

对氨基苯磺酸修饰 MoO₃/PPy 复合 材料室温下对氨气的监测

丁宁宁^{1,2}, 孙建华^{1,2}, 韦旭^{1,2}, 孙丽霞^{1,2}

(1. 广西大学 化学化工学院, 南宁 530004; 2. 广西石化资源加工及过程强化技术重点实验室, 南宁 530004)

摘要: 氨气是一种有害的大气污染物, 对人类健康和生态环境造成严重的危害, 因此开发低能耗、高性能的氨气实时监测系统势在必行。本工作以 MoO₃ 和吡咯单体(Py)为原料, FeCl₃ 为氧化剂, 对氨基苯磺酸(pABSA)为阴离子表面活性剂, 采用原位化学氧化聚合法制备了 pABSA 修饰的 MoO₃/聚吡咯(PPy)复合材料。通过不同手段对材料的微观结构进行表征, 探究了 pABSA 修饰对 MoO₃/PPy 复合材料气敏性能的影响。结果表明: pABSA-MoO₃/PPy 复合材料在室温下对质量浓度 1×10^5 $\mu\text{g/L}$ 氨气的响应值为 188%, 为纯 PPy(22%)的~8 倍, 并且表现出优异的选择性和稳定性。气敏性能提升归因于 MoO₃ 与 PPy 之间形成的异质结以及 pABSA 的修饰使材料表面载流子增多。

关键词: 聚吡咯; MoO₃; 对氨基苯磺酸; 氨气; 气敏性能; 电荷传输

中图分类号: TB332 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2024)11-1245-09

Monitoring Ammonia at Room Temperature of *p*-Aminobenzenesulfonic Acid Modified MoO₃/PPy Composites

DING Ningning^{1,2}, SUN Jianhua^{1,2}, WEI Xu^{1,2}, SUN Lixia^{1,2}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China; 2. Guangxi Key Laboratory of Petrochemical Resource Processing and Process Intensification Technology, Nanning 530004, China)

Abstract: Ammonia is a harmful atmospheric pollutant that poses serious threats to human health and ecological environment. Therefore, the development of low-energy, high-performance and real-time ammonia monitoring system is imperative. In this study, *p*-aminobenzenesulfonic acid (pABSA) modified MoO₃/polypyrrole (PPy) composite materials were successfully prepared using an *in situ* chemical oxidation polymerization method with MoO₃ and pyrrole monomer (Py) as raw materials and FeCl₃ as an oxidant, along with pABSA as an anionic surfactant. Microstructure of the materials was characterized to explore influence of pABSA-modified MoO₃/PPy composite materials on the gas sensing performance. The results demonstrate that at room temperature, the response value of pABSA-modified MoO₃/PPy composite material to a mass concentration of 1×10^5 $\mu\text{g/L}$ ammonia is 188%, which is ~8 times higher than that of pure PPy (22%), exhibiting excellent selectivity and stability. The enhancement in sensing performance can be attributed to the formation of a heterojunction between MoO₃ and PPy as well as surface modification by pABSA leading to increased mobile charge carriers on the material's surface.

收稿日期: 2024-04-26; 收到修改稿日期: 2024-06-24; 网络出版日期: 2024-07-16

基金项目: 国家自然科学基金(22165001, 52002088); 广西自然科学基金(2018GXNSFAA294001)

National Natural Science Foundation of China (22165001, 52002088); Guangxi Natural Science Foundation Project (2018GXNSFAA294001)

作者简介: 丁宁宁(1997-), 女, 硕士研究生. E-mail: dingning1585@163.com

DING Ningning (1997-), female, Master candidate. E-mail: dingning1585@163.com

通信作者: 孙丽霞, 副教授. E-mail: binglin0628@163.com

SUN Lixia, associate professor. E-mail: binglin0628@163.com

Key words: polypyrrole; MoO_3 ; *p*-aminobenzene sulfonic acid; ammonia; gas sensitivity; charge transport

监测有毒有害气体对环境保护和人员安全尤为重要。氨气(NH_3)作为一种具有强烈刺激性气味的挥发性有机化合物(VOCs), 广泛应用于化工、化肥以及精细化学品等领域^[1-2]。根据美国职业安全与健康管理局(OSHA)发布的标准, 在 $0.25 \times 10^5 \mu\text{g/L}$ 的 NH_3 下暴露时间不能超过 8 h^[3]。高浓度氨气可能会诱发严重的呼吸系统疾病, 还会对心脏系统、眼睛和皮肤造成严重损害^[4-5]。开发具有高灵敏的室温氨气传感材料至关重要。传统的金属氧化物半导体(MOS)气敏传感器需要在高温($100 \sim 400^\circ\text{C}$)条件下工作^[6-7], 这既增加了功耗又缩短了传感器件的寿命。而导电聚合物(CP)如聚吡咯(PPy)、聚苯胺(PANI)、聚噻吩(PTh)及其复合物等可以实现室温传感且制备工艺简单, 这一研究得到了广泛关注^[8-10]。

与传统半导体材料不同, CP 是一类主链上具有 π 电子共轭体系的有机材料, 可以通过氧化还原反应进行掺杂产生极化子和双极化子, 从而影响材料的电导率。目前, PPy 因其优异的环境可监测性^[11]、高电导率^[12]和易于加工^[13]等特性而被认为是最有发展前景的 CP。但是, 基于纯 PPy 的气敏传感器灵敏度较低, 响应/恢复时间也较长。因此, 采用加入表面活性剂、负载贵金属、与金属氧化物构成异质结以及质子酸掺杂等方式改性 PPy, 以提高其气敏性能。Kaur 等^[14]采用化学氧化聚合法制备了包裹在氧化锡纳米颗粒周围的聚吡咯纳米管 PPy-SnO₂ 复合材料, 室温下该材料对 100 mg/L 氨气的灵敏度(26%)高于纯 PPy(18%)。聚合物与金属氧化物复合可以实现室温传感, 但响应值较低。Jain 等^[15]通过原位化学氧化聚合制备了 PPy-ZnO 和樟脑磺酸(CSA)掺杂的 PPy-ZnO-CSA 复合材料, 结果发现在 PPy-ZnO 纳米复合材料中掺杂质量分数 15% 的 CSA, 室温下复合材料对 $120 \mu\text{g/L}$ 氨气的响应值从 66% 增加到 79%。因此, 通过质子酸修饰 CP 复合材料, 强化材料表面电荷, 也是一种提高复合材料气敏性能的有效方法。

MoO_3 是一种 n 型宽禁带 MOS, 具有优异的物理化学性质, 其在传感器领域的应用备受关注^[16]。本研究利用 MoO_3 与 PPy 之间的协同作用, 改善 PPy 的电学特性, 提升复合材料的气敏性能, 并通过质子酸修饰改善聚合物链内以及链之间载流子的迁移。将复合材料应用于室温下 NH_3 的气敏监测, 并探究质子酸修饰对材料气敏性能的影响以及气敏强化机制。

1 实验方法

1.1 实验试剂

吡咯(Py), 山东西亚化学股份有限公司; 无水三氯化铁(FeCl_3 , 分析纯), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 无水对氨基苯磺酸(pABSA, 分析纯), 天津市科密欧化学试剂有限公司; 钼酸铵(分析纯), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 2-甲基咪唑, 上海麦克林化学试剂有限公司。

1.2 制备方法

1.2.1 $\alpha\text{-MoO}_3$ 的制备

称取 1.2360 g 钼酸铵, 搅拌溶解在 25 mL 甲醇中, 形成澄清溶液 A; 称取 0.6570 g 2-甲基咪唑, 搅拌溶解在 25 mL 甲醇中, 形成澄清溶液 B; 随后缓慢向 B 中滴加 A, 搅拌 1 h, 静置 24 h, 用甲醇离心清洗 3 次, 收集产物, 在 60°C 下干燥 12 h, 得到前驱体样品。将前驱体样品置于马弗炉中, 在 5°C/min 的加热速率下升温至 400°C 并煅烧 2 h, 冷却至室温后获得 $\alpha\text{-MoO}_3$ 。

1.2.2 MoO_3/PPy 的制备

取 $210 \mu\text{L}$ (3 mmol) Py 和 0.0224 g 上述制备好的 $\alpha\text{-MoO}_3$, 分别加入到 15 mL 去离子水中, 超声分散 30 min 后置于 5°C 低温槽中磁力搅拌; 将 5°C 预冷的含有 1.2165 g (7.5 mmol) FeCl_3 的 15 mL 去离子水逐滴缓慢添加到上述溶液中, 在 5°C 聚合反应 3 h。将得到的沉淀物分别用去离子水和乙醇离心洗涤去除杂质, 随后在 50°C 下真空干燥 12 h。添加不同质量分数(5%、10%、15%、20%)的 $\alpha\text{-MoO}_3$, 得到 MoO_3/PPy 复合材料, 将其分别命名为 MP5、MP10、MP15、MP20。

1.2.3 pABSA- MoO_3/PPy 的制备

在前述 MoO_3/PPy 制备过程中, 添加不同质量分数的 pABSA 至反应体系, 得到 pABSA- MoO_3/PPy 。将 pABSA 质量分数为 20%、30%、40%、50% 和 60% 的复合材料分别命名为 MPA20、MPA30、MPA40、MPA50、MPA60。

1.3 材料表征

采用日本理学株式会社的 Smart-lab 9KW 型 X 射线双晶粉末衍射仪(XRD)对样品的物相结构进行表征, Cu K α 射线($\lambda=0.1542 \text{ nm}$), 扫描范围 $2\theta=10^\circ \sim 80^\circ$, 扫描速率 $10^\circ/\text{min}$, 加速电压 45 kV;

采用美国赛默飞世尔科技公司的 Nicolet iS20 型傅里叶红外光谱仪(FT-IR)分析材料的官能团结构, 波数范围 500~4000 cm⁻¹; 采用拉曼光谱测试仪(Raman, 英国雷尼绍公司, in Via 型, $\lambda=532$ nm, 拉曼位移范围 200~2000 cm⁻¹)研究材料的分子结构; 采用扫描电子显微镜(SEM, 德国卡尔蔡司股份公司, sigma 300 型)观察材料的微观形貌; 使用透射电子显微镜(TEM, 日本电子株式会社, JEM- F200 型)研究材料的微观晶体结构; 采用电化学工作站(荷兰 Ivium Technologies BV 公司, Ivium-n-Stat 型)研究样品的电荷传输特性; 采用 X 射线光电子能谱仪(XPS, 美国赛默飞世尔科技公司, Escalab Xi+型)研究材料的元素价态组成。

1.4 传感器件的制备及气敏性能测试

将适量样品置于研钵中, 滴入少量乙醇混合研磨为浆料, 用毛刷将上述浆料均匀涂覆到陶瓷基板 Ag-Pd 叉指电极上, 在 50 °C 老化 12 h。使用北京艾利特有限公司 DGL-III 型配气系统和 CGS-MT 型智能分析系统分析材料的气敏性能。传感器件灵敏度 S 为材料电阻变化的相对百分比, 即按照公式(1)进行计算:

$$S = \frac{|R_g - R_a|}{R_a} \times 100\% \quad (1)$$

其中, R_a 为材料在空气中的稳定电阻, R_g 为材料与目标气体接触后的稳定电阻。

2 结果与讨论

2.1 物相结构分析

通过 X 射线衍射仪对 PPy、MoO₃/PPy(即 MP10)以及 pABSA-MoO₃/PPy(即 MPA40)复合材料的晶体结构和物相组成进行分析。如图 1 所示, PPy 在衍射角 $2\theta=25^\circ$ 处存在一个宽的衍射峰, 说明通过氧化聚合得到了无定型结构的 PPy^[17]。在 MP10 和 MPA40 的 XRD 图谱中, $2\theta=12.58^\circ$ 、 23.22° 、 25.57° 、 27.18° 、 33.57° 、 38.77° 、 49.14° 处的衍射峰归属于 α -MoO₃ (JCPDS NO.05-0508)的正交晶相, 分别与(020)、(110)、(040)、(021)、(111)、(060)、(002)晶面对应。此外, 从 XRD 图谱中可以看到 pABSA-MoO₃/PPy 复合材料的衍射峰强度明显高于 MoO₃/PPy, 这说明 pABSA 很好地分散在 MoO₃/PPy 复合材料中, 并且影响了复合材料衍射峰的强度, pABSA 与 MoO₃/PPy 复合材料之间存在相互作用^[18]。

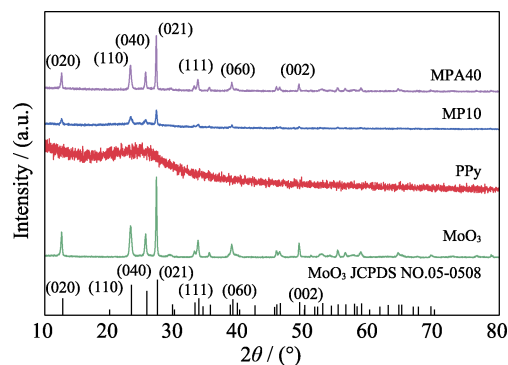


图 1 样品的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of samples

2.2 红外光谱分析

通过 FT-IR 对 PPy、MP10 和 MPA40 进行分析, 结果如图 2 所示。从图中可以观察到纯 PPy 的特征峰, 即 1118 cm⁻¹ 处的 C-N 伸缩振动峰^[19], 1400 cm⁻¹ 处属于吡咯环的振动^[20], 1539 cm⁻¹ 处为 C=C 的伸缩振动, 同时 1643 cm⁻¹ 处归因于 C=N 的振动, N-H 的伸缩振动则出现在 3123 cm⁻¹ 处^[21]。从 MPA40 的 FT-IR 谱图中观察到, C-N 的伸缩振动峰从 MP10 的 1168 cm⁻¹ 移动到 1200 cm⁻¹, 同时 C=C 振动峰从 1541 cm⁻¹ 蓝移到 1550 cm⁻¹, 这归因于 pABSA 与 MoO₃/PPy 纳米复合材料之间的相互作用。此外, 1040 cm⁻¹ 处的特征峰归属于 pABSA 的 SO₃⁻基团^[22], 证明了 pABSA-MoO₃/PPy 复合材料的结构。

2.3 拉曼光谱分析

为了更好地探索复合材料的基团种类和分子结构, 对其进行了拉曼光谱测试, 如图 3 所示。纯 PPy 的拉曼光谱图中, PPy 的伸缩模式特征峰出现在 978 和 1335 cm⁻¹ 处^[23-24], 1571 cm⁻¹ 处的特征峰则归因于 C=C 的伸缩振动, 同时 C-H 的面内变形振动峰出现在 1044 cm⁻¹ 处^[25]。在 MPA40 的拉曼光谱图中, 除了观察到 PPy 的特征峰外, MoO₃ 中的

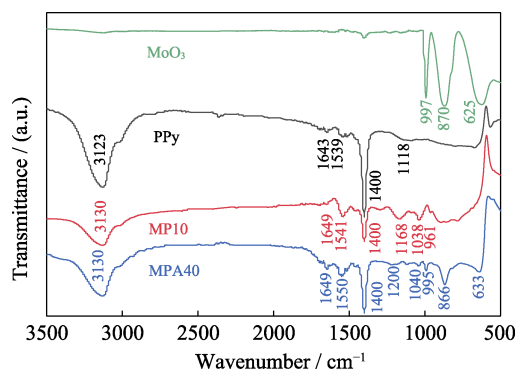


图 2 样品的 FT-IR 图谱

Fig. 2 FT-IR spectra of samples

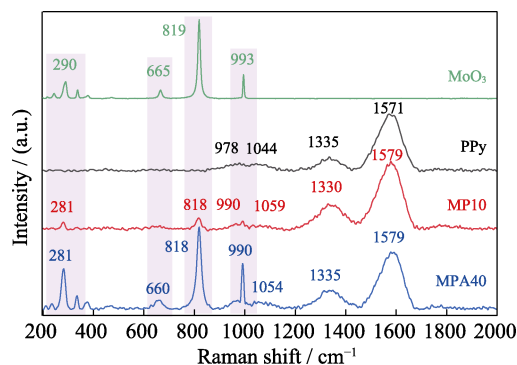


图 3 样品的拉曼光谱图

Fig. 3 Raman spectra of samples

O=Mo=O 摆动以及 Mo₂-O 的伸缩振动分别出现在 281 和 818 cm⁻¹ 处^[26]。同时发现 C=C 伸缩振动峰和 C-H 面内变形振动峰的峰位皆发生了蓝移, 其中 C=C 伸缩振动峰从 1571 cm⁻¹ 移动到 1579 cm⁻¹, 而 C-H 特征峰则从 1044 cm⁻¹ 移动到 1054 cm⁻¹。这可能是由于加入 pABSA 使 MoO₃/PPy 复合材料产生了极化子和双极化子, 而极化子增加可以提高 pABSA-MoO₃/PPy 复合材料的电导率^[27], 增强复合材料的导电性。

2.4 微观形貌分析

通过 SEM、TEM 对 pABSA-MoO₃/PPy 复合材料微观形貌进行分析, 如图 4 所示。图 4(a)为 MoO₃ 的 SEM 照片, 可以观察到 MoO₃ 整体呈现片状结构。图 4(b)为纯 PPy 典型的球形纳米颗粒微观形貌。图 4(c)则为 MoO₃/PPy 复合材料的 SEM 照片, 球形纳米颗粒 PPy 附着在片状 MoO₃ 的表面。图 4(d)显示了 pABSA-MoO₃/PPy 复合材料的微观形貌, 可以看到加入 pABSA 使大量 PPy 纳米颗粒均匀分散附着在片状 MoO₃ 的表面, 聚合物与氧化物接触得更加紧密。图 4(e)为 MPA40 复合材料的 TEM 照片, 图中 PPy 微球分散附着在 MoO₃ 的表面, 与 SEM 形貌一致。图 4(f)为 MPA40 的高分辨透射电镜图, 可以观察到 α -MoO₃ 清晰的晶格条纹, 间距为 0.172 nm, 对应于正交晶型 α -MoO₃ 的(021)晶面。晶格条纹下方呈现非晶态结构 PPy, α -MoO₃ 与 PPy 两相之间存在明显的接触界面(如红色虚线所示), 而异质结通常是指两个接触的功能半导体之间的界面区域, 推断两者之间形成了异质结界面^[28-29]。图 4(g~l)是 MPA40 的元素扫描图, 观察发现复合物中 C、N、O、S 和 Mo 元素共存, 说明形成了 pABSA-MoO₃/PPy 复合材料。综上结果表明, pABSA 影响了复合材料的形貌, 同时有利于形成 pABSA-MoO₃/PPy 复合材料。

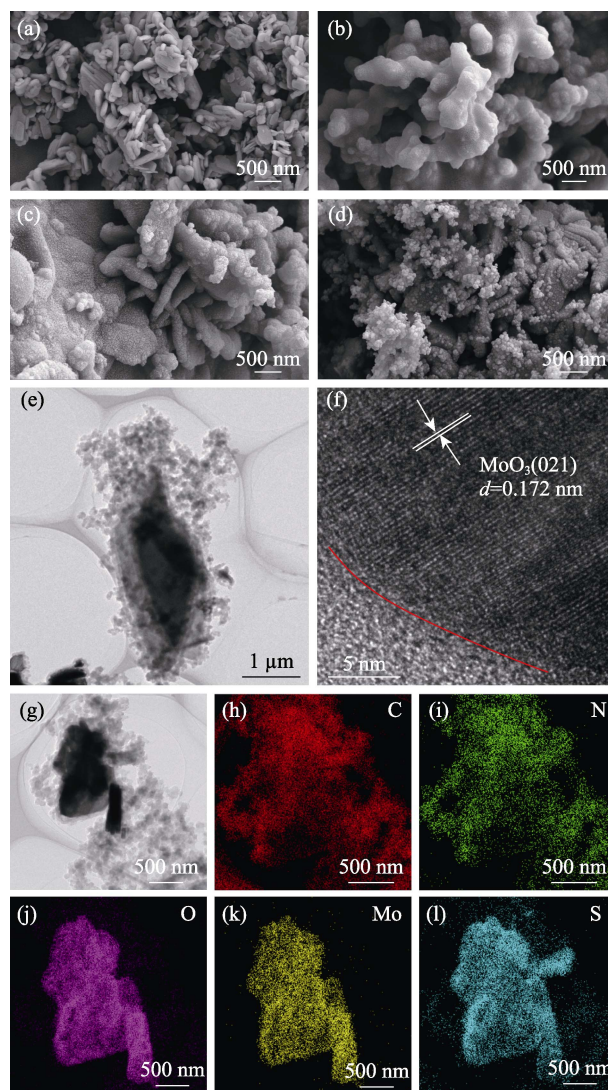


图 4 样品的电镜图和面元素扫描图

Fig. 4 Electron microscopy and surface element scanning of samples

(a-d) SEM images of (a) MoO₃, (b) PPy, (c) MP10 and (d) MPA40; (e) TEM and (f) HRTEM images of MPA40; (g-l) Element mappings of MPA40

2.5 电化学分析

首先, 对材料进行了 Zeta 电位测试, 结果见表 1。从表中可以看出, 随着 pABSA 含量增大, 修饰后复合物的 Zeta 电位呈现先增大后减小的趋势, 其中 MPA40 的 Zeta 电位为 -33 mV, 表明复合材料带负电荷^[30], 同时颗粒表面的电荷密度最高。半导体材料表面电荷受载流子浓度影响^[31], 因此 MPA40 具有较多的载流子。接着, 通过电化学阻抗谱(EIS)测试分析材料的电荷传输特性, EIS 图谱中的圆弧半径代表材料的电荷转移电阻, 半径越小, 电荷转移电阻越低^[32]。从图 5(a)中观察到, PPy、MP10 和 MPA40 的电荷转移电阻分别为 348、236 和 133 Ω , 说明 pABSA 修饰的 MoO₃/PPy 复合材料的电荷传输

阻力较小, 载流子传输能力较高^[33]。此外, 对复合材料进行了 Mott-Schottky(M-S)测试, 用于判断材料的半导体类型。图 5(b)为 MoO₃ 和 MPA40 的 M-S 曲线, MoO₃ 的 M-S 曲线斜率为正, 表明 MoO₃ 具有 n 型半导体的导电性质^[34]。MPA40 复合材料的 M-S 曲线呈现明显的倒“V”形, 推测 MoO₃ 与 PPy 之间形成了 p-n 型异质结^[35]。

2.6 表面元素及化学态分析

用 XPS 对材料的表面元素组成进行分析, 如图 6 所示。图 6(a)为 N1s 谱图, 对于 MoO₃/PPy, 特征峰分别位于 398.27、399.93 和 401.05 eV 结合能处, 其中 398.27 eV 处的峰归因于 C=N, 同时 399.93 和 401.05 eV 处的特征峰分别对应于-NH-和 C-N⁺^[36]。然而, 与 MoO₃/PPy 相比, pABSA-MoO₃/PPy 复合材料的 C1s 和 N1s 特征峰位都发生了偏移, 此现象归因于质子酸的修饰导致了 MoO₃ 和 PPy 两相之间的电荷转移^[37]。图 6(b)为 O1s 谱图, 其中 MPA40 分峰拟合后得到吸附氧(O_a)、氧空位(O_v)和晶格氧(O_L)三类特征峰^[38], 分别位于 533.01、532.10 和 531.25 eV 处。通过计算各材料中 O_a、O_v 和 O_L 的百分比含量, 发现 MPA40 的 O_v(39.57%)、O_a(34.39%)含量高于 MP10 的 O_v(30.75%)、O_a(30.86%)以及纯 PPy

的 O_v(17.55%)、O_a(18.41%)。pABSA 修饰使 MoO₃/PPy 复合材料的 O_v 与 O_a 含量增大, 而氧化物含量增加对气敏性能具有促进作用^[39]。图 6(c)则为 MPA40 的 S2p 谱图, 分峰拟合得到两个特征峰, 分别为 167.57 eV 处的 S2p_{3/2} 和 168.70 eV 处的 S2p_{1/2}, 自旋-轨道耦合产生 1.13 eV 的分裂, 此峰是由 pABSA 中的磺酸基团引起的^[40]。

2.7 气敏性能分析

通常采用选择性、灵敏度以及稳定性和重复性等指标来评价传感材料的气敏性能。所有气敏测试的工作温度皆为室温。首先探究了不同质量分数的 pABSA 对复合材料气敏性能的影响, 结果如图 7 所

表 1 材料的 Zeta 电位值

Table 1 Zeta potential of the materials	
Sample	Zeta potential/mV
PPy	-13
MP10	-18
MPA20	-25
MPA30	-27
MPA40	-33
MPA50	-30
MPA60	-30

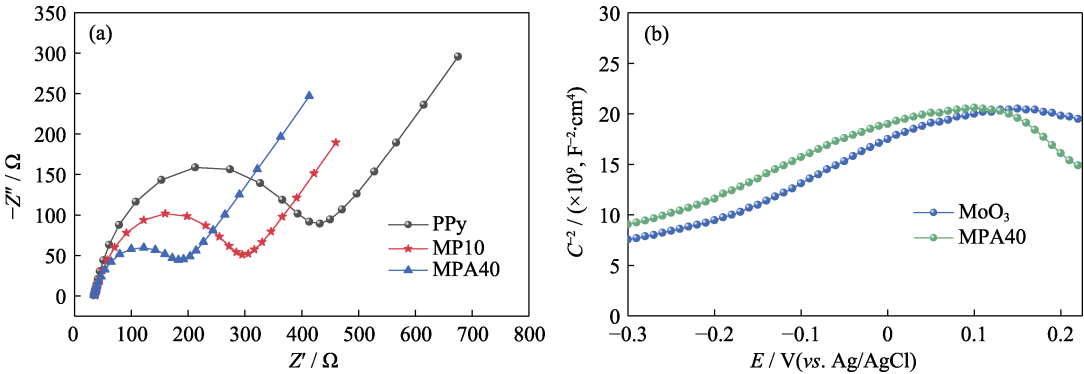


图 5 样品的电学性能测试

Fig. 5 Electrical properties tests of samples

(a) EIS plots of PPy, MP10 and MPA40; (b) Mott-Schottky plots of MoO₃ and MPA40; Colorful figures are available on website

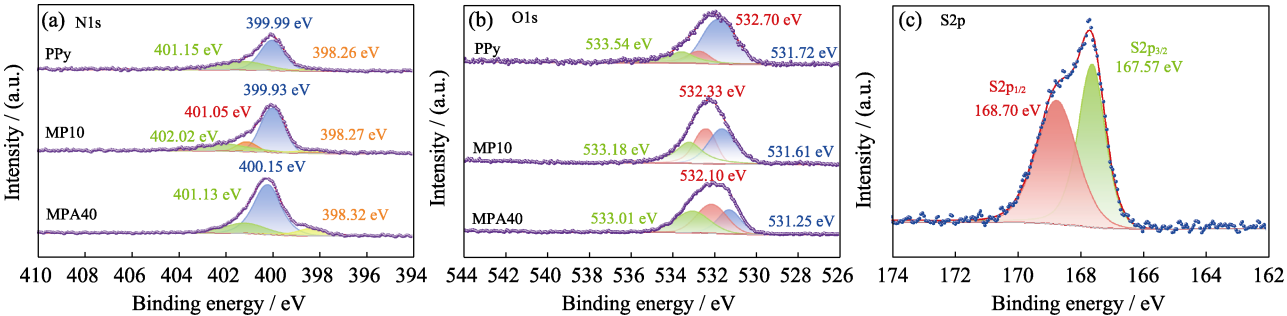


图 6 PPy、MP10 和 MPA40 的 XPS 光谱图

Fig. 6 XPS spectra of PPy, MP10, and MPA40

(a) N1s and (b) O1s of PPy, MP10, and MPA40; (c) S2p of MPA40

示。从图中发现随着 pABSA 加入量增大, MPA 系列材料对 $1 \times 10^5 \mu\text{g/L}$ 氨气的响应呈现先增大后减小的趋势, 其中 MPA40 的响应值最高(188%), 是纯 PPy(22%)的~8 倍以及 MP10(43%)的~4 倍。pABSA 是一种阴离子表面活性剂, 将其加入到 MoO_3/PPy 中增加了链结构中极化子和双极化子的含量, 从而提高了材料的电导率, 进而改善了材料的气敏性能^[41]。

选择性是指传感材料检测特定气体的能力, 在实际应用中尤为重要。为了探究材料对其它种类气体的抗干扰能力, 在室温下将 PPy、MP10 以及 MPA40 置于 $1 \times 10^5 \mu\text{g/L}$ 的氨气、丙酮、甲醇、甲醛、三乙胺、乙醇、三甲胺、甲酰胺和苯胺九种不同气体中进行灵敏度测试, 结果如图 8 所示。MPA40 对氨气呈现出极高的灵敏度, 显著高于其它气体, 表明该材料对氨气具有优异的选择性。

为了探究样品对不同浓度水平氨气的瞬态传感性能, 在室温下将 PPy、MP10 以及 MPA40 置于 $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^5 \mu\text{g/L}$ 的氨气气氛中进行测试, 三种材料的暂态响应曲线如图 9(a)所示。可以观察到, 材料的响应值随着氨气浓度水平的升高而增大, 这是

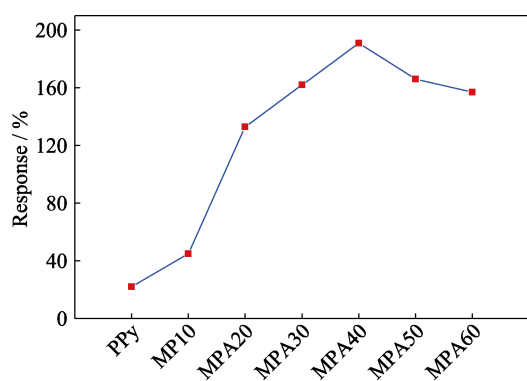


图 7 室温下样品对 $1 \times 10^5 \mu\text{g/L}$ NH_3 的灵敏度
Fig. 7 Sensitivity of samples to $1 \times 10^5 \mu\text{g/L}$ NH_3 at room temperature

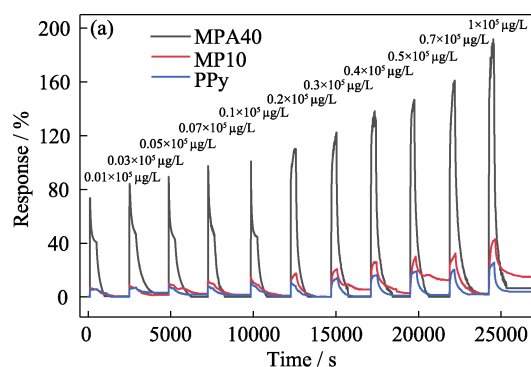


图 9 纯 PPy、MP10、MPA40 对不同浓度水平氨气的(a)暂态响应和(b)线性拟合曲线
Fig. 9 (a) Transient response and (b) linear fitting curves of pure PPy, MP10 and MPA40 to different concentration levels of ammonia

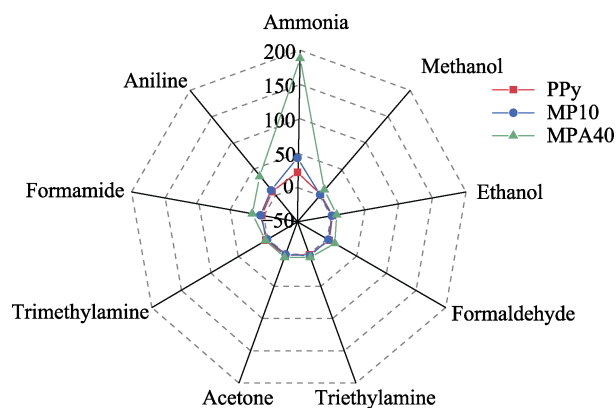
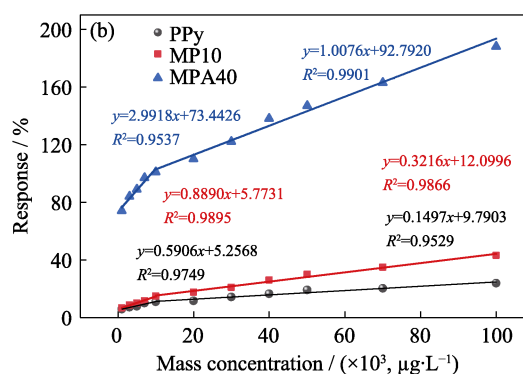


图 8 PPy、MP10 和 MPA40 在室温下对不同目标气体的灵敏度
Fig. 8 Sensitivity of PPy, MP10 and MPA40 to different target gases at room temperature

由于氨气浓度增大, NH_3 分子向聚合物纳米复合材料的扩散速率增加, 大量的氨气分子吸附于材料表面并与氧物种反应, 从而导致高的气体响应。图 9(b)为三种材料对氨气的响应值与气体浓度水平之间的关系, 其中 MPA40 在低浓度水平和高浓度水平内的线性拟合方程分别为 $y=2.9918x+73.4426$ 和 $y=1.0076x+92.7920$, 拟合相关系数 R^2 分别为 0.9537 和 0.9901, 都具有良好的线性关系。其中, 材料在低浓度水平氨气中时, 其表面有足够的吸附位点与气体分子反应^[42], 因此相较于高浓度水平反应更加灵敏, 线性拟合的斜率更大。

进一步探究材料的重复性和稳定性, 图 10(a)显示了在室温下 MPA40 对 $1 \times 10^5 \mu\text{g/L}$ 氨气的 5 个循环测试周期, 皆显示出良好的重复性。此外, 还对 PPy 和 MPA40 进行了室温下 $1 \times 10^5 \mu\text{g/L}$ 氨气为期 30 d 的长期稳定性测试, 如图 10(b)所示, MPA40 响应值在 30 d 内皆未出现显著变化, 表明材料具有良好的稳定性。



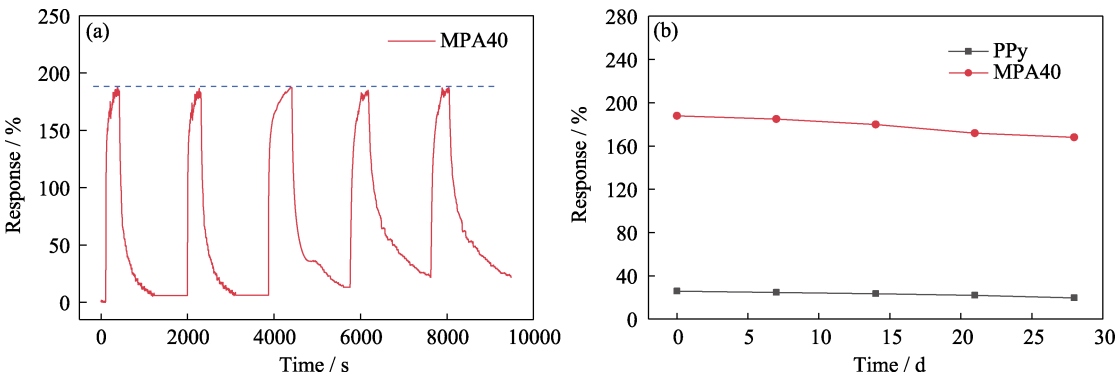


图 10 样品对 1×10⁵ µg/L 氨气的(a)重复性和(b)长期稳定性测试
Fig. 10 (a) Repeatability and (b) long-term stability tests of samples for 1×10⁵ µg/L ammonia

将 pABSA-MoO₃/PPy 对氨气的气敏传感性能与其它材料进行比较, 从表 2 可以看出 pABSA-MoO₃/PPy 复合材料在室温下对氨气能够实现高灵敏监测, 可作为低能耗 NH₃ 气敏材料的理想候选者。

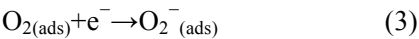
表 2 不同材料对氨气的气敏性能比较

Table 2 Ammonia sensing properties of different materials				
Material	T/°C	Mass concentration/(µg·L ⁻¹)	Response/%	Ref.
PPy	RT	1×10 ⁵	34.7	[43]
PPy-V ₂ O ₅ -MnO ₂	RT	0.2×10 ⁵	45.67	[44]
MXene/MoS ₂ /PPy	RT	0.1×10 ⁵	108	[45]
PPy/CeO ₂	RT	50×10 ⁵	93.4	[46]
NiO/PPy	RT	45	65	[47]
rGO-PPy-SnO ₂	RT	0.1×10 ⁵	53	[48]
PPy-ZnO-CSA	RT	1.2×10 ⁵	79	[15]
pABSA-MoO ₃ /PPy	RT	1×10 ⁵	188	This work

RT: Room temperature.

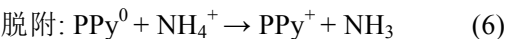
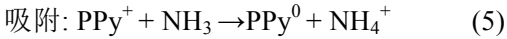
2.8 气敏机理

pABSA-MoO₃/PPy 复合材料的传感机制主要是目标气体在材料表面吸附/脱附而引起的电阻变化。当 pABSA-MoO₃/PPy 复合材料暴露在干燥空气中时, 氧分子自发地吸附至表面, 捕获电子形成吸附氧离子 O₂⁻, 如式(2)和式(3)所示, 同时材料表面形成空穴累积层, 载流子浓度升高, 电阻减小^[45]。

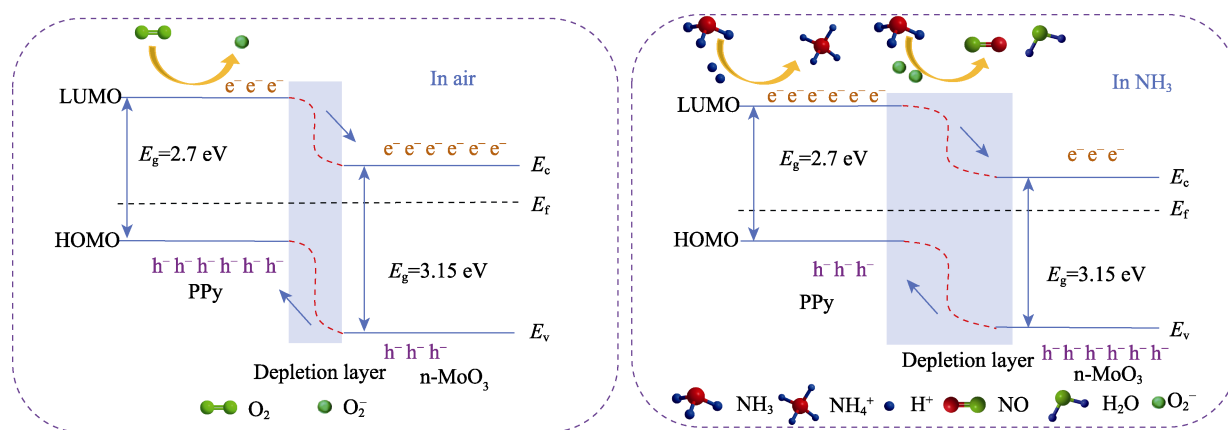


当通入氨气时, pABSA-MoO₃/PPy 复合材料同

时发生两个反应。一方面, NH₃ 分子与 O₂⁻ 反应生成大量电子, 如式(4)所示; 另一方面, NH₃ 分子从 PPy 的 N⁺-H 中夺取质子, 形成 NH₄⁺, 如式(5)所示, 使得空穴浓度降低, 电阻增加。当撤出氨气后, pABSA-MoO₃/PPy 复合材料发生如式(6)的脱附反应, 相应空穴浓度升高, 电阻降低^[49]。



pABSA-MoO₃/PPy 复合材料气敏性能提升可以归因于 MoO₃ 与 PPy 之间形成的异质结以及加入质子酸使材料表面载流子增多。气敏机理图如图 11 所示。首先, 当 p 型导电聚合物 PPy 与 n 型无机材料 MoO₃ 接触后, 由于 MoO₃ 的费米能级高于 PPy, 电子从 MoO₃ 转移到 PPy, 同时 PPy 的空穴反向流动, 直至费米能级达到平衡, 界面处形成耗尽区和内部电场, 阻止电子和空穴进一步扩散。当复合材料暴露在还原性气体 NH₃ 中时, NH₃ 分子上的自由孤对电子注入到 PPy 主链, 使得复合材料的载流子浓度降低, 界面耗尽层变宽, 传感电阻增大。当撤出 NH₃ 通入空气时, 电子耗尽层变窄, 此时电阻减小。其次, 加入 pABSA 不仅改变了聚合物纳米复合材料的化学和结构性质, 还形成了更多的活性中心吸附气体分子。由 FT-IR、Raman、EIS、SEM 及 XPS 测试结果可知, 加入 pABSA 使 PPy 分子的-NH 基质子化, 导致 PPy 与 pABSA 分子通过静电吸引而形成离子键, 磺酸基团为 PPy 提供质子^[50], 从而使 pABSA-MoO₃/PPy 复合材料形成更多的极化子和双极化子, 表面载流子数量增多, 材料气敏性能提升。此外复合材料的吸附氧和氧空位含量增多, 也是气敏性能得到极大改善的重要原因。

图 11 pABSA-MoO₃/PPy 复合材料气敏机理示意图Fig. 11 Schematic diagram of gas sensing mechanism of pABSA-MoO₃/PPy composites

3 结论

本研究采用原位化学氧化聚合法制备了 pABSA-MoO₃/PPy 复合材料, 探究了 pABSA 修饰对 MoO₃/PPy 复合材料气敏性能的影响。结果表明, 加入 pABSA 使复合材料在室温下对 $1 \times 10^5 \mu\text{g/L}$ 氨气的响应值达到 188%, 为 PPy 灵敏度(22%)的~8 倍, 同时该复合材料表现出优异的选择性和良好的稳定性。通过各类表征发现, pABSA 修饰使复合材料形成极化子和双极化子, 表面载流子增多, 产生更多的活性吸附位点, 从而提升了材料的气敏性能。pABSA-MoO₃/PPy 复合材料制备简易, 成本低廉, 作为低能耗的室温氨气传感材料有较好的发展前景。

参考文献:

- [1] GUPTA V, MALIK R, KUMAR L. Highly efficient and cost-effective polyaniline-based ammonia sensor on the biodegradable paper substrate at room temperature. *Materials Chemistry and Physics*, 2023, **310**: 128388.
- [2] LI P P, WANG B, QIN C, *et al.* Band-gap-tunable CeO₂ nanoparticles for room-temperature NH₃ gas sensors. *Ceramics International*, 2020, **46**(11): 19232.
- [3] KWAK D, LEI Y, MARIC R. Ammonia gas sensors: a comprehensive review. *Talanta*, 2019, **204**: 713.
- [4] YUAN K P, ZHU L Y, YANG J H, *et al.* Precise preparation of WO₃@SnO₂ core shell nanosheets for efficient NH₃ gas sensing. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, **568**: 81.
- [5] GAUTAM S K, PANDA S. Highly sensitive Cu-ethylenediamine/PANI composite sensor for NH₃ detection at room temperature. *Talanta*, 2023, **258**: 124418.
- [6] NAKATE U T, BHUYAN P, YU Y T, *et al.* Synthesis and characterizations of highly responsive H₂S sensor using p-type Co₃O₄ nanoparticles/nanorods mixed nanostructures. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, **47**(12): 8145.
- [7] WEN X H, SUN J H, SUN L X, *et al.* Preparation and acetone sensing properties of CuO-CeO₂ nanocomposites with p-n heterostructures. *Fine Chemistry*, 2021, **38**(4): 736.
- [8] ANANDA S R, KUMARI L, MURUGENDRAPPA M V. Studies on room-temperature acetone sensing properties of ZnCo₂O₄/PPy and MnCo₂O₄/PPy nanocomposites for diabetes diagnosis. *Applied Physics A*, 2022, **128**(8): 669.
- [9] SETKA M, CALAVIA R, VOJKUVKA L, *et al.* Raman and XPS studies of ammonia sensitive polypyrrole nanorods and nanoparticles. *Scientific Reports*, 2019, **9**: 8465.
- [10] GAO L, YIN C Q, LUO Y Y, *et al.* Facile synthesis of the composites of polyaniline and TiO₂ nanoparticles using self-assembly method and their application in gas sensing. *Nanomaterials*, 2019, **9**(4): 493.
- [11] SETKA M, BAHOS F A, MATATAGUI D, *et al.* Love wave sensors based on gold nanoparticle-modified polypyrrole and their properties to ammonia and ethylene. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020, **304**: 127337.
- [12] SOOD Y, PAWAR V S, MUDILA H, *et al.* A review on synthetic strategies and gas sensing approach for polypyrrole-based hybrid nanocomposites. *Polymer Engineering and Science*, 2021, **61**(12): 2949.
- [13] ZHANG D Z, WU Z L, ZONG X Q, *et al.* Fabrication of polypyrrole/Zn₂SnO₄ nanofilm for ultra-highly sensitive ammonia sensing application. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, **274**: 575.
- [14] KAUR A, KUMAR R. Sensing of ammonia at room temperature by polypyrrole-tin oxide nanostructures: investigation by Kelvin probe force microscopy. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2016, **245**: 113.
- [15] JAIN S, KARMAKAR N, SHAH A, *et al.* Ammonia detection of 1-D ZnO/polypyrrole nanocomposite: effect of CSA doping and their structural, chemical, thermal and gas sensing behavior. *Applied Surface Science*, 2017, **396**: 1317.
- [16] MA Y Z, ZHANG S, WANG Q, *et al.* Ag-decorated MoO₃ microspheres gas sensor for triethylamine detection with rapid response/recovery. *Inorganic Chemistry Communications*, 2023, **157**: 111442.
- [17] WANG C, YANG M, LIU L H, *et al.* One-step synthesis of polypyrrole/Fe₂O₃ nanocomposite and the enhanced response of NO₂ at low temperature. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, **560**: 312.
- [18] MANE A T, NAVALE S T, PATIL V B. Room temperature NO₂ gas sensing properties of DBSA doped PPy-WO₃ hybrid nanocomposite sensor. *Organic Electronics*, 2015, **19**: 15.
- [19] SOBHANI-NASAB A, BEHVANDI S, KARIMI M A, *et al.* Synergetic effect of graphene oxide and C₃N₄ as co-catalyst for enhanced photocatalytic performance of dyes on Yb₂(MoO₄)₃/YbMoO₄ nanocomposite. *Ceramics International*, 2019, **45**(14): 17847.
- [20] NEISI Z, ANSARI-ASL Z, JAFARINEJAD-FARSANGI S, *et al.*

- Synthesis, characterization and biocompatibility of polypyrrole/Cu(II) metal-organic framework nanocomposites. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2019, **178**: 365.
- [21] ZHOU K F, SHEN D F, LI X, *et al.* Molybdenum oxide-based metal-organic framework/polypyrrole nanocomposites for enhancing electrochemical detection of dopamine. *Talanta*, 2020, **209**: 120507.
- [22] NALAGE S R, NAVALE S T, MANE R S, *et al.* Preparation of camphor-sulfonic acid doped PPy-NiO hybrid nanocomposite for detection of toxic nitrogen dioxide. *Synthetic Metals*, 2015, **209**: 426.
- [23] DUONG N H, NGUYEN T T, TRAN D V, *et al.* Synergistic effects in the gas sensitivity of polypyrrole/single wall carbon nanotube composites. *Sensors*, 2012, **12**(6): 7965.
- [24] IDRIS N H, WANG J Z, CHOU S L, *et al.* Effects of polypyrrole on the performance of nickel oxide anode materials for rechargeable lithium-ion batteries. *Journal of Materials Research*, 2011, **26**(7): 860.
- [25] JIAO Y, CHEN G, CHEN D H, *et al.* Bimetal-organic framework assisted polymerization of pyrrole involving air oxidant to prepare composite electrodes for portable energy storage. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, **5**(45): 23744.
- [26] ZAKHAROVA G S, SCHMIDT C, OTTMANN A, *et al.* Microwave-assisted hydrothermal synthesis and electrochemical studies of α - and h-MoO₃. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2018, **22**(12): 3651.
- [27] RAUT B T, CHOUGULE M A, GHANWAT A A, *et al.* Polyaniline-CdS nanocomposites: effect of camphor sulfonic acid doping on structural, microstructural, optical and electrical properties. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, 2012, **23**(12): 2104.
- [28] WEI Z Q, HOU S, LIN X, *et al.* Unexpected boosted solar water oxidation by nonconjugated polymer-mediated tandem charge transfer. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, **142**(52): 21899.
- [29] YU W L, LI F, HUANG T, *et al.* Go beyond the limit: rationally designed mixed-dimensional perovskite/semiconductor heterostructures and their applications. *Innovation*, 2023, **4**(1): 100363.
- [30] HAN Z Z, WANG J J, LIAO L, *et al.* Phosphorus doped TiO₂ as oxygen sensor with low operating temperature and sensing mechanism. *Applied Surface Science*, 2013, **273**: 349.
- [31] HONGSITH N, CHANSURIYA S, KOENROBKET S, *et al.* Investigating of transition state on the Pd-Au decorated ZnO nanoparticle layers for gas sensor application. *Heliyon*, 2023, **9**(9): 19402.
- [32] CHANG J N, ZHANG H J, CAO J L, *et al.* Ultrahigh sensitive and selective triethylamine sensor based on h-BN modified MoO₃ nanowires. *Advanced Powder Technology*, 2022, **33**(2): 103432.
- [33] IKRAM M, LIU L J, LV H, *et al.* Intercalation of Bi₂O₃/Bi₂S₃ nanoparticles into highly expanded MoS₂ nanosheets for greatly enhanced gas sensing performance at room temperature. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, **363**: 335.
- [34] YU J G, YUE L, LIU S W, *et al.* Hydrothermal preparation and photocatalytic activity of mesoporous Au-TiO₂ nanocomposite microspheres. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2009, **334**(1): 58.
- [35] ZHAO H Y, SUN J H, LIU J M, *et al.* UV-triggered carrier transport regulation of fibrous NiO/SnO₂ heterostructures for triethylamine detection. *Chemical Engineering Journal*, 2023, **476**: 146687.
- [36] LI X, SUN L J, YANG X Y, *et al.* Enhancing the colorimetric detection of H₂O₂ and ascorbic acid on polypyrrole coated fluconazole-functionalized POMOFs. *Analyst*, 2019, **144**(10): 3347.
- [37] ZHANG J, WU C Y, LI T, *et al.* Highly sensitive and ultralow detection limit of room-temperature NO₂ sensors using *in-situ* growth of PPy on mesoporous NiO nanosheets. *Organic Electronics*, 2020, **77**: 105504.
- [38] QIAO T T, WANG G S, SHEN Y B, *et al.* Rational design of CuO/In₂O₃ heterostructures with flower-like structures for low temperature detection of formaldehyde. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, **896**: 16959.
- [39] LIU J Y, DAI M J, WANG T S, *et al.* Enhanced gas sensing properties of SnO₂ hollow spheres decorated with CeO₂ nanoparticles heterostructure composite materials. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, **8**(10): 6669.
- [40] ANDREOLI E, ROONEY D A, REDINGTON W, *et al.* Electrochemical deposition of hierarchical micro/nanostructures of copper hydroxysulfates on polypyrrole-polystyrene sulfonate films. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, **115**(17): 8725.
- [41] KARMAKAR N, FERNANDES R, JAIN S, *et al.* Room temperature NO₂ gas sensing properties of p-toluenesulfonic acid doped silver-polypyrrole nanocomposite. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, **242**: 118.
- [42] XU L, GE M Y, ZHANG F, *et al.* Nanostructured of SnO₂/NiO composite as a highly selective formaldehyde gas sensor. *Journal of Materials Research*, 2020, **35**(22): 3079.
- [43] LAWANIYA S D, KUMAR S, YU Y, *et al.* Ammonia sensing properties of PPy nanostructures (urchins/flowers) towards low-cost and flexible gas sensors at room temperature. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2023, **382**: 133566.
- [44] MALOOK K, KHAN H, SHAH M. Ammonia sensing behavior of polypyrrole-bimetallic oxide composites. *Polymer Composites*, 2020, **41**(7): 2610.
- [45] LU L, LIU M Y, SUI Q L, *et al.* MXene/MoS₂ nanosheet/polypyrrole for high-sensitivity detection of ammonia gas at room temperature. *Materials Today Communications*, 2023, **35**: 106239.
- [46] HUSAIN A, AL-ZAHRANI S A, AL OTAIBI A, *et al.* Fabrication of reproducible and selective ammonia vapor sensor-pellet of polypyrrole/cerium oxide nanocomposite for prompt detection at room temperature. *Polymers*, 2021, **13**(11): 1829.
- [47] HIEN H T, THU D T A, NGAN P Q, *et al.* High NH₃ sensing performance of NiO/PPy hybrid nanostructures. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, **340**: 129986.
- [48] AMITH S L, GURUNATHAN K. Active sites tailored rGO-PPy nanosheets with high crystalline tetragonal SnO₂ nanocrystals for ammonia e-sensitization at room temperature. *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, **960**: 170819.
- [49] SHEN C Y, HUNG T T, CHUANG Y W, *et al.* Room-temperature NH₃ gas surface acoustic wave (SAW) sensors based on graphene/PPy composite films decorated by Au nanoparticles with ppb detection ability. *Polymers*, 2023, **15**(22): 4353.
- [50] PATOWARY B B, LASKAR S, NARZARY R, *et al.* Synthesis, characterization, and study of NO₂ gas sensing behavior of CSA doped PANi-Ta₂O₅ nanocomposite. *IEEE Sensors Journal*, 2020, **20**(7): 3429.