

http://pmse.scu.edu.cn

# 聚(3,4-乙烯二氧噻吩)-聚苯乙烯磺酸及其 复合材料气敏性能研究进展

石宇<sup>1</sup>, 李雪<sup>1</sup>, 王慧宇<sup>1</sup>, 胡玮玥<sup>1</sup>, 王明昊<sup>2</sup>, 陈淑芬<sup>2</sup>

(1.南京工程学院机械工程学院,江苏南京211167;2.南京邮电大学信息材料与纳米技术研究院,江苏南京210023)

**摘要:**聚(3,4-乙烯二氧噻吩)-聚苯乙烯磺酸(PEDOT:PSS)作为极重要的一种导电聚合物,由于其简便的制备方法、较高的导电性能、稳定的化学性质、独特的传感机理而逐渐被应用于气体传感器领域。然而,制备具有高灵敏度、良好选择性的PEDOT:PSS基气敏材料仍是一大挑战。文中综述了近几年来基于PEDOT:PSS及其复合物材料的气敏元件的研究进展,重点介绍了纯相PEDOT:PSS、PEDOT:PSS与聚合物复合材料、PEDOT:PSS与无机半导体(金属及金属氧化物)以及与碳材料等复合材料的气敏特性及机理,总结并展望了PEDOT:PSS及其复合材料在结构、工艺等方面的发展趋势。

**关键词:**聚(3,4-乙烯二氧噻吩)-聚苯乙烯磺酸;复合材料;气敏机理;气体传感器

**中图分类号:**                      **文献标识码:** A                      **文章编号:** 1000-7555(2022)09-000

聚(3,4-乙烯二氧噻吩)-聚苯乙烯磺酸(PEDOT:PSS)是一种常见的导电聚合物,由于其电导率高、分子构成简单、易合成、环境稳定性好、能隙小等特性被逐渐应用在气体传感器领域<sup>[1]</sup>。气体传感器在医学检测、环境监测、交通管制等重要行业中发挥着重要的作用。目前,市场上主流的气体传感器还是以金属氧化物半导体传感器为主<sup>[2]</sup>,如SnO<sub>2</sub><sup>[3,4]</sup>, ZnO<sup>[5,6]</sup>, WO<sub>3</sub><sup>[7]</sup>等,但因其工作温度较高、气体选择性较差、合成成本高,因此未能得到广泛应用。而PEDOT:PSS具有合成工艺简单、热导率低、电导率高等优点,已经引起各国研究者的注意。本文主要介绍PEDOT:PSS及其复合材料用于气体传感器方面的研究进展。

## 1 PEDOT:PSS

PEDOT:PSS其分子结构如图1所示。由于其电导率高、能隙小等物理特性,在气体传感器应用中有着不错的前景。Tang等<sup>[8]</sup>用纳米级软刻技术在硅衬底上制备了宽度为70 nm的PEDOT:PSS纳米线,在室温下对氨气(NH<sub>3</sub>)和二氧化氮(NO<sub>2</sub>)的检测极限分别为0.557 mg/m<sup>3</sup>和0.047 mg/m<sup>3</sup>;与

PEDOT:PSS薄膜相比,拥有更快的响应恢复时间57 s和162 s,主要是由于纳米线比薄膜具有更大的比表面积,能够吸附更多的气体分子,通过这种纳米级的软刻技术可以更加简单方便制备出低成本且性能更优的气体传感器。Jaruwat等<sup>[9]</sup>首次以PEDOT:PSS为传感层制备了用于氨检测的器件,在室温下,传感器对69.65~696.5 mg/m<sup>3</sup>的氨气有很好的选择性和线性响应。由于PEDOT:PSS的p型性质,当接触到还原性目标气体时,目标气体作为电子供体, PEDOT:PSS上的载流子增加,电阻减小。Zhang等<sup>[10]</sup>首次在胶带上制备了检测乙醇的柔性气体传感器,检测饱和乙醇浓度范围为5%~60%,有较好的线性变化,响应恢复时间约为15 s和41 s,将普通的衬底替换为胶带能大大提高气体传感器的灵活性和适应性。Rivadeneira等<sup>[11]</sup>通过喷墨打印技术在聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)衬底上以PEDOT:PSS为传感层制备了测试湿度和温度的传感器件,通过对20~70 °C温度范围和20%~90%湿度范围进行测试,研究发现传感器对温度表现出高线性响应,在湿度超过70%后,器件电阻急剧下降,这是由于PEDOT:PSS薄膜吸水饱和后,在表面形成凸形的弯月面,会

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2022.0200

收稿日期:2022-01-03

基金项目:国家自然科学基金资助项目(62074083);江苏省研究生科研与实践创新计划项目(SJCX21\_0928)

通讯联系人:李雪,主要从事先进功能传感器研究, E-mail: lxlx9721@njit.edu.cn

吸收由 PSS 组成的薄膜,从而留下绝缘的 PEDOT 薄膜,导致电阻急剧下降。对于单纯的 PEDOT:PSS 材料,其总体性能及适用性的提高可以通过:1)尽量减小材料颗粒尺寸;2)改变传感器结构,例如采用柔性衬底等;3)改善沉积技术,例如喷墨打印等更加方便快捷、低成本的技术。

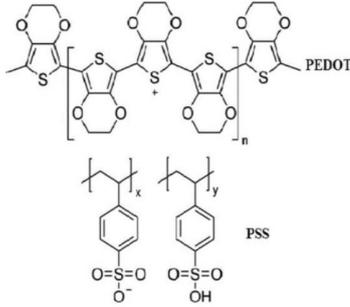


Fig.1 Molecular structure of PEDOT: PSS

## 2 PEDOT:PSS 与无机半导体及与金属材料的复合

### 2.1 PEDOT:PSS 与金属氧化物复合

目前,已经商业化的气体传感器仍然存在着不少的问题。影响其广泛应用的原因之一是需要提供较高的工作温度,一般的金属氧化物半导体传感器需要在 150~400 °C 的温度才能正常工作<sup>[12]</sup>,然而在与 PEDOT:PSS 复合之后,传感器在室温下也可以有较高的响应。Lee 等<sup>[13]</sup>将二氧化锡( $\text{SnO}_2$ )纳米粒子与 PEDOT:PSS 复合制备了一种具有高电容性能、高导电率的超级电容器,与纯 PEDOT:PSS 相比,复合材料的电容性能更加优越,归因于其有着更大的比表面积和  $\text{SnO}_2$  纳米颗粒的赝电容。Shinde 等<sup>[14]</sup>在 PET 衬底上制备了一系列氧化钨( $\text{WO}_3$ )/PEDOT:PSS 复合材料的气体传感器,其扫描电镜照片如图 2,当  $\text{WO}_3$  的含量为 2.0 g/mL 时,对 150.55  $\text{mg/m}^3$   $\text{NO}_2$  有着最高响应 2.31,且发现当  $\text{WO}_3$  含量低于 2.0 g/mL 时,复合材料整体由 PEDOT:PSS 主导呈 p 型,与氧化性气体接触,载流子减少,材料的电阻增加,器件的整体响应减弱。Ram 等<sup>[15]</sup>通过化学混合和浇铸技术在玻璃基板上制备了 PEDOT:PSS/ $\text{WO}_3$  复合材料传感器,对 950.93  $\text{mg/m}^3$  液化石油气(LPG),响应恢复时间分别为 29.4 s 和 54 s。Ram 等<sup>[16]</sup>研究了离子束照射对 PEDOT:PSS/ $\text{WO}_3$  复合材料的气敏性能影响,复合材料薄膜在经过离子束照射后,与原始薄膜相比传感器响应有所下降,他们认为这可能是因为材料形成了缺陷(材料炭化)或离子束使材料的连续性有所下降。Khasim 等<sup>[17]</sup>研究了 PEDOT:PSS 与二氧化钛( $\text{TiO}_2$ )纳米复合材料的气敏性能以及湿

度对传感器响应的影响,在浓度 306.7  $\text{mg/m}^3$  的一氧化氮( $\text{NO}$ )下,复合材料薄膜的灵敏度为 96%,同时在湿度范围为 10%~90% 时,传感器的响应几乎不变、保持稳定。原因归纳以下几点:1) p 型的 PEDOT:PSS 与 n 型的  $\text{TiO}_2$  形成了 p-n 异质结,使得载流子可以更轻易地通过薄膜;2) 由于纳米  $\text{TiO}_2$  粒子的存在,在复合材料薄膜有了更大的比表面积,可以吸附更多的气体分子。Tu 等<sup>[18]</sup>通过退火控制氧化锌( $\text{ZnO}$ )纳米棒/PEDOT:PSS 复合材料的氧空位,发现在氮气中退火的复合材料的气敏性能有显著的提升,这是由于退火可以调整纳米的缺陷特性,从而可以改善复合材料的 p-n 异质结,进而提升气敏性能。金属氧化物(纳米级)掺入 PEDOT:PSS 一方面可以增加材料表面的粗糙度,使得比表面积增强,气敏性能显著提升;另一方面复合材料之间有利于形成异质结,有助于载流子的流动,进一步提升气敏性能,同时对掺杂的金属氧化物的浓度进行优化也是极为重要的,过多或过少都会使导电通道变得单一,不利于性能的提高。

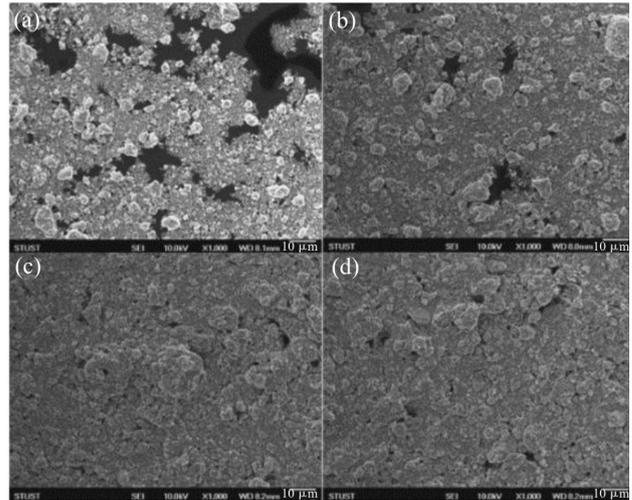


Fig.2 SEM photos of (a)0.25 g/mL, (b)0.5 g/mL, (c)1.0 g/mL and (d) 2.0 g/mL  $\text{WO}_3$  content of composite

### 2.2 PEDOT:PSS 与纳米金属材料复合

纳米级金属材料因其具有极强的催化作用,与 PEDOT:PSS 复合可以显著增强器件的传感性能,然而纳米金属材料的制备对工艺和条件要求极为苛刻,传统的金属材料制备方法如冶炼、热处理等极难获得纳米级的金属材料,所以近年来对这方面的报道还不多。Zhu 等<sup>[19]</sup>利用电化学技术在 PEDOT:PSS 上生长了钚(Pb)传感层,研究其对氢气( $\text{H}_2$ )的响应,发现当  $\text{H}_2$  浓度高于 1% 时,传感器响应时间缩短至 34 ( $\pm 6$  s),当浓度增加到 4% 时传感器的响应时间达到下限 19 ( $\pm 4$  s),与未生长 Pb 传感层相比,

响应时间显著缩短。Khalil 等<sup>[20]</sup>将金纳米粒子填充在 PEDOT:PSS 上, 研究其对挥发性有机物 (VOCs) 的不敏感性, 发现当金纳米粒子的填充量达到阈值 5% (质量分数) 时, 会发生团聚现象, 导致对挥发性有机物的渗透阻碍降低, 样品的电阻增加 (灵敏度提高)。贵金属如 Au, Ag, Pb 等自身就具有极强的催化作用, 在增强对目标气体分子的吸附同时加快载流子的流通, 而且纳米级的金属材料颗粒直径小, 掺杂到 PEDOT:PSS 中, 可以提供更多可用的活性位点。

### 3 PEDOT:PSS 与新型纳米碳材料的复合

#### 3.1 PEDOT:PSS 与碳纳米管复合

碳纳米管是典型的一维材料, 具有巨大的比表面积, 对气体分子的吸附能力更强, 将其与 PEDOT:PSS 复合有望进一步提升传感器的气敏性能。Xu 等<sup>[21]</sup>将 PEDOT:PSS、螺旋碳纳米纤维、水性聚氨酯 (WPU) 复合, 制备出的复合膜网络连接完整且表面光滑, 具有极大的比表面积和高弹性, 在一定的应变下, 灵敏度达到 25。Kim 等<sup>[22]</sup>研究了不同浓度 PEDOT:PSS 与多壁碳纳米管 (MWCNT) 的复合材料对乙醇和 CO 的气敏性能, 响应恢复时间和灵敏度都随着 PEDOT:PSS 的浓度增加而得到显著的优化, 当 PEDOT:PSS 质量分数为 5% 时, 在  $752.56 \text{ mg/m}^3$  乙醇气氛中, 响应时间由原始的  $18.0 (\pm 0.8 \text{ s})$  缩短至  $14.6 (\pm 0.9 \text{ s})$ , 恢复时间从  $59.3 (\pm 8.7 \text{ s})$  显著缩短至  $32.3 (\pm 4.5 \text{ s})$ , 在  $1145.61 \text{ mg/m}^3$  CO 气氛中, 响应时间由原始的  $16.3 (\pm 0.9 \text{ s})$  缩短到  $10.6 (\pm 0.4 \text{ s})$ , 恢复时间从  $38.3 (\pm 1.9 \text{ s})$  缩短到  $24.6 (\pm 1.2 \text{ s})$ , 虽然 PEDOT:PSS 的浓度增加会减少材料吸附目标气体分子的位点, 但是由于 PEDOT:PSS 的高导电率, 能加快样品的电荷转移。Alshammari 等<sup>[23]</sup>通过喷墨打印技术在柔性衬底上制备了碳纳米管气体传感器, 并用 PEDOT:PSS 和羧酸 (COOH) 对其进行功能化, 在  $376.28 \sim 1881.4 \text{ mg/m}^3$  的乙醇气氛中, 传感器的响应恢复时间都有所缩短, 灵敏度也有一定的提升, 平均增强因子 (功能化碳纳米管的灵敏度/原始碳纳米管的灵敏度) 达到 2.5, 他们认为氧的电负性比碳高, 氧分子会从乙醇中夺取更多的电子, 降低了碳纳米管内部的空穴浓度, 灵敏度得以提升。上述研究都展示出将碳纳米管 (线) 与 PEDOT:PSS 复合, 可以有效地缩短响应恢复时间, 在降低一定量表面粗糙度的同时, 可以获取更高的导电率。

#### 3.2 PEDOT:PSS 与石墨烯复合

石墨烯作为一种典型的二维材料, 因其具有超高的电导率、超低的热导率而受到各国研究者的广泛关注<sup>[24]</sup>, 并将其与同样具有较高电导率的 PEDOT:PSS 复合来提升气敏性能。Sayyad 等<sup>[25]</sup>通过滴注法在塑料衬底上制备了 PEDOT:PSS/氧化石墨烯 (GO) 薄膜, 室温下在  $1.31 \sim 104.8 \text{ mg/m}^3$  的二氧化硫 (SO<sub>2</sub>) 气氛中表现出高选择性和灵敏度, 在  $26.2 \text{ mg/m}^3$  SO<sub>2</sub> 中响应、恢复时间分别为 81 s 和 92 s。Park 等<sup>[26]</sup>将 PEDOT:PSS 与快速热化学气相沉积 (RTCVD) 制备出的石墨烯复合, 发现 PEDOT:PSS 包裹的石墨烯比未包裹的石墨烯的晶界要更大, 具有更好的电效应, C=C 结合能的增加说明在杂化膜内, 石墨烯与 PEDOT:PSS 之间有着强烈的  $\pi$  键堆积作用, 反映出石墨烯与 PEDOT:PSS 紧密结合, 这种快热气相沉积法, 可以制备出结合更加密切的薄膜, 且可以通过控制参数来调节薄膜的形貌、厚度等。Pasupuleti 等<sup>[27]</sup>在硅酸镓镧 (LGS) 衬底上沉积了 GO/PEDOT:PSS 复合材料, 复合材料的比表面积由原始 PEDOT:PSS 的  $42.1 \text{ m}^2/\text{g}$  急剧增加至  $222.8 \text{ m}^2/\text{g}$ , 比表面积的显著增加意味着活性位点的增多, 在  $188.18 \text{ mg/m}^3$  的 NO<sub>2</sub> 气氛中, 响应恢复时间分别为 35 s 和 10 s, 他们将优越的气敏性能归因于 PEDOT:PSS 与 GO 之间的  $\pi$ - $\pi$  作用优化了孔隙, 可以提供更多的活性位点; 复合纳米材料之间的协同作用也促进了吸附气体分子的活性位点; GO/PEDOT:PSS 中存在着大量的官能团, 这些官能团会有效地增强对挥发性气体的吸收。Pasha 等<sup>[28]</sup>研究了不同浓度氧化还原石墨烯 (rGO) 与 PEDOT:PSS 复合材料对氨气的气敏性能, 发现随着 rGO 的浓度不断提高, 传感器对氨气的灵敏度也不断提升, 10% rGO/PEDOT:PSS 在室温时对  $696.52 \text{ mg/m}^3$  氨气的灵敏度为 87%, 比纯 PEDOT:PSS 提升了 3 倍, 响应、恢复时间分别为 1.05 min 和 2.84 min, 相比于纯 PEDOT:PSS, 缩短了 1/2, 因为 rGO 的掺杂使得薄膜表面的粗糙度由原始的 5.2 nm 提升至 71.8 nm (10% rGO/PEDOT:PSS), 正是由于表面粗糙度的提高, 使得薄膜表面的活性位点大幅增加, 可吸附的气体分子增多, 增强了对氨气的气敏性能。Hasani 等<sup>[29]</sup>在 n 型砷化镓基板上沉积了不同比例氧化石墨烯 (GO) 和 PEDOT:PSS 复合材料薄膜, 当 GO 的质量分数为 0.04% 时, 薄膜的导电率最高, 且在浓度  $13.93 \text{ mg/m}^3$  的 NH<sub>3</sub> 中, 灵敏度达到 194, 响应、恢复时间分别为 95 s 和 121 s, PEDOT:PSS 链完整有序地排列在 GO 上, 而当质量分数超过 0.04% 时, 在库仑力的作用下, PEDOT:PSS 链会发生蜷缩

甚至重叠在一起,如 Fig.3 所示,此时的活性位点就会减少,气敏性能也随之减弱。与纯 PEDOT:PSS 相比,复合材料无论是导电率还是灵敏度都提升了很多。

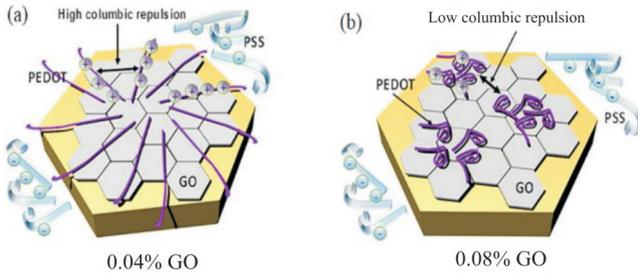


Fig.3 (a) 0.04% GO doped PEDOT: PSS and (b) 0.08% GO doped PEDOT: PSS film

### 3.3 PEDOT:PSS 与过渡金属碳化物复合

MXene 是一种新型的二维层状无机化合物,由于其优异的导电性、亲水性、优异的力学性能、大且可调的层间距、丰富的表面官能团和大的比表面积,在气体传感器领域引起了广泛的关注<sup>[30]</sup>。Jin 等<sup>[31]</sup>通过浸涂技术将一系列  $Ti_3C_2T_x$  MXene/PEDOT:PSS 材料制备成气体传感器,发现当 MXene 的质量分数为 15% 时,复合材料的气敏性能最佳,因为此时的复合材料薄膜的比表面积最大,提供的活性位点最多,在  $69.65 \text{ mg/m}^3$  的  $NH_3$  气氛中,灵敏度为 36.6%,响应、恢复时间分别为 116 s 和 40 s,

复合材料薄膜的检测极限为  $6.96 \text{ mg/m}^3$ ,该材料与纯相 PEDOT:PSS 相比,性能有了极大的提升。Wang 等<sup>[32]</sup>开发出质量比为 4:1 的 PEDOT:PSS/ $Ti_3C_2T_x$  复合材料用于制备甲醇检测气体传感器,在  $392.64 \text{ mg/m}^3$  的甲醇和  $564.42 \text{ mg/m}^3$  乙醇气氛中,相应比高达 5.54,响应、恢复时间可以通过优化薄膜、器件结构等方法来缩短。

## 4 PEDOT:PSS 与聚合物材料的复合

聚吡咯 (PPy)、聚噻吩 (PTH)、聚苯胺 (PANI) 是 3 种最为稳定且最为重要的聚合物<sup>[33]</sup>,这些聚合物一般都可通过掺杂的手段来获取高导电率。当本身就有较高导电率的 PEDOT:PSS 与他们复合时可以有效地提升其气敏性能。Chuang 等<sup>[34]</sup>制备了基于祖母绿聚苯胺 (EB-PANI)/PEDOT:PSS 复合材料气体传感器,在  $1800\sim 36000.18 \text{ mg/m}^3$  的  $CO_2$  气氛中,响应范围为 3.24%~10.09%。Zhang 等<sup>[35]</sup>通过静电纺丝技术制备了 PEDOT:PSS/聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 复合材料气体传感器,对低浓度 ( $5.73\sim 57.3 \text{ mg/m}^3$ ) 的 CO 极为敏感,且在  $57.3 \text{ mg/m}^3$  时,传感器的响应达到饱和值。Zhang 等<sup>[36]</sup>通过高压气流辅助静电纺丝法制备了聚乙烯醇 (PVA)/PEDOT:PSS 复合材料超细纤维 (平均直径 68 nm, 如 Fig.4 所示),在  $34.83 \text{ mg/m}^3$  氨气气氛中,响应时间短于 6 s,而传统纺丝

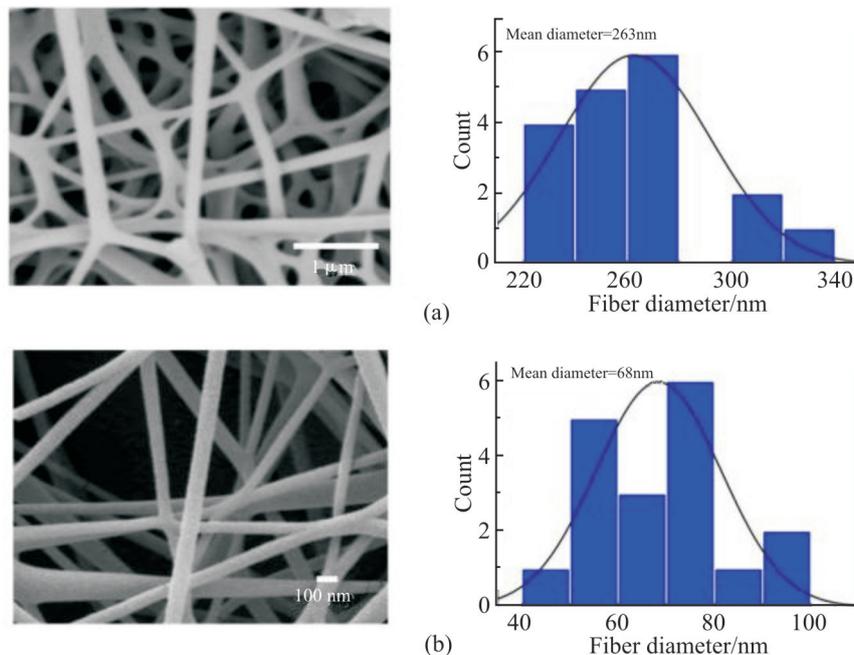


Fig.4 (a) PEDOT: SEM photos and average diameter of fibers obtained by PSS / PVA high pressure air assisted spinning and (b) PEDOT: SEM photos and average diameter of PSS / PVA fibers obtained by traditional electrospinning

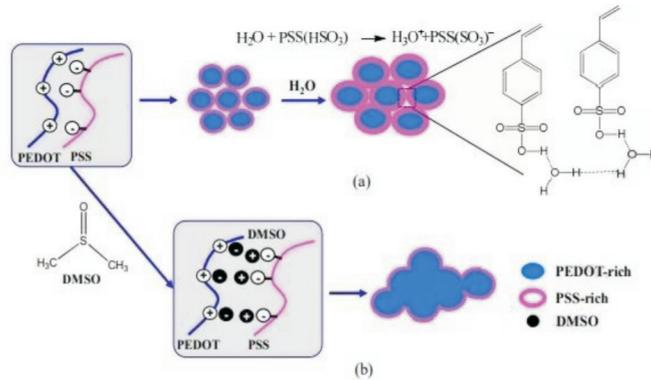


Fig.5 (a) Water molecules diffuse into PEDOT: PSS film to form  $H_3O^+$  and  $(SO_3)^-$  to expand the film and (b) DMSO added to PEDOT: PSS to aggregate PEDOT domain

纤维(平均直径 263 nm)的响应时间长于 10 s,且超细纤维与传统纤维相比,在低浓度的氨气中,具有更高的灵敏度,这是由于超细纤维具有更大的比表面积,尺寸更小所以对低浓度的目标气体更加灵敏。该方法不同于传统静电纺丝法,能够制备出直径尺寸更小的纤维。Morais 等<sup>[37]</sup>在商用纸张上制备了一种低成本的聚苯胺(PANI)/PEDOT:PSS 复合材料湿敏传感器,在湿度从 16%变化到 98%时,传感器的响应为 200%,且需要 10 min 达到饱和,当相对湿度不变时,传感器展示出较好的稳定性,将传感器的适用性和实用性都发挥了出来,为未来的柔性传感器提供了方法。

Almukhlifi 等<sup>[38]</sup>报道了一种基于 PEDOT:PSS/ $SnO_2$ 并用二甲基亚砜(DMSO)和聚乙烯醇进行处理的气体传感器,室温下对  $190.19 \text{ mg/m}^3$  石油气(LPG),最大灵敏度为 79%,响应时间为 25 s,恢复时间为 30 s,具有较好的选择性和稳定性。Khasim 等<sup>[39]</sup>报道了基于聚乙烯醇(PVA)改性的 PEDOT:PSS/ $TiO_2$  复合材料湿敏传感器, PEDOT:PSS/PVA/ $TiO_2$ (质量分数 8%)在相对湿度为 80%时,响应、恢复时间分别为 10 s 和 50 s,具有高灵敏度 96%,因为  $TiO_2$  的掺入并加上 PVA 的处理作用,使复合材料相比于纯 PEDOT:PSS 具有更好的热稳定性、均匀性、导电性。在日常的检测中,由于空气中水分子的存在会对传感器的精准性造成一定的影响, Li 等<sup>[40]</sup>开发出一种基于 DMSO/PEDOT:PSS/AgNW 复合材料的气体传感器,其对氨气极为敏感,而对湿度变化则基本无响应,原始 PEDOT:PSS 对湿度有着较高的灵敏性,当接触到水分子时,会使 PEDOT 链与 PSS 链相分离,而 PSS 链具有较强的亲水性,当加入 DMSO 后,会使分散的 PEDOT 链聚集起来形成一定的富含 PEDOT 的区域,如 Fig.5 所示,并主导复合材

料的性质,这样既保留了 PEDOT:PSS 的导电性又抑制了对湿度的敏感性,再加入一定的银纳米线(AgNW),可以进一步增强复合材料对氨气的响应,并将检测下限继续降低。余佳芮等<sup>[41]</sup>总结出 DMSO 掺杂进 PEDOT:PSS 之后可以提升其电导率、修正功函数,改善其热电性能、界面性能、力学性能,以及电化学性能。

## 5 结语与展望

本文从纯相 PEDOT:PSS、PEDOT:PSS 与无机半导体/金属复合、PEDOT:PSS 与有机聚合物以及与碳材料复合的角度综述了近几年来 PEDOT:PSS 及其复合材料在气体传感器中的研究进展。

(1)在单纯 PEDOT:PSS 方面,主要是将材料的颗粒尺寸进行优化或是改变衬底,在优化颗粒尺寸方面,已经开发出通过纳米级软刻技术制备出的 PEDOT:PSS 纳米线,与传统 PEDOT:PSS 薄膜相比,其具有更高的比表面积,性能也更加优越。在改变衬底方面,开发出在胶带衬底上制备气体传感器,进一步提升目前传感器的便携性与适用性,随着制备技术的发展,会有更加高性能的便携气体传感器被开发出来。

(2)在 PEDOT:PSS 与无机半导体/金属复合材料方面,金属的掺杂均是以纳米贵金属材料为主,目的是增强催化作用和增大比表面积,加强对目标分子的吸附。金属氧化物基本是以 n 型为主, PEDOT:PSS 整体呈现 p 型,两者复合易形成 p-n 异质结,加强载流子的通过。近几年来,由于石墨烯、碳纳米管、过渡金属碳(氮)化物本身就具有超高的比表面积及电导率,而被越来越多的研究者重视并应用于气体传感器中,用快速热化学气相沉积法制备出的复合材料薄膜均匀性极好,导电性能更强。

(3)在 PEDOT:PSS 与有机聚合物复合材料方面, 基于高压气流辅助纺丝技术, 制备出平均直径更小的薄膜, 复合材料之间结合得更加紧密, 通过二次掺杂对复合材料进行改性, 在保留对目标气体的敏感的同时, 降低水分子对检测的干扰。从基础单一的材料发展到复杂多种的复合材料, 从传统的静电纺丝技术、旋涂技术等发展到高压气流辅助纺丝技术、喷墨打印技术、快速热化学气相沉积技术等, 从常规的硅衬底发展到胶带衬底等等, 越来越多的高性能的气体传感器被开发出来, 气体传感器可以应用到更多的场合、更广的领域, 未来将会有更高性能的气体传感器面世。

#### 参考文献:

- [1] 谭莎, 马建中, 宗延. 聚(3,4-乙烯二氧噻吩):聚苯乙烯磺酸/无机纳米复合材料的制备及应用[J]. 化学进展, 2021, 33(10): 1841-1855.  
Tan S, Ma J Z, Zong Y. Preparation and application of poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(4-styrenesulfonate)/inorganic nanocomposites[J]. Progress in Chemistry, 2021, 33(10): 1841-1855.
- [2] 应邦育, 李扬, 杨慕杰. 纳米结构聚苯胺及其复合气敏材料研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2010, 26(4): 163-167.  
Ying B Y, Li Y, Yang M J. Recent Research Advances in Gas Sensitive Materials Based on Polyaniline and Its Composites[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2010, 26(4): 163-167.
- [3] Li R, Chen S, Lou Z, *et al.* Fabrication of porous SnO<sub>2</sub> nanowires gas sensors with enhanced sensitivity [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2017, 252: 79-85.
- [4] Toney M. Selective gas sensor based on one single SnO<sub>2</sub> nanowire [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2019, 288: 53-59.
- [5] Yu Z, Gao J, Xu L, *et al.* Fabrication of lettuce-like ZnO gas sensor with enhanced H<sub>2</sub>S gas sensitivity [J]. Crystals, 2020, 10(3): 145.
- [6] Zhang L, Yin M, Qiu J, *et al.* Mesoporous ZnO nanosheet as gas sensor for sensitive triethylamine detection [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2022, 414: 2181-2188.
- [7] Shendage S S, Patil V L, Vanalakar S A, *et al.* Sensitive and selective NO<sub>2</sub> gas sensor based on WO<sub>3</sub> nanoplates [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2017, 240: 426-433.
- [8] Tang N, Jiang Y, Qu H, *et al.* Conductive polymer nanowire gas sensor fabricated by nanoscale soft lithography [J]. Nanotechnology, 2017, 28: 485301.
- [9] En-On J, Tuantranont A, Kerdcharoen T, *et al.* Flexible alternating current electroluminescent ammonia gas sensor [J]. RSC Advances, 2017, 7: 16885-16889.
- [10] Zhang Y, Cui Y. A flexible and adaptable ethanol vapor sensor derived from an adhesive tape[J]. IEEE Electron Device Letters, 2018, 39: 1740-1743.
- [11] Rivadeneyra, Bobinger, Albrecht, *et al.* Cost-effective PEDOT:PSS temperature sensors inkjetted on a bendable substrate by a consumer printer[J]. Polymers, 2019, 11: 824.
- [12] 刘航, 王秋晨, 于兰伊, 等. 金属氧化物半导体 SO<sub>2</sub>气体传感器的研究现状[J]. 传感器与微系统, 2021, 40(2): 1-3.  
Liu H, Wang Q C, Yu L Y, *et al.* Research status of SO<sub>2</sub> gas sensors based on metal oxide semiconductor[J]. Transducer and Microsystem Technologies, 2021, 40(2): 1-3.
- [13] Lee M, Bae J. High - performance fabric - based electrochemical capacitors utilizing the enhanced electrochemistry of PEDOT:PSS hybridized with SnO<sub>2</sub> nanoparticles[J]. Bulletin of the Korean Chemical Society, 2015, 36: 2101-2106.
- [14] Swapnil Shinde, Jiang C Y, *et al.* Room-temperature and flexible PEDOT:PSS - WO<sub>3</sub> gas sensor for nitrogen dioxide detection[J]. Modern Physics Letters B, 2019, 33: 1940013.
- [15] Ram J, Singh R G, Singh F, *et al.* Development of WO<sub>3</sub>-PEDOT:PSS hybrid nanocomposites based devices for liquefied petroleum gas (LPG) sensor [J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2019, 30: 13593-13603.
- [16] Ram J, Singh R G, Singh F, *et al.* Ion beam engineering in WO<sub>3</sub>-PEDOT:PSS hybrid nanocomposite thin films for gas sensing measurement at room temperature [J]. Inorganic Chemistry Communications, 2020, 119: 108000.
- [17] Khasim S, Pasha A, Hatem-Al-Aoh, *et al.* Development of high-performance flexible and stretchable sensor based on secondary doped PEDOT - PSS: TiO<sub>2</sub> nanocomposite for room-temperature

- detection of nitric oxide [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2021, 32: 7491-7508.
- [18] TU Y, CHEN S Q, LI X, *et al.* Control of oxygen vacancies in ZnO nanorods by annealing and their influence on ZnO/PEDOT:PSS diode behavior [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6: 1815-1821.
- [19] Zhu Z, Liu C, Jiang F, *et al.* Flexible fiber-shaped hydrogen gas sensor via coupling palladium with conductive polymer gel fiber [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 411: 125008.
- [20] Khalil R, Homaeigohar S, Häußler D, *et al.* A shape tailored gold- conductive polymer nanocomposite as a transparent electrode with extraordinary insensitivity to volatile organic compounds (VOCs) [J]. *Scientific Report*, 2016, 6: 1-10.
- [21] Xu S, Fan Z, Yang S, *et al.* Flexible self- powered and multifunctional strain sensors comprising a hybrid of carbon nanocoils and conducting polymers[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 404: 126064.
- [22] Kim H, Jang Y, Lee G W, *et al.* Tunable chemical grafting of three- dimensional poly (3, 4- ethylenedioxythiophene)/poly(4-styrenesulfonate)- multiwalled carbon nanotubes composite with faster charge- carrier transport for enhanced gas sensing performance[J].*Sensors*, 2020, 20: 2470.
- [23] Alshammari, Abdullah S, Alenezi, *et al.* Inkjet printing of polymer functionalized CNT gas sensor with enhanced sensing properties [J]. *Materials Letters*, 2017, 189: 299-302.
- [24] 万树, 邵梓桥, 张弘韬, 等. 石墨烯基气体传感器[J]. *科学通报*, 2017, 62(27): 3121-3133.
- Wan S, Shao Z Q, Zhang H T, *et al.* Graphene-based gas sensor [J]. *Chinese Science Bulletin*, 2017, 62(27): 3121-3133.
- [25] Sayyad P W, Khan S S, Ingle N N, *et al.* Chemiresistive SO<sub>2</sub> sensor: graphene oxide (GO) anchored poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(4styrenesulfonate)(PEDOT:PSS)[J].*Applied Physics A*, 2020, 126: 1-8.
- [26] Park C, Yoo D, Lee J J, *et al.* Enhanced power factor of poly (3,4- ethyldioxythiophene):poly (styrene sulfonate) (PEDOT:PSS)/ RTCVD graphene hybrid films[J]. *Organic Electronics*, 2016, 36: 166-170.
- [27] Pasupuleti K S, Reddeppa M, Nam D J, *et al.* Boosting of NO<sub>2</sub> gas sensing performances using GO-PEDOT:PSS nanocomposite chemical interface coated on langasite- based surface acoustic wave sensor[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, 344: 130267.
- [28] Pasha A, Khasim S, Al- Hartomy O A, *et al.* Highly sensitive ethylene glycol-doped PEDOT - PSS organic thin films for LPG sensing[J]. *RSC Advances*, 2018, 8: 18074-18083.
- [29] Amirhossein H, Hamed S D, Milad A L, *et al.* Ammonia - sensing using a composite of graphene oxide and conducting polymer [J]. *Rapid Research Letters*, 2018, 12: 1870317.
- [30] Qin R, Shan G, Hu M, *et al.* Two-dimensional transition metal carbides and/or nitrides (MXenes) and their applications in sensors[J]. *Materials Today Physics*, 2021, 21: 100527.
- [31] Jin L, Wu C, Wei K, *et al.* Polymeric Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene composites for room temperature ammonia sensing[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2020, 3: 12071-12079.
- [32] Wang X, Sun K, Li K, *et al.* Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>/PEDOT:PSS hybrid materials for room- temperature methanol sensor[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2019, 31: 1018-1021.
- [33] Wen Y P, Jing K. Scientific Importance of water-processable PEDOT-PSS and preparation, challenge and new application in sensors of its film electrode: a review [J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2017, 55: 1121-1150.
- [34] Chuang W Y, Wu C C, Su Y C, *et al.* A low-power PEDOT:PSS/ EB- PANI for CO<sub>2</sub> sensing material integrated with a self- powered sensing platform[J]. *IEEE Sensors Journal*, 2019, 20: 55-61.
- [35] Zhang H D, Yan X, Zhang Z H, *et al.* Electrospun PEDOT:PSS/ PVP nanofibers for CO gas sensing with quartz crystal microbalance technique[J]. *International Journal of Polymer Science*, 2016, 2016: 1-6.
- [36] Zhang Q, Wang X, Fu J, *et al.* Electrospinning of ultrafine conducting polymer composite nanofibers with diameter less than 70 nm as high sensitive gas sensor[J]. *Materials*, 2018, 11: 1744.
- [37] Morais R M, Klem M S, Nogueira G L, *et al.* Low cost humidity

- sensor based on PANI/PEDOT:PSS printed on paper[J]. IEEE Sensors Journal, 2018, 18: 2647-2651.
- [38] Almukhlifi H A, Khasim S, Pasha A. Fabrication and testing of low-cost and flexible smart sensors based on conductive PEDOT:PSS nanocomposite films for the detection of liquefied petroleum gas (LPG) at room temperature[J]. Materials Chemistry and Physics, 2021, 263: 124414.
- [39] Khasim S, Pasha A, Nacer Badi, *et al.* PVA treated PEDOT:PSS: TiO<sub>2</sub> nanocomposite based high- performance sensors towards detection of relative humidity and soil moisture content for agricultural applications [J]. Journal of Polymers and the Environment, 2021, 29: 612-623.
- [40] Li S, Chen S, Zhou H, *et al.* Achieving humidity- insensitive ammonia sensor based on Poly(3,4- ethylene dioxythiophene): poly(styrenesulfonate) [J]. Organic Electronics, 2018, 62: 234-240.
- [41] 余佳芮, 陈帅, 辛星, 等. 二甲基亚砷改性聚(3,4-乙撑二氧噻吩): 聚苯乙烯磺酸薄膜的研究及应用进展[J].应用化学, 2020, 37(12): 1343-1356.
- Yu J R, Chen S, Xin X, *et al.* Research and application progress on dimethyl sulfoxide modified poly( 3, 4- ethylenedioxythiophene) : poly( styrenesulfonic acid) films[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2020, 37: 1343-1356.

## Progress on Research of Gas Sensing Properties of PEDOT: PSS and Its Composites

Yu Shi<sup>1</sup>, Xue Li<sup>1</sup>, Huiyu Wang<sup>1</sup>, Weiyue Hu<sup>1</sup>, Minghao Wang<sup>2</sup>, Shufen Chen<sup>2</sup>

*(1. School of Mechanical Engineering, Nanjing Institute of Engineering, Nanjing 211167, China; 2. State Key Laboratory of Organic Electronics and Information Displays & Institute of Advanced Materials, Nanjing University of Posts & Telecommunications, Nanjing 210023, China)*

**ABSTRACT:** As an important conductive polymer, poly(3,4-ethylenedioxythiophene) : poly(styrenesulfonate) (PEDOT: PSS) has been gradually applied to the field of gas sensors due to its simple preparation method, high conductivity, stable chemical properties and unique sensing mechanism. However, the preparation of PEDOT:PSS-based gas sensing materials with high sensitivity and good selectivity is still a huge challenge. At present, a lot of research work on this subject is in progress. On the basis of related research work, the research progress of gas sensors based on PEDOT:PSS and its composite materials in recent years was reviewed, and focused on the gas sensing properties and mechanism of pure-phase PEDOT:PSS, PEDOT:PSS and polymer composites, PEDOT:PSS and inorganic semiconductors (metals and metal oxides), and carbon materials. As well as, the development trends of PEDOT:PSS and its composite materials in structure and process were summarized and prospected.

**Keywords:** PEDOT:PSS; composite; gas sensing mechanism; gas sensor