备方法和基底的方式来改善聚苯胺的纯度和电导率[19]。Kebiche 等[20]使用原位沉积法改变制备条件，制得了聚苯胺分子，与滴涂法相比，在该条件下制备的 PANI 具有更大的比表面积，因而对氨气具有更高的响应速度和灵敏度。Matsuguchi 等[21]在氧化铝叉指电极上直接形成了形貌均匀的 PANI 纳米纤维（如图 3 所示），与其他形貌的 PANI 相比，它具有更高的氨气响应特性，能有效地检测到体积分数为 0.002 5%甚至更低浓度的氨气。

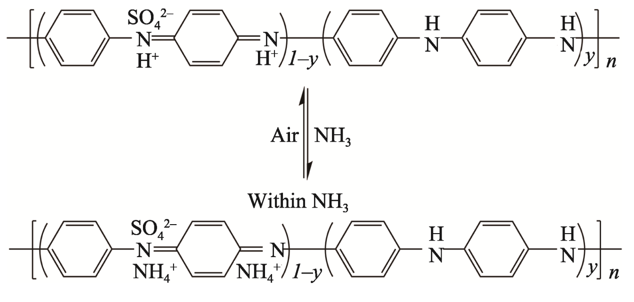


图 2　纯聚苯胺与氨气反应的机理[17]
Fig.2 Reaction mechanism of pure polyaniline with ammonia gas[17]

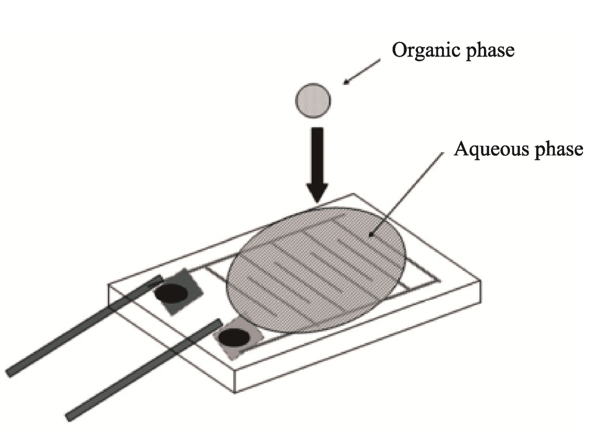


图 3　PANI 纳米纤维叉指电极传感器
Fig.3 PANI nanofiber fork finger electrode sensor

也可通过聚苯胺与不同材料的复合，提升其氨敏性能。贵金属具有良好的催化性能，被广泛应用于聚苯胺的气敏改性，如与 Au[22]、Ag[23]、In[24]等的复合可大大缩短响应时间。金属氧化物可用来改良 PANI 的气敏性能，如朱涛等[25]通过原位聚合法，采用溶胶−凝胶制得了 PANI−TiO_2 复合膜，该复合膜在常温下对三甲胺等碱性有机挥发物具有明显的气敏响应，在时间 3 min 内的响应值达到 3 ~ 4 个级数的改变，并对高纯氮气具有较好的脱吸性。田俊峰等[26]采用两步法制备了 ZnO/PANI 复合材料，在紫外光的激发下，在室温条件下可检测到 100×10^{-6} mol/L 的乙醇气体，且灵敏度高达 17.6，响应和恢复时间均在 30 s 以内。聚苯胺复合材料可以检测多种有机气体，其应用范围在不断扩大中。随着复合物种类的增加和复合方式的改变，相信聚苯胺气体传感器会有更加广泛的应用。

2　聚吡咯在传感器中的应用

2.1　聚吡咯的结构与合成

聚吡咯（PPy）是一种常用的杂环共轭导电高分子，一般通过化学氧化法和电化学法制备，由吡咯单体在有电场或者氧化剂的环境中通过氧化还原方式聚合而成[27]。由于制备过程中的置换模式存在差异，因此一般将 2 个吡咯环视为一个重复的单元结构。聚吡咯一般表现为一种无定型的黑色固体，微溶于水，易溶于有机溶剂，且在微氧环境中容易变成黑色。PPy 是由碳碳单键和双键交替排列形成的共轭聚合物。其中，碳碳双键由 σ 电子和 π 电子共同构成，σ 电子被固定，无法自由移动，所以在碳原子间形成了共价键。然而，共轭双键中的 2 个 π 电子并未被固定在某个碳原子上，因此可以从一个碳原子转位到另一个碳原子上，使得 PPy 分子具有导电性[28]。聚吡咯分子内的连接方式一般为 α−α 连接、β−β 连接和 α−β 连接（如图 4 所示）。当主要结构为 α−α 连接时，高分子更趋向于形成平面化的构型，也保证了较高的规整度和电导率。这种连接方式使得高分子拥有更大的 π 电子体系，同时减少了分子轨道能级之间的能量差，让分子间形成类似于导体的电子性质。

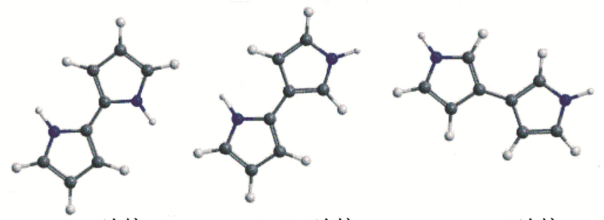


图 4　3 种聚吡咯分子的可能构型
Fig.4 Three possible configurations of polypyrrole molecules

在制备纯聚吡咯时，采用化学氧化法和电化学法各具优势，在实际合成和应用过程中仍存在不足。其中，电化学的制备效率较低，容易产生聚合不完全的聚合物；化学氧化法的制备产率和聚吡咯的电导率受到多种因素的影响，与其他材料的复合存在一定困难[29]。由此可见，在采用电化学法制备聚吡咯的过程中进行掺杂，获得性能优异的聚吡咯是当下的研究主流。不同的掺杂剂对聚吡咯掺导电性的影响机制不同，主要有电荷转移机制和质子酸机制（如图 5 所示）[30]。在电荷转移机制中，聚合物失去电子被氧化，掺杂剂得到电子被还原，聚合物和形成阴离子的掺杂剂结合生成了新的复合物，掺杂后共轭聚合物的电导率更高[31]。质子酸机制主要利用掺杂酸的质子迁移到主链的碳原子上，质子携带的电荷在主链上展开，以达到提升导电性的目的[32]。

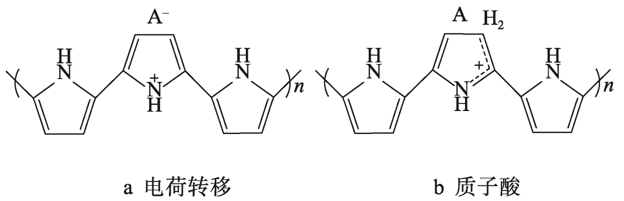


图 5 电荷转移机制和质子酸机制
Fig.5 Charge transfer mechanism and protic acid mechanism

2.2 聚吡咯在气体传感器中的应用

聚吡咯拥有良好的导电性能，合成简单，且易附着在柔性薄膜上，制得的聚吡咯基气体传感器可以广泛应用于环境中常见气体的检测，包括氨气、二氧化碳等无机气体；也用于有机溶剂蒸气的检测，包括醇类、芳香烃类和卤代烃类等，具有良好的使用前景[33]。Nylander 等[34]首次制备了聚吡咯材料的气体传感器，且在室温条件下合成的聚吡咯对很多气体都有良好的响应。Yadav 等[35]在化学氧化法的基础上利用微波法制备了聚吡咯薄膜，对 NH_3 气体有很好的反馈效果。Adav 等[36]通过化学氧化法制备的聚吡咯膜对乳酸蒸气有很好的响应，在体积分数 2%~10%内，响应值随着乳酸蒸气浓度的升高而增大。

虽然无掺杂聚吡咯传感器可在常温下检测部分气体，但作为气体传感器，它的电化学稳定性和力学性能较差，无法大量投入使用。为了提升实用性能，往往利用复合等形式改良其性能。根据复合顺序，可将聚吡咯的复合分为一步合成法和二步合成法。一步合成法指吡咯单体在聚合过程中直接复合。两步合成法指吡咯单体的聚合与复合分步进行，二步合成法可细分为机械混合法和聚合物包裹法[37]。Chen 等[38]利用一步原位聚合法合成了 PPy/Mxene−12 传感器，该传感器对体积分数 0.01%氨气的响应值是纯 PPy 的 2.38 倍，是纯 MXene 的 6.38 倍，具有优良的选择性和较低的检测限。田俊峰等[39]采用两步法制备了三维石墨烯/In_2O_3/聚吡咯（3D−rGO/In_2O_3/PPy）三元复合材料，3D−rGO 与 Ppy 复合后，三元复合材料的工作温度降至室温，对体积分数 0.02%的 NH_3 的灵敏度达到 18.8。闻棕择等[40]通过两步合成法，将 PPy 和 Ag 纳米颗粒在硅纳米线表面进行复合改性（如图 6 所示），形成的复合物改善了 PPy 在高湿度环境中的氨敏性能，满足高湿度环境中的应用要求。两步合成法相对于一步合成法更加稳定，也能更好地控制物质的复合量。

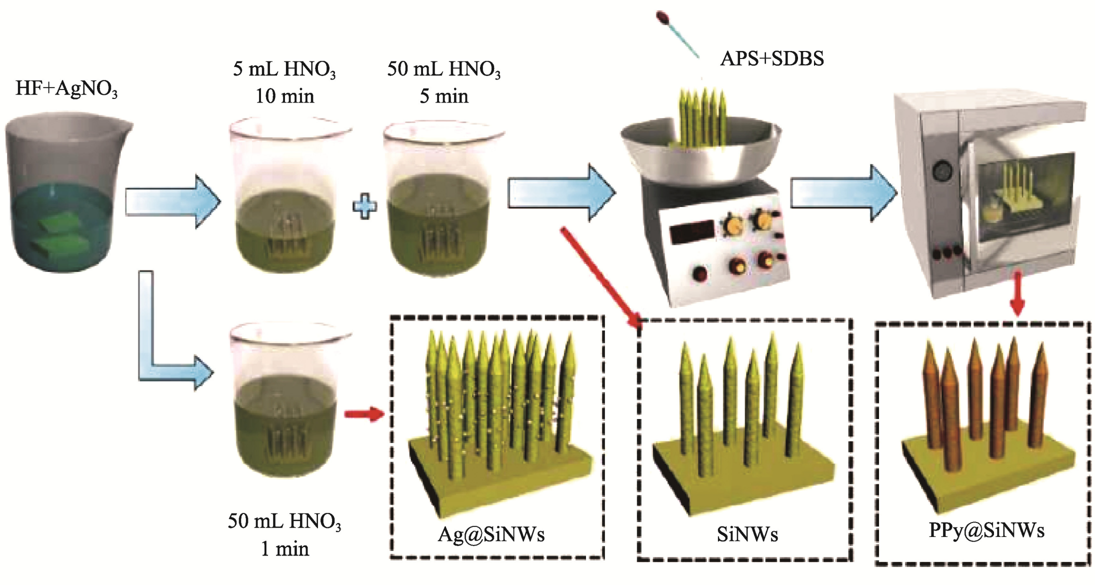


图 6 SiNWs、PPy@SiNWs 和 Ag@SiNWs 制备流程[40]
Fig.6 Preparation process of SiNWs, PPy@SiNWs and Ag@SiNWs[40]

此外，为了提高聚吡咯的稳定性，学者们一般采用聚合物包裹法，在纳米纤维表面包裹聚吡咯，制备出较为稳定的导电聚合物气体传感器。Hsieh 等[41]采用原位化学氧化聚合法成功合成了聚吡咯/氧化锡/石墨烯纳米带三元纳米复合材料，在室温下可灵敏地检测体积分数在 0.000 06%~0.000 2%之间的 NH_3，具有较高的检测下限和选择性。Mofdal 等[42]通过静电纺丝法合成了聚吡咯−聚氧化乙烯纳米纤维样结构，将光纤直接涂覆在硅/二氧化硅衬底的银叉指电极上，器件在室温下可有效检测体积分数在 0.016 7%~0.1%内的氢气。与传统的传感器相比，纳米传感器的尺寸更小，对气体的响应性能更高，能在原子尺度上微观调控材料的结构，从而更好地提高传感器的性能。

3　聚噻吩及其衍生物在气体传感器中的应用

3.1　聚噻吩的结构及合成

聚噻吩（PTh）是一种结构型导电高分子材料，其分子结构如图 7 所示。本征态的聚噻吩是一种红色的无定型固体，有一定的导电性。聚噻吩的掺杂方法有很多种，但主要分为 p 型掺杂和 n 型掺杂。其中，对应离子为阴离子时，该掺杂过程为 p 型掺杂；若对应离子为阳离子时，则为 n 型掺杂[43]。聚噻吩的掺杂过程完全可逆， PTh 的掺杂过程如图 8 所示。PTh 链（1a）失去一个电子后，以阳离子自由基（也称极化子）的形式存在（1b），此时 PTh 链带正电，倾向于诱导原子置换，导致极化行为，进一步氧化极化子，转化为无电子自旋的双极化子（1c），或引入另一个极化子（1d）；在掺杂过程中产生了极化子和孤子，正是因为极化子、孤子及跃迁导致的电荷在聚合物链上及链间的移动，使得 PTh 具有导电性能[44]。

聚噻吩的能隙较小，电子易由价带被激发到导带，载流子的浓度较高，因此电导率也较高。聚噻吩的氧化掺杂电位较高，故其氧化态在空气中很不稳定，易被还原为本征态，可被还原掺杂。此外，聚噻吩易在间位引入侧链，侧链不同，则其电学性质和溶解性均不同。自 1980 年 Yamamoto 等[45]首次使用金属化合物制备聚噻吩后，人们开始研究聚噻吩及其化合物的应用。由于在聚噻吩分子链中含有共轭结构[46]，而且主链结构都以 α−α 为主，具有较强的刚性结构[47]，因此产物的分子量较低，加工较困难，可通过降低分子链间作用力和主链共轭度等方法对其进行改性。利用可溶性烷烃取代聚噻吩形成的衍生物，可以增加高分子主链的扭曲度，降低链间作用力，目前已被广泛使用[48]。

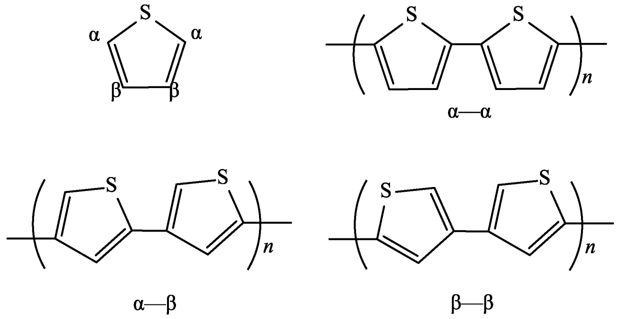


图 7　噻吩及聚噻吩的结构式
Fig.7 Structural formulas of thiophene and polythiophene

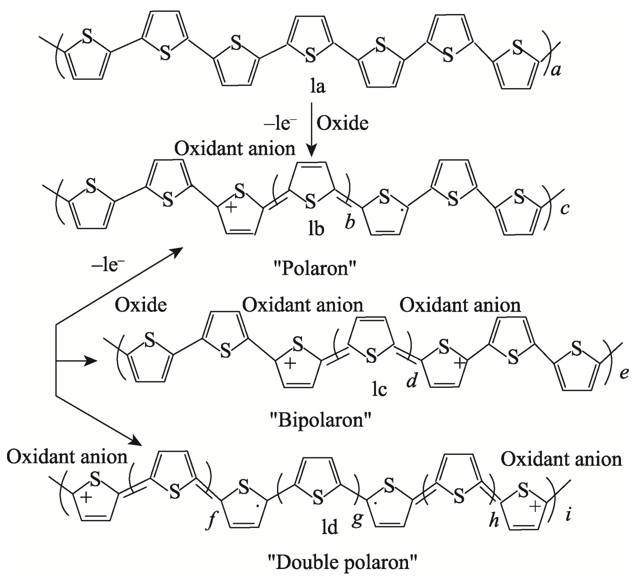


图 8　聚噻吩氧化掺杂示意图[44]
Fig.8 Schematic diagram of oxidative doping of polythiophene[44]

如表 2 所示，聚噻吩及其衍生物一般可通过化学氧化聚合法、光致聚合法、光电化学聚合法、固相聚合法、酸催化聚合法、金属催化偶联法进行制备[49]。20 世纪 80 年代，Yoshino 等[50]通过化学氧化法，利用无水 $FeCl_3$ 合成了规整的聚噻吩，该法可通过控制氧化剂的种类、氧化剂的浓度、反应时间和温度等来控制合成效果。1991 年，Iyoda 等[51]利用 Xe 灯为光源，首次采用光致合成法制备了微米级别厚度的聚苯并噻吩。通过研究发现，光致聚合法与化学氧化法相比，其消耗的能量更少，更为环保。聚噻吩及其衍生物的合成及加工始终朝着低耗能、高环保的方向持续发展，对合成机理的持续研究将有利于扩展聚噻吩及其衍生物的应用范围。

3.2　聚噻吩在气体传感器中的应用

虽然噻吩的环境稳定性较强，易于制备，但是因其结构刚性强，加工性能普遍较差，因而难以得到广泛的应用。曹廷炳等[52]以噻吩蒸气为单体，将无溶液聚合与电化学法相结合，采用一步法在硅基底上制得

表 2 聚噻吩合成方法
Tab.2 Polythiophene synthesis method

聚噻吩制备方法	制备方法优点	制备方法不足
化学氧化聚合法	能大量生产，设备投资少，工艺简单，适合于实现工业化生产	受制备过程中因素的影响较大
电化学聚合法	不需要催化剂，聚合与掺杂过程可同时进行，且通过调节电量能够轻易控制成膜厚度，产物纯度和导电性较高	受制备过程中因素的影响较大，最优化合成因素还在探究
光致聚合法	合成的薄膜在形态学上更规整，消耗的能量更少，对环境更友好，聚合速度较快，反应条件温和，可将聚噻吩薄膜包覆在许多不同基底上，形成薄膜	催化剂多为纳米颗粒，回收困难；光照产生的电子–空穴对易复合，从而失活
光电化学聚合法	能有效减少电荷的复合	限制染料和单体的种类
固相聚合法	经济环保，不需要引发剂和催化剂，得到纯度更高、更规整，甚至是单晶结构的聚合物，更有利于有机电子器件	对横向加入的杂原子限制较大，可能无法有效与聚噻吩分子结合
酸催化聚合法（自身酸催化聚合）	无需加入任何试剂即可聚合，后期处理简单	适用分子结构较少
金属催化偶联法	可以通过改变偶联金属和催化剂较为稳定地控制聚合产物的共轭程度	受到聚噻吩低溶解性的影响，制备的聚噻吩可能存在分子量较小、无法检测等问题

具有精细化图案的聚噻吩，极大地改善了加工性能，相较于传统法，所制的聚噻吩气体传感器具有更大的优势。掺杂复合后，聚噻吩的电导率调控范围更广，引起了研究学者的广泛关注。如田俊峰等[53]将 ZnO 与 PTh 复合，通过光生空穴的迁移，缩短了 PTh 传感器对乙醇气体的响应和恢复时间；刘娟[54]将 PTh 与 WO_3、TiO_2 进行复合，测试了不同温度下气敏原件对体积分数为 0.04% H_2S 的响应值，确定了聚噻吩的最佳掺杂量和最佳工作温度；孙航[55]利用旋涂法制备了不同掺杂浓度的 P3HT[聚（3–己基噻吩）]/SAM1–OTFT 器件（如图 9 所示），最低可检测到体积分数为 0.003%的 NO_2，响应值是标准器件的 11.6 倍；何思源等[56]利用 PTh 掺杂纳米 ZnO，对 5×10^{-6} mol/L 丙二醇气体的响应值达到 14。

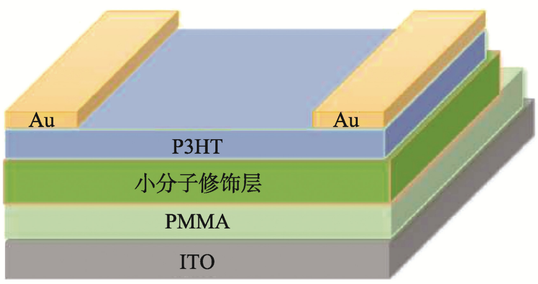


图 9 SAM1 作修饰层的 P3HT–OTFT 器件结构[55]
Fig.9 Structure of P3HT-OTFT device with SAM1 as modification layer[55]

3.3 聚噻吩的典型衍生物及其应用

聚噻吩衍生物通过取代聚噻吩基团，降低主链共轭度，从而改善气敏性能。目前，对于 PEDOT[聚(3,4–乙烯二氧噻吩)]和 P3HT[聚（3–己基噻吩）]聚合物的研究最为广泛。其中，PEDOT 是共轭聚合物的缩写，其杂环 3 位和 4 位上均有二氧烷基桥联基团，具有良好的氧化态透明性，以及优异的相容性、导电性、稳定性，其结构如图 10 所示。Wang 等[57]构建了一种基于 Au/TiO_2/PEDOT 的声表面波气体传感器，用于水蒸气和 CO_2 的定量检测。传感器的中心频率随着相对湿度的增大而减小，随着 CO_2 浓度的增大而增大，因此可以对 2 种气体进行识别和定量分析。P3HT 的区域规整，在各种有机溶剂中都具有很好的溶解性，可通过旋涂成膜，被广泛应用在气体传感器中[58-59]。李俊东[60]利用旋涂覆膜工艺涂覆 P3HT 气敏薄膜，能在室温下有效检测丙酮气体的浓度。解涛[61]通过喷涂溶液制备了基于 P3HT 薄膜的 OTFT 气体传感器，通过减小薄膜厚度可以增大传感器对 NO_2 的响应值。谢光忠等[62]将 P3HT 与 ZnO 纳米棒混合，配制成不同比例的复合材料，并用喷涂法在器件上成膜，可通过减少静电势，造成阈值电压正向移动的方式，增加传感器对于 NO_2 的响应性能。

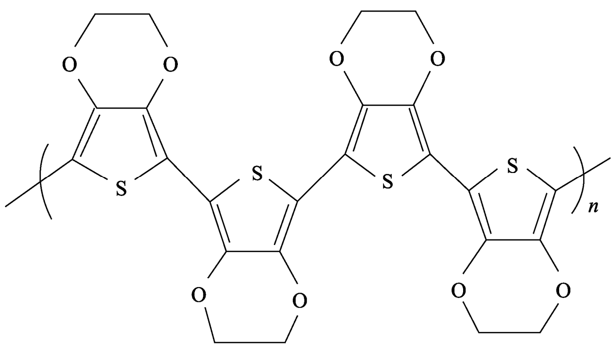


图 10 PEDOT 的主链结构
Fig.10 Backbone structure of PEDOT

4　结语

导电聚合物发展迅猛，具有质量轻、易成型，且电导率范围宽、调整范围大等优势，在气体传感器中具有广阔的发展前景。如在化工厂中 NH_3 等有害气体的溢出监控，大气中由 SO_2 等引起酸雨的有害气体含量检测，食品新鲜度的可视化监测，医疗领域中人体呼出气体成分的测定等。目前，在导电聚合物气体传感器的研究中尚存在导电聚合物稳定性差、种类单一等问题，难以大量投入生产使用。如何使导电聚合物在气体传感器中更加实用是未来的主流研究方向。首先，根据特定的要求，从功能需求角度出发，设计并研究有关聚合物单体的分子结构，通过化学修饰（接枝、增容、嵌入、纳米填充、复合等）和辐射交联等方法，合成性能更加稳定和突出的导电聚合物气敏材料。其次，采用多样化的检测手段，更好地监控导电聚合物的性能，提升传感器的灵敏度和可靠性。总之，通过各种新技术和新手段，不断提升导电聚合物基气体传感器的性能，将是一个具有深远意义的研究课题。

参考文献：

[1] SHIRAKAWA H, LOUIS E J, MACDIARMID A G, et al. Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene, (CH) X[J]. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1977(16): 578.

[2] 鹿畅. 导电高分子材料的研究进展[J]. 当代化工研究, 2018(12): 162-163.
LU Chang. Research Progress of Conductive Polymer Materials[J]. Modern Chemical Research, 2018(12): 162-163.

[3] 柯殷泽. 导电高分子材料的前沿进展[J]. 中国战略新兴产业, 2017(48): 138-139.
KE Yin-ze. Frontier Progress of Conductive Polymer Materials[J]. China Strategic Emerging Industry, 2017(48): 138-139.

[4] LETHEBY H. XXIX. On the Production of a Blue Substance by the Electrolysis of Sulphate of Aniline[J]. J Chem Soc, 1862, 15: 161-163.

[5] 马利, 汤琪. 导电高分子材料聚苯胺的研究进展[J]. 重庆大学学报(自然科学版), 2002(2): 124-127.
MA Li, TANG Qi. Research Progress of Conductive polymer Polyaniline[J]. Journal of Chongqing University (Natural Science Edition), 2002(2): 124-127.

[6] MACDIARMID A G, CHIANG J C, RICHTER A F, et al. Polyaniline: A New Concept in Conducting Polymers[J]. Synthetic Metals, 1987, 18(1/2/3): 285-290.

[7] 赵振云, 高兵, 李兰倩, 等. 导电聚苯胺的研究进展及应用[J]. 成都纺织高等专科学校学报, 2016, 33(4): 147-153.
ZHAO Zhen-yun, GAO Bing, LI Lan-qian, et al. Research Progress and Application of Conductive Polyaniline[J]. Journal of Chengdu Textile College, 2016, 33(4): 147-153.

[8] NECHTSCHEIN M, SANTIER C, TRAVERS J P, et al. Water Effects in Polyaniline: NMR and Transport Properties[J]. Synthetic Metals, 1987, 18(1/2/3): 311-316.

[9] 聂玉静, 程正载, 杨旭宇. 聚苯胺的合成及改性研究现状[J]. 化工新型材料, 2010, 38(3): 19-21.
NIE Yu-jing, CHENG Zheng-zai, YANG Xu-yu. Recent Progress on Synthesis and Modification of Polyaniline[J]. New Chemical Materials, 2010, 38(3): 19-21.

[10] SYAMKRISHNA B, PRASAD A S, REMADEVI K. Electrochemical Polymerization of Aniline Using Natural Rubber-Coated Platinum Electrode[J]. Journal of Elastomers & Plastics, 2012, 44(3): 297-306.

[11] BHADRA S, KHASTGIR D, SINGHA N K, et al. Progress in Preparation, Processing and Applications of Polyaniline[J]. Progress in Polymer Science, 2009, 34(8): 783-810.

[12] KOBAYASHI N, TESHIMA K, HIROHASHI R. Conducting Polymer Image Formation with Photoinduced Electron Transfer Reaction[J]. Journal of Materials Chemistry, 1998, 8(3): 497-506.

[13] KOBAYASHI S, UYAMA H, OHMAE M. Enzymatic Polymerization for Precision Polymer Synthesis[J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 2001, 74(4): 613-635.

[14] WANG J, ZHANG S. The Synthesis and Characterization of Polyaniline Nanorod: By the Method of Ethanol Solution Polymerization[C]// Intermnational Conference Nanomaterials: Applications & Properties, 2013: 2304-2307.

[15] 余佳莉. 钛酸镧、聚苯胺的制备及电催化氮还原应用[D]. 成都: 四川师范大学, 2021: 1-7.
YU Jia-li. Preparation of Lanthanum Titanate and Polyaniline and Their Application in the Electrocatalytic Nitrogen Reduction Reaction[D]. Chengdu: Sichuan Normal University, 2021: 1-7.

[16] 肖沅淞, 吴学亮, 王延敏, 等. 聚苯胺的应用及其机理研究进展[J]. 胶体与聚合物, 2021, 39(4): 181-184.
XIAO Yuan-song, WU Xue-liang, WANG Yan-min, et al. The Research Progress on Application and Mechanism of Polyaniline[J]. Chinese Journal of Colloid & Polymer, 2021, 39(4): 181-184.

[17] 罗贵芳. 基于金属氧化物及聚苯胺的高性能低功耗气体传感器研究[D]. 上海：上海第二工业大学, 2021: 46-47.
LUO Gui-fang. Research on High Performance and Low

Power Consumption Gas Sensor Based on Metal Oxide and Polyaniline[D]. Shanghai: Shanghai Second Polytechnic University, 2021:46-47.

[18] HIRATA Mistutoshi, SUN Liangyan. Characteristics of an Organic Semiconductor Polyaniline Film as a Sensor for NH_3 Gas[J]. Sensors and Actuators A: Physical, 1994, 40(2): 159-163.

[19] 俞勇杰, 刘磊, 郭文勇, 等. 导电聚苯胺的合成与表征[J]. 化学与生物工程, 2014, 31(9): 42-45.
YU Yong-jie, LIU Lei, GUO Wen-yong, et al. Synthesis and Characterization of Conductive Polyaniline[J]. Chemistry & Bioengineering, 2014, 31(9): 42-45.

[20] KEBICHE H, DEBARNOT D, MERZOUKI A, et al. Relationship between Ammonia Sensing Properties of Polyaniline Nanostructures and Their Deposition and Synthesis Methods[J]. Analytica Chimica Acta, 2012, 737: 64-71.

[21] MATSUGUCHI M, ASAHI T. Properties and Stability of Polyaniline Nanofiber Ammonia Sensors Fabricated by Novel On-Substrate Method[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2011, 160(1): 999-1004.

[22] KUMAR V, PATIL V, APTE A, et al. Ultrasensitive Gold Nanostar-Polyaniline Composite for Ammonia Gas Sensing[J]. Langmuir: the ACS Journal of Surfaces and Colloids, 2015, 31(48): 13247-13256.

[23] ABDULLA S, PONNUVELU D V, PULLITHADATHIL B. Rapid, Trace-Level Ammonia Gas Sensor Based on Surface-Engineered Ag Nanoclusters@Polyaniline/ Multiwalled Carbon Nanotubes and Insights into Their Mechanistic Pathways[J]. ChemistrySelect, 2017, 2(15): 4277-4289.

[24] TAI H L, JIANG Y D，XIE G Z, et al. Preparation, Characterization and Comparative NH_3-Sensing Characteristic Studies of PANI/Inorganic Oxides Nanocomposite Thin Films[J]. Journal of Materials Science & Technology, 2010, 26(7): 605-613.

[25] 朱涛, 常燕, 段力峰, 等. 聚苯胺–TiO_2 复合膜的气敏性能研究[J]. 材料开发与应用, 2020, 35(4): 1-5.
ZHU Tao, CHANG Yan, DUAN Li-feng, et al. Research on Gas Sensing Properties of PANI-TiO_2 Composite Film[J]. Development and Application of Materials, 2020, 35(4): 1-5.

[26] 田俊峰, 尹志刚, 韩光鲁, 等. ZnO 纳米片/聚苯胺制备与紫外激发室温气敏性能[J]. 电子元件与材料，2019, 38(10): 11-15.
TIAN Jun-feng, YIN Zhi-gang, HAN Guang-lu, et al. Preparation of ZnO Nanosheets/PANI and Its Gas Sensing Properties under UV Light Illumination at Room Temperature[J]. Electronic Components and Materials, 2019, 38(10): 11-15.

[27] BANDGAR D K, NAVALE S T, NAUSHAD M, et al. Ultra-Sensitive Polyaniline-Iron Oxide Nanocomposite Room Temperature Flexible Ammonia Sensor[J]. RSC Advances, 2015, 5(84): 68964-68971.

[28] 吴惠英, 姜志娟, 张锋. 导电材料聚吡咯的研究现状及应用[J]. 现代丝绸科学与技术, 2017, 32(3): 31-34.
WU Hui-ying, JIANG Zhi-juan, ZHANG Feng. Research Status and Application of Conductive Material Polypyrrole[J]. Modern Silk Science & Technology, 2017, 32(3): 31-34.

[29] 刘云霄. 电极修饰对电絮凝工艺处理电镀废水过程的影响研究[D]. 无锡: 江南大学, 2021: 10-11.
LIU Yun-xiao. Effects of Electrode Modification on the Treatment of Electroplating Wastewater through Electrocoagulation[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2021: 10-11.

[30] 汪杰. 聚吡咯及其复合材料的制备及性能研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2017: 1-2.
WANG Jie. Fabrication and Application of Polypyrrole and Its Composites[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2017: 1-2.

[31] 王雅男, 王建平, 李伟, 等. 聚吡咯胶囊合成方法与应用研究进展[J]. 材料导报, 2015, 29(1): 86-91.
WANG Ya-nan, WANG Jian-ping, LI Wei, et al. Progress of Synthesis Methods of Polypyrrole Microcapsule and Its Application[J]. Materials Review, 2015, 29(1): 86-91.

[32] SHIL H, ZHU D B. Po1ymers and Organics Olids[M]. Bei-ljing: Science Press, 1997: 228

[33] 董先明, 张淑婷, 罗颖, 等. 聚吡咯在气体传感器中的应用[J]. 材料导报, 2007, 21(1): 53-55.
DONG Xian-ming, ZHANG Shu-ting, LUO Ying, et al. Application of Polyprrole in Gas Sensors[J]. Materials Review, 2007, 21(1): 53-55.

[34] NYLANDER C, ARMGARTH M, LUNDSTROM I. An Ammonia Detector Based on a Conducting Polymer[J]. Anal Chem Symp Ser 1983: 17203-17207.

[35] YADAV A A, KULKARNI S B, LOKHANDE C D. Synthesis and Characterization of Polypyrrole Thin Film by MW-CBD Method for NH_3 Gas Sensor[J]. Polymer Bulletin, 2018, 75(10): 4547-4553.

[36] ADAV A A, KULKARNI S B, LOKHANDE C D. Lactic Acid Gas Sensor Based on Polypyrrole Thin Film[J]. Materials Letters, 2019, 236: 175-178.

[37] 王超. 聚吡咯基复合材料的制备及其对二氧化氮的气敏性研究[D]. 哈尔滨: 黑龙江大学, 2020: 3-5.
WANG Chao. Preparation of Polypyrrole-Based Composites and Its Gas Sensitivity to Nitrogen Dioxide[D]. Harbin: Helongjiang University, 2020: 3-5.

[38] CHEN Pu, ZHAO Zhi-hua, SHAO Zhi-gang, et al. Highly Selective NH_3 Gas Sensor Based on Polypyrrole/$Ti_3C_2T_x$ Nanocomposites Operating at Room Temperature[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2022, 33(9): 6168-6177.

[39] 田俊峰, 尹志刚, 韩光鲁, 等. 三维石墨烯/In_2O_3/聚吡咯复合材料制备及室温气敏性能[J]. 人工晶体学报, 2019, 48(6): 1123-1128.
TIAN Jun-feng, YIN Zhi-gang, HAN Guang-lu, et al. Preparation of Three Dimensional Graphene/In_2O_3/Polypyrrole Composites and Its Gas Sensitivity at Room Temperature[J]. Journal of Synthetic Crystals, 2019, 48(6): 1123-1128.

[40] 闻棕择. 贵金属/导电聚合物复合改性硅基气敏传感器研究[D]. 天津: 天津大学, 2019: 12-13.
WEN Zong-ze. Silicon-Based Gas Sensor Synergistically Modified by Noble Metal and Conducting Polymer[D]. Tianjin: Tianjin University, 2019: 12-13.

[41] HSIEH C H, XU Ling-hui, WANG Jie-mao, et al. Fabrication of Polypyrrole/Tin Oxide/Graphene Nanoribbon Ternary Nanocomposite and Its High-Performance Ammonia Gas Sensing at Room Temperature[J]. Materials Science and Engineering: B, 2021, 272: 115317.

[42] MOFDAL M E E, AL-HAZEEM N Z, AHMED N M, et al. Amperometric Room Temperature Hydrogen Gas Sensor Based on the Conjugated Polymers of Polypyrrole-Polyethylene Oxide Nanofibers Synthesised via Electrospinning[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2022, 33(9): 7068-7078.

[43] 肖红梅. 电磁功能纳米复合材料的制备及性能研究[D]. 北京：中国科学院研究生院(理化技术研究所), 2007: 12-14.
XIAO Hong-mei. Synthesis and Properties of the Electromagnetic Functionalized Nanocomposites[D]. Beijing: Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, 2007: 12-14.

[44] VAN MULLEKOM H. Developments in the Chemistry and Band Gap Engineering of Donor–Acceptor Substituted Conjugated Polymers[J]. Materials Science and Engineering: R: Reports, 2001, 32(1): 1-40.

[45] YAMAMOTO T, SANECHIKA K, YAMAMOTO A. Preparation of Thermostable and Electric-Conducting Poly(2, 5-thienylene)[J]. Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition, 1980, 18(1): 9-12.

[46] 林贤，吴仲墀，王辉，等. 电化学合成聚噻吩结构的光谱和电子能谱表征[J]. 功能材料, 1993, 24(5): 425-428.
LIN Xian, WU Zhong-xi, WANG Hui, et al. Spectroscopic Investigation of the Structures of Electrochemically Synthesized Polythiophene[J]. Journal of Functional Materials, 1993, 24(5): 425-428.

[47] 刘凡, 赵晓明. 聚噻吩及其衍生物 PEDOT 在吸波领域的应用现状[J]. 材料导报, 2020, 34(S1): 507-510.
LIU Fan, ZHAO Xiao-ming. Application Status of Polythiophene and Its Derivative PEDOT in Wave Absorption Field[J]. Materials Reports, 2020, 34(S1): 507-510.

[48] 佟拉嘎，王锦艳，蹇锡高，等. 烷基取代聚噻吩的化学合成与光电性能研究进展[J]. 功能高分子学报，2004, 17(3): 535-541.
TONG La-ga, WANG Jin-yan, JIAN Xi-gao, et al. Progress in Synthesis and Electro-Optical Properties of Poly(alkylthiophene)s[J]. Journal of Functional Polymers, 2004, 17(3): 535-541.

[49] 舒昕，李兆祥，夏江滨. 聚噻吩的合成方法[J]. 化学进展, 2015, 27(4): 385-394.
SHU Xin, LI Zhao-xiang, XIA Jiang-bin. Synthetic Methods for Poly(thiophene)s[J]. Progress in Chemistry, 2015, 27(4): 385-394.

[50] YOSHINO K, HAYASHI S, SUGIMOTO R I. Preparation and Properties of Conducting Heterocyclic Polymer Films by Chemical Method[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1984, 23(12A): L899.

[51] IYODA T, KITANO M, SHIMIDZU T. New Method for Preparing Poly(Benzocthiophene) thin Films by Photopolymerization[J]. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1991(22): 1618.

[52] 曹廷炳，薛面起. 无溶液聚合法制备聚噻吩膜及其在气体传感器方面的应用[C]// 2007 年全国高分子学术论文报告会论文摘要集(上册), 2007: 414.
CAO Ting-bing, XUE Mian-qi. Preparation of Polythiophene Membrane by Solution-Free Polymerization and Its Application in Gas Sensor[C]// 2007 National Polymer Academic Paper Report (Volume 1), 2007: 414.

[53] 田俊峰，尹志刚，韩光鲁，等. ZnO/聚噻吩复合材料制备及紫外光激发室温气敏性能[J]. 化工新型材料，2019, 47(11): 115-119.
TIAN Jun-feng, YIN Zhi-gang, HAN Guang-lu, et al. Preparation of ZnO/PTh and Gas Sensing Property under UV Light Illumination at Room Temperature[J]. New Chemical Materials, 2019, 47(11): 115-119.

[54] 刘娟. 聚噻吩/无机复合材料的制备及气敏性能研究[D]. 郑州：郑州大学, 2014: 14-15.
LIU Juan. Preparation and Gas Sensing Property of Polythiophene/Inorganic Composites Materials[D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2014: 14-15.

[55] 孙航. 基于聚噻吩的薄膜晶体管及其气敏特性的研究[D]. 成都：电子科技大学, 2021: 21-24.

SUN Hang. Study on Polythiophene-Based Thin Film Transistor and Its Gas Sensitive Characteristics[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2021: 21-24.

[56] 何思源, 高娜, 张赫, 等. 聚噻吩掺杂纳米 ZnO 的制备及气敏性能[J]. 化工新型材料, 2018, 46(9): 136-139.
HE Si-yuan, GAO Na, ZHANG He, et al. Preparation of Polythiophene-Doped Nano-ZnO and Their Gas Sensing Property[J]. New Chemical Materials, 2018, 46(9): 136-139.

[57] WANG Chen-chen, DING Yan-hong, LI Ming-ji, et al. Surface Acoustic Wave Sensor Based on Au/TiO_2/PEDOT with Dual Response to Carbon Dioxide and Humidity[J]. Analytica Chimica Acta, 2022, 1190: 339264.

[58] ASSADI A, SVENSSON C, WILLANDER M, et al. Field-Effect Mobility of Poly(3-Hexylthiophene)[J]. Applied Physics Letters, 1988, 53(3): 195-197.

[59] TIWARI S, SINGH A K, BALASUBRAMANIAN S K, et al. Poly-3-Hexylthiophene (P3HT)/Graphene Nanocomposite Field-Effect-Transistor as Ammonia Detector[J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2016, 16(9): 9634-9641.

[60] 李俊东. 基于聚合物 P3HT 的丙酮气体传感器研究[D]. 南京: 东南大学, 2020: 19-20.
LI Jun-dong. Research on Acetone Gas Sensor Based on Polymer P3HT[D]. Nanjing: Southeast University, 2020: 19-20.

[61] 解涛. 有机薄膜晶体管的制备及其气敏性能的研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2016: 36.
XIE Tao. Study on the Preparation and Gas Sensitive Property of Organic Thin Film Transistors[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2016: 36.

[62] 谢光忠, 吴寸雪, 蒋亚东, 等. 有机薄膜晶体管气体传感器的研究进展[J]. 电子科技大学学报, 2016, 45(4): 664-673.
XIE Guang-zhong, WU Cun-xue, JIANG Ya-dong, et al. Recent Progress of Organic Thin Film Transistors Gas Sensors[J]. Journal of University of Electronic Science and Technology of China, 2016, 45(4): 664-673.

责任编辑：彭颋