

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2020.06.009

# 金属-聚苯胺纳米复合材料在电化学传感器中的应用

杨金爽<sup>1</sup>, 邱健睿<sup>2</sup>, 王宏智<sup>2\*</sup>

(1. 天津市食品安全检测技术研究院, 天津 300308; 2. 天津大学 化工学院应用化学系, 天津 300350)

**摘要:** 本文主要介绍了电化学传感器在小分子物质检测中的应用以及其电极材料的种类, 简述了金属-聚苯胺纳米材料的常用制备方法, 综述了当前金属-聚苯胺纳米材料制备的甲醇型、甲醛型、 $H_2O_2$ 型以及其他电化学传感器的研究进展, 并对电化学传感器的发展方向进行了展望。

**关键词:** 金属; 聚苯胺; 化学传感器; 甲醇; 甲醛;  $H_2O_2$

**中图分类号:** TB333      **文献标识码:** A

## Application of Metal-Polyaniline Nanocomposites in Electrochemical Sensors

YANG Jinshuang<sup>1</sup>, QIU Jianrui<sup>2</sup>, WANG Hongzhi<sup>2\*</sup>

(1. Tianjin Food Safety Inspection Technology Institute, Tianjin 300308, China; 2. Department of Applied Chemistry, School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300350, China)

**Abstract:** This paper mainly introduces the application of electrochemical sensor in the detection of small molecules and the types of electrode materials, briefly describes the commonly preparation methods of metal-polyaniline nanomaterials, summarizes the current research progress of methanol, formaldehyde,  $H_2O_2$  and other electrochemical sensor made by metal-polyaniline nanomaterials, and discusses the trend of the development of electrochemical sensor.

**Keywords:** metal; polyaniline; chemical sensors; methanol; formaldehyde;  $H_2O_2$

当前, 电化学传感器多以电极为传感元件<sup>[1]</sup>, 以电流或电势的变化为特征检测信号, 具有较高的选择性、较快的分析速度、较高的灵敏度、较低的成本等特点, 因此被广泛应用于食品检测、工厂气体监测、环境保护等诸多领域。同时随着时代的不断发展, 电化学传感器在微型化、灵敏度、稳定性、响

应时间和使用寿命等方面的要求越来越高, 因此新型电化学传感器的材料开发越来越受到研究者的重视。

近年来, 随着材料制备技术的不断优化, 不同形态和结构的纳米材料被相继开发和研究。纳米材料是指颗粒尺寸在一维以上介于 1 ~ 100 nm 之间

收稿日期: 2020-01-07

修回日期: 2020-04-02

作者简介: 杨金爽, email: jinshuang\_yang@126.com

通信作者: 王宏智, email: wanghz@tju.edu.cn

的材料,相较于其他同种材料具有较大的比表面积,这就为纳米材料具备优异的物理、化学、电催化等性能提供了基础,因此,将纳米材料应用于传感器电极,可使传感器具有特定的灵敏度和选择性。在电极功能上,将纳米材料在光电磁等方面的特殊功能有机地结合并应用于电极表面,从而实现在分子和原子水平上进行实时精准检测的目的;在应用效果上,利用纳米材料有着较高的比表面积的特性,利于待检测物质与纳米材料的吸附结合,可显著提高传感器性能,因此纳米材料被广泛应用于传感器电极表面的修饰中<sup>[2]</sup>。目前应用于传感器的纳米材料主要有半导体材料<sup>[3-4]</sup>、金属材料<sup>[5-6]</sup>、陶瓷材料<sup>[7-8]</sup>、有机材料<sup>[9-10]</sup>和复合材料<sup>[11-12]</sup>等。

为了解决单一纳米材料中传感性能不够突出以及测试的稳定性等问题,复合纳米材料成为当前传感器电极材料研究的一个热点,尤其金属与导电聚合物的复合材料。在众多的导电聚合物中,聚苯胺(PANI)由于其成本低、化学稳定性好、容易合成等优点而备受关注<sup>[13]</sup>。同时,聚苯胺具有良好的电学、光学以及氧化还原等特质,可广泛应用于电子器件、光学器件、电致变色材料、防腐蚀材料等方面<sup>[14]</sup>;金属材料具有优良的导电性、催化特性以及机械强度。金属纳米粒子与PANI制备的复合纳米材料不仅具有两者原有的性质,而且两者之间还存在着协同作用,这样使复合材料的物理、化学性能与相应的单体材料相比得到了极大的提升<sup>[15]</sup>,从而更好地应用于电化学传感器材料中。

## 1 金属-聚苯胺纳米材料的合成

### 1.1 一步氧化法

一步氧化法通常是在苯胺单体溶液中加入金属前驱体进行聚合反应来实现的。大多数贵金属盐的标准还原电位都高于苯胺,所以可以通过一步氧化反应将苯胺氧化,同时将贵金属前驱体化合物还原得到零价的贵金属纳米粒子,从而得到了金属纳米粒子嵌入PANI基体中的复合材料,该方法已应用于银、金、铂、铜等制备PANI纳米复合材料<sup>[16]</sup>。

Cho W等<sup>[17]</sup>以 $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ 为氧化剂和铂的前驱体,在聚苯乙烯磺酸溶液中与苯胺单体溶液通过一步

氧化法进行界面聚合,制备了PANI/Pt纳米复合材料。SEM研究表明,铂与苯胺单体的摩尔比与纳米复合材料的形貌有一定的关系:苯胺浓度过高会促进PANI链的二次生长,而过低的苯胺浓度会导致Pt纳米粒子在聚合物基体中的非均匀分布。Xu X等<sup>[18]</sup>通过将苯胺和 $\text{HAuCl}_4$ 混合,在十二烷基硫酸钠存在下,一步氧化制备了均匀的类覆盆子Au纳米粒子和PANI的复合材料,同时探求了该电极材料在水系、乙醇和丙酮等不同溶剂下的电化学性能。

### 1.2 电化学聚合法

电化学聚合法是指在某一电极电位下,单体物质在电极表面直接相互聚合形成聚合物。将单体物质和金属盐溶液同时分散于溶剂中,在某一电压的作用下,聚合反应发生在电极表面并形成复合物。电化学聚合法操作相对简单,同时它还有一些独特的优点:一是单体物质的聚合和复合可同时进行,直接制备出相应的复合材料;二是通过改变电化学参数(聚合电位和时间等),可以很好地控制复合材料的复合比例及状态。电化学聚合法可以直接制备相应的聚合物复合材料(比如聚苯胺和聚吡咯等),因此电化学聚合法的应用范围比较广。

Anju C等<sup>[19]</sup>通过过渡金属Cu、Fe与HCl对PANI进行掺杂,发现其对电化学性能有促进作用,并系统地研究了掺杂的PANI的频率依赖性介电常数、交流电导率和循环性能,该聚苯胺在0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 中具有880 F/g的高比电容和良好的循环稳定性。Wang X等<sup>[20]</sup>通过苯胺单体在ITO玻璃表面的电聚合(-0.2和1.2 V之间循环)得到PANI薄膜,同时将制备好的Au纳米粒子超声分散后滴在PANI薄膜上,之后放在 $\text{HAuCl}_4$ 溶液中,使Au纳米粒子进一步长大,获得了一种基于聚苯胺和Au纳米粒子修饰的三明治结构的灵敏电化学发光DNA生物传感器。

### 1.3 原位聚合法

原位聚合法是将无机纳米粒子分散到溶剂中,然后加入相应的单体及氧化剂(如过硫酸铵)引发聚合反应,单体在无机纳米粒子表面聚合,形成复合物。在原位聚合过程中,为了使无机纳米粒子在溶剂中具有良好的分散性,一般需要添加一定的表

面改性剂。原位聚合法是形成聚合物和无机纳米粒子复合材料的一种常用方法。

Jing S等<sup>[21]</sup>以巯基羧酸包封的银纳米颗粒胶体为原料,采用苯胺原位氧化聚合法制备了银/聚苯胺核-壳结构纳米复合材料,提出了银/聚苯胺复合材料核-壳结构的可能形成机理。Barkade S S等<sup>[22]</sup>也采用原位聚合的方法,在苯胺微乳液中添加预先合成的银纳米颗粒,通过超声辅助微乳液聚合制备出 PANI/Ag 纳米复合材料。形貌表征发现,Ag 纳米颗粒(510 nm)均匀地嵌入到 PANI 基体中。此外,作者将上述制备的复合材料磨细均匀分散在 1-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中,并用自旋镀膜法制备了聚苯胺/银复合材料的薄膜,并对其进行了乙醇气相灵敏性检测。

#### 1.4 模板法

近年来,模板法制备的纳米复合材料由于其可以形成预想的微观形貌,已经成为复合材料研究的一个重要方向。模板法是利用其高度有序的孔道,从而在模板内定向排列成为有序而均匀的纳米复合材料的方法,常用的模板有聚苯乙烯纳米球(PS)、硅球、阳极氧化铝(AAO)模板。

Kong L等<sup>[23]</sup>报道了以聚苯乙烯纳米球为模板合成出 PANI/Pd 纳米管。实验中首先制备了磺化聚苯乙烯和 Pd 纳米粒子的复合纤维,然后分散在苯胺溶液中,制得了 PANI/Pd/PS 的复合材料,最后将模板纳米球在四氢呋喃(THF)中溶解去除可获得附着 Pd 纳米粒子的 PANI 纳米管。Ali S 等<sup>[24]</sup>采用硬模板法合成了直径为 25 nm 的楔形物体,并在其表面涂覆掺杂或未掺杂的聚苯胺以获得高纵横比的核壳纳米粒子,同时通过改变溶液中 PANI 的浓度,可以控制涂层的厚度。Xie Y J 等<sup>[25]</sup>通过在 AAO 模板孔洞中电聚合生成 PANI 纳米管后,再在 PANI 管中电沉积 Ag,从而得到 Ag/PANI 纳米阵列,并测试了其作为电容器的性能。

模板法虽是制备出形貌均一的复合材料的简便方法,但去除模板后,复合材料由于失去了模板支撑,在维系原有形貌方面存在一定的问题。

## 2 金属-聚苯胺纳米材料的传感应用

传感器是一种检测和测量某种物理量并为其提供可读输出的设备,分为光敏传感器、声敏传感器、气敏传感器、压敏传感器以及电化学传感器等,其中电化学传感器在人们日常生活中起着重要作用。电化学传感器的响应是由于某些化学刺激而引起的电流、氧化还原性能的变化,从而通过传感器来显示出来。可靠性、可逆性和选择性等因素是传感器实际应用的重要指标<sup>[26]</sup>。理想的传感器特征为:传感器的响应可逆、选择性高,即使存在着其他干扰物,它也应该只对一种分析物响应。在当前社会中,在许多领域中都需要传感器对某些物质进行响应和检测,以便随时监测这些物质的浓度,比如化工厂中有毒的物质、日常生活中的水质、日常生活所需的营养物质等,因此传感器的重要性不言而喻。

电化学传感器中的电极材料是影响传感器性能的重要因素,选择合适的电极材料对传感器至关重要。在众多可用于电化学传感器的电极材料中,PANI 具有成本低、化学稳定性好、容易合成等优点,是可应用于传感器的一种重要材料,而单纯的聚苯胺材料所制成的传感器电极灵敏度较低,选择性也较差,这一问题可以通过在 PANI 中添加某一种金属成分来进行提升。添加的金属成分可以通过与 PANI 的有效协同作用或作为催化剂来诱导或者提升 PANI 的敏感性和选择性,进而提高传感器的性能。目前,使用金属-聚苯胺电极材料的传感器主要有甲醇型、甲醛型、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>型电化学传感器及其他类型的传感器。

### 2.1 甲醛型电化学传感器

甲醛是一种无色有刺激性气味,对人体有很大危害,在新的房屋里以及一些工厂中就存在着甲醛,所以需要传感器对甲醛实施监测。当前甲醛的电化学传感器很多,但大多选择性不高,所以通过不同电极材料间的复合提高甲醛传感器的选择性将是今后研究的一个发展方向;由于甲醛的危害很大,因此提高其灵敏度和检测下限也是今后研究的重要方向。



张洁<sup>[27]</sup>以 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 作为氧化剂,采用原位聚合法制备了聚苯胺和银纳米粒子复合材料,同时组装了基于聚苯胺和银纳米粒子复合材料的甲醛气体传感器,经过电化学测试发现,聚苯胺和银纳米粒子的复合材料对甲醛气体的响应明显较单体材料突出。

除了Ag之外,Pt也可用于甲醛传感器的研究。Zhou H H等<sup>[28]</sup>用Pt微粒修饰Sn/PANI电极,制备了Pt/氢氧化锡/PANI电极。采用CV法研究了Pt/Sn/PANI电极和Pt/氢氧化锡/PANI电极对甲醛电氧化的电催化活性,同时研究了PANI、Sn和Pt的沉积电位、扫描速率和甲醛浓度对Pt/氢氧化锡/PANI电极电催化活性的影响。结果表明,Pt/氢氧化锡/PANI电极的电催化活性明显高于Pt/Sn/PANI电极,制备出了对甲醛有一定催化活性的电极。

Yan R等<sup>[29]</sup>利用 $\text{PtCl}_6^{2-}$ 的电化学还原控制技术,合成了聚苯胺/铂微电极。首先利用CV法在玻碳电极(GCE)表面制备了PANI膜,发现PANI膜由直径100~200 nm的纳米棒组成,然后在PANI上进行 $\text{PtCl}_6^{2-}$ 的还原,得到PANI/Pt微电极,电化学实验表明,该微电极对甲醛电化学氧化具有较好的催化性能。

冯文成<sup>[30]</sup>采用电化学原位聚合法在铂电极表面成功制备聚苯胺(PANI)/醋酸纤维素(CA)复合膜,之后将该电极置于 $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ 溶液中采用CV法在膜表面沉积Pt粒子。实验结果表明,Pt粒子修饰的电极有更大的比表面积和活性位点,Pt粒子修饰的PANI/CA复合膜电极对甲醛的电催化氧化具有更高的催化活性和稳定性。

陈忠平等<sup>[31]</sup>采用循环伏安法制备了以钛为基体的聚苯胺—铂电极,并研究了该电极在甲醛中的电化学行为。结果表明:聚苯胺-铂电极对甲醛的电催化氧化作用与铂的沉积量有关,同时PANI的存在使Pt微粒具有良好的分散程度,电极有效面积增大,因此电化学活性提高。

## 2.2 甲醇型电化学传感器

甲醇是无色有酒精气味的易挥发液体,其沸点较低(64.7℃),挥发的甲醇气体可以使人体中毒,因此,在使用甲醇的工厂及易产生甲醇的产品中存

在甲醇挥发的风险,需要甲醇传感器对甲醇气体进行监测。

Prathap M U等<sup>[32]</sup>以介孔聚苯胺为载体,通过双表面活性剂的自组装以及和 $\text{CuCl}_2$ 在水溶液中的原位还原反应合成了铜纳米粒子,获得Cu/PANI电极。采用循环伏安法考察了Cu/PANI修饰电极对甲醇的电化学催化氧化活性,同时也考察了扫描速率、甲醇浓度等工艺条件对反应催化活性的影响,获得最佳制备工艺条件。

Yano J等<sup>[33]</sup>采用电化学方法制备了聚苯胺与不同比例的金属粒子Pt、Sn的复合材料,不论何种比例,当金属粒子分散在PANI膜上时,该电极在甲醇中的阳极氧化电流显著增强,显示出了优良的电化学性能,这是由于PANI膜为分散粒子提供了较高的比表面积。

Nagashree K L等<sup>[34]</sup>在铂基板上电沉积制备了聚苯胺薄膜和铜,以此电极(Cu/PANI/Pt)为阳极,在碱性介质中电化学氧化甲醇。采用循环伏安法、阻抗谱法等方法对该电极的电化学行为和电催化活性进行了表征。在NaOH的碱性环境下,Cu/PANI/Pt电极对甲醇的氧化行为比其单体材料更加突出。

Eswaran M等<sup>[35]</sup>采用热处理三聚氰胺得到g- $\text{C}_3\text{N}_4$ 纳米片,之后采用电沉积法制备了g- $\text{C}_3\text{N}_4$ /PANI/Pd的纳米复合结构。通过表征测试表明,在g- $\text{C}_3\text{N}_4$ 纳米晶之间沉积了针状PANI和球形Pd纳米粒子。采用循环伏安法对制备的纳米复合材料的电催化性能进行了测试,结果表明,与10%钯负载的炭黑材料和其他已有报道的电极材料相比,该纳米复合材料具有较好的电氧化性能和较好的甲醇催化氧化性能。

Pacini M等<sup>[36]</sup>研究了镍金属阴离子( $\text{NiCl}_4^{2-}$ )在C和PANI电极上的受控还原,通过控制分散镍前驱体在聚合物中的原位还原,制备了金属含量可变的PANI/Ni复合材料。在碱性条件下(pH接近14),电极放入甲醇溶液中进行循环伏安测试,证实了PANI/Ni的纳米复合材料具有良好的催化氧化活性,进而可以应用于传感器的研究。

Kim K S等<sup>[37]</sup>提出用原位聚合法制备了一种具有可控PANI壳厚的超薄PANI包覆Pt-Ni纳米晶的

简便方法,不同厚度的Pt-Ni和PANI复合物对甲醇氧化反应的电催化活性与PANI壳层的厚度有很大关系。PANI壳层最薄(0.6 nm)的Pt-Ni和PANI复合物相较PANI壳层较厚的Pt-Ni和PANI复合物、Pt-Ni纳米晶/C、商用Pt/C,对甲醇展示了较高的电催化性能,这是由于超薄PANI壳层与Pt-Ni合金的协同作用。

Shi L等<sup>[38]</sup>采用界面聚合法制备了高质量的聚苯胺功能化石墨烯纳米片,之后在PANI/石墨烯纳米片复合材料沉积了Pt、Pd,电化学结果表明,制备的该纳米催化剂对甲醇具有较高的电催化活性。

Oskueyan G等<sup>[39]</sup>在以原位聚合法制备的聚苯胺掺杂樟脑磺酸和石墨烯纳米材料为载体制备了铂钯复合材料,电化学测试结果表明,该种纳米复合材料作为载体对铂钯在碱性介质中催化甲醇反应有着良好的效果。

### 2.3 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>型电化学传感器

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>是一种强氧化剂,正常情况下对人们不会造成危害,但人体吸入会对身体产生严重影响,同时H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>对水质及水生植物有害,这就需要H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>传感器对水体进行监测。

Zheng Y等<sup>[40]</sup>采用普鲁士蓝-铂纳米粒子(PB-PtNPs)对玻璃碳电极(GCE)进行修饰,使其在0.18 V (vs. Ag/AgCl)下具有较强的电流信号,经过修饰改进后提高了GCE导电性和对H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的催化活性。将PB-PtNPs加入原位聚合法制得的聚苯胺水凝胶中,可以使其在H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>中的电流信号进一步得到增强。

Kumar V等<sup>[41]</sup>通过在还原氧化石墨烯表面原位合成PANI,再与合成的胶体Ag纳米粒子进行搅拌,制备出一种基于纳米Ag颗粒-还原氧化石墨烯-聚苯胺(AgNPs-rGO-PANI)纳米复合材料的电化学传感器,通过对电极进行电化学检测,它对于H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>有很强的敏感性,并发现了由于PANI的存在,Ag纳米粒子与PANI主链的N原子有直接的电子相互作用,提高了H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>在电化学过程中电子的转移速率。

Tanwar S等<sup>[42]</sup>提出了一种简便易行的一步氧化法绿色合成Au-PANI-Calix(4-磺酰杯[4]芳烃)和Au-PANI-Nap(甲氧萘丙酸)纳米复合材料的方法,

将纳米复合材料固定在电极上并中性pH下显示出一定的电活性,经Au-PANI-Nap修饰的电极对H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>具有传感作用,其最低检测极限为1 μM。

Yang Z Y等<sup>[43]</sup>通过原位聚合法制备的聚苯胺/高岭土纳米管(PANI/HNTs)表面添加Ag纳米粒子,通过搅拌合成了AgNPs/PANI/HNTs纳米复合材料。SEM和TEM观察表明,PANI/HNTs表面存在大量的Ag纳米粒子。电化学测试表明,基于AgNPs/PANI/HNT的传感器表现出极佳的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>催化性能,灵敏度为74.8 μA·mM<sup>-1</sup>·cm<sup>-2</sup>。

Del Castillo-Castro T等<sup>[44]</sup>以阴离子微乳液为还原剂,合成了金、铜金属纳米粒子,并采用铸造方法将金属纳米粒子掺入聚苯胺-聚甲基丙烯酸正丁酯(PANI/PBMA)的导电聚合物复合材料薄膜中,并将其放入不同浓度的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>中,可以发现该复合膜对于不同浓度的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>具有不同的电化学性能。

Liu A等<sup>[45]</sup>将聚苯胺膜和铜纳米粒子依次电化学沉积在三维泡沫镍(NF)表面,即形成纳米铜粒子/聚苯胺/NF。泡沫镍不仅有利于电荷传递,而且为Cu纳米粒子的沉积提供了大量的位点。Cu纳米粒子与PANI的协同电催化作用极大地提高了H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的电化学电流,展示了其良好的传感性能。

He F等<sup>[46]</sup>采用微波辅助自还原法制备了改性还原氧化石墨烯-铂镍修饰聚苯胺纳米球(rGO/PANI@PtNi),并将其应用于非酶H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>检测。与原始的氧化石墨烯相比,由于导电PANI纳米球在氧化石墨烯薄片上的堆积,使得Pt-Ni纳米粒子具有良好的分散性和较大的活性区域,rGO/PANI@PtNi纳米复合材料修饰的玻璃碳电极对H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>具有更优异的电化学敏感性。

### 2.4 其他电化学传感器

传感器不仅仅适用于工厂中,它也渗透于我们日常生活中,尤其是在食品检测方面,它可以对食物安全性、营养成分以及人体健康状况进行检测。

王丽媛<sup>[47]</sup>在PANI表面先生长一层Au,然后对PANI进行柠檬酸掺杂,掺杂的同时在其表面制备了一层Ag,获得了高比表面积的复合材料,该复合材料可以实现对5 mg/L的苏丹红I号和三聚氰胺的电化学行为检测。

Tian R 等<sup>[48]</sup>通过单体苯胺与  $\text{PtCl}_6^{2-}$  的氧化还原反应,将铂纳米粒子与 PANI 电化学共沉积到所制备的硅胶模板中,获得三维有序大孔聚苯胺-铂(3DOM PANI-Pt)复合膜。以此复合膜为电极研制出一种高灵敏度的检测  $\text{Hg}^{2+}$  的电化学传感器,该传感器可用于测定真实水样中的  $\text{Hg}^{2+}$  含量。

Majumdar G 等<sup>[49]</sup>在相同的阳离子交换树脂微球上一步氧化法合成 Au 纳米颗粒和聚苯胺,用于通过金纳米粒子催化葡萄糖氧化成葡萄糖酸,同时通过 PANI 的颜色变化检测酸的形成过程,展示了该电极对葡萄糖的良好催化作用。

Lu X 等<sup>[50]</sup>采用原位化学氧化聚合法制备了 PANI 纳米线阵列/rGO 纳米复合材料,并将其修饰在 GCE 表面,之后采用恒电位沉积法在 PANI/rGO/GCE 上制备了铜珊瑚状颗粒,从而制备了一种简易葡萄糖型传感器。采用循环伏安图、电化学阻抗谱研究了铜/PANI/rGO/GCE 对葡萄糖氧化反应的电化学行为,其对葡萄糖氧化反应具有较高的催化活性,最低检测限为 1.34 mM。

Shrivastav A M 等<sup>[51]</sup>采用原位聚合法制备了 PANI-Ag 纳米复合材料,并在其上制备了维生素 C (AA) 印迹。在探针的传感区域,记录了不同浓度的 AA 样品的吸光度光谱,在  $10^{-8}\text{M} \sim 10^{-6}\text{M}$  浓度范围内,随着 AA 浓度的增加,峰值吸光度波长增加,且呈线性响应。

付燕宜<sup>[52]</sup>制备了基于 Au 纳米粒子和聚苯胺的三种复合材料,分别为:制备了多孔氢氧化镍纳米线,并用作 Au 纳米粒子基底材料合成了 Au/氢氧化镍复合材料;通过化学还原法将 Au 纳米粒子沉积在 Ag@C 核壳结构表面;采用一步氧化聚合并进行磺化制备了磺化聚苯胺,然后将其修饰在碳纳米球(CNSs)表面。通过进行电化学测试发现三种复合材料都对多巴胺有传感灵敏性,且第三种有更宽的线性范围以及更低的检出限。

Gupta A 等<sup>[53]</sup>发现了一种基于 Cu-MOF(为了实现基于 MOF 的电化学活性平台,将  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  (BTC = 1,3,5-苯甲酸)与聚苯胺混合)的电化学生物传感器,用于大肠杆菌的高灵敏度检测,该传感

器对极低浓度的大肠杆菌在较短的响应时间内具有较高的灵敏度,并且在其他非特异性细菌存在时具有选择性。

Ahmadi T F 等<sup>[54]</sup>采用原位氧化聚合法制备了 NiNPs@3D-(N)GFs/PANI 混合物,通过一系列实验表明,所合成的混合传感器具有明显的优点,适合于  $\text{NH}_3$  检测的实际应用。

Patel H A 等<sup>[55]</sup>以包覆在硅藻土颗粒上的聚苯胺为载体,在载体上进行 Pd 负载,该异构化硅藻土 PANI-Pd 体系对氢有高效的催化性,可作为氢的传感器。

### 3 展望

金属-PANI 纳米复合材料作为一种传感元件,具有广阔的应用前景。当前的研究中对金属-聚苯胺复合材料有多种制备方法,比如电化学聚合、原位聚合、模板法等,也可通过制备成纳米晶、纳米线、纳米棒等不同形貌,组装成电极材料应用于有机小分子、无机离子的电化学检测中。在现有的条件及应用过程中,该材料仍然存在着不足:PANI 本身存在着一定的缺陷<sup>[56]</sup>,对于 PANI 的合成,为了避免二次生长并且使其具有纳米尺寸,要使其在最优的 pH 和温度下控制 PANI 的合成<sup>[57]</sup>;复合材料对 PANI 的形成及其电子性质也起着非常重要的作用,PANI 中复合某一种可以起协同作用的金属,改善其性质,从而让其更好的作为电化学传感器。寿命、灵敏度也是传感器电极材料中至关重要的因素,以复合形式制备具有寿命更长、灵敏度更高的金属-PANI 纳米复合材料是当前需要研究的一个重点<sup>[58]</sup>。与纯聚苯胺相比,金属-聚苯胺纳米复合材料具有更好的电化学性能,对于有机物小分子有更高的检测范围和灵敏度。为了使其具有更好的效果,我们需要充分了解复合材料在传感器中的反应机制,优化其微观形貌,提高其灵敏度以及选择性,使传感器能够在我们的日常生活中发挥更重要的作用。



## 参考文献

- [1] Lukose R, Zurauskiene N, Balevicius S, et al. Hybrid graphene-manganite thin film structure for magnetoresistive sensor application [J]. *Nanotechnology*, 2019, 30 (35): 127424.
- [2] 刘奔, 张行颖, 陈韶云, 等. 一维有序聚苯胺纳米阵列的制备及电化学储能性能[J]. *高等学校化学学报*, 2019, 40(3): 498-507.  
Liu B, Zhang H Y, Chen S Y, et al. Preparation and electrochemical energy storage performance of one dimensional orderly polyaniline nanowires array [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2019, 40(3): 498-507 (in Chinese).
- [3] Ganesan S, Muruganandham A, Mounasamy V, et al. Highly selective dimethylamine sensing performance of  $\text{TiO}_2$  thin films at room temperature [J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2020, 20(5): 3131-3139.
- [4] Busacca C, Donato A, Lo Faro M, et al. CO gas sensing performance of electrospun  $\text{Co}_3\text{O}_4$  nanostructures at low operating temperature [J]. *Sensors and Actuators B-chemical*, 2020, 303: 127193.
- [5] Jo S, Lee W, Park J, et al. Localized surface plasmon resonance aptasensor for the highly sensitive direct detection of cortisol in human saliva [J]. *Sensors and Actuators B-chemical*, 2020, 304.
- [6] Wu J, Wu Z X, Ding H J, et al. Multifunctional and high-sensitive sensor capable of detecting humidity, temperature and flow stimuli using an integrated microheater [J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(46): 43383-43392.
- [7] Zheng T, Wu J G. Electric field compensation effect driven strain temperature stability enhancement in potassium sodium niobate ceramics [J]. *Acta Materialia*, 2020, 182: 1-9.
- [8] Karki S B, Hona R K, Ramezanipour F. Effect of structure on sensor properties of oxygen-deficient perovskites,  $\text{A}(2)\text{BB}'\text{O}_5$  ( $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}$ ;  $\text{B} = \text{Fe}$ ;  $\text{B}' = \text{Fe}, \text{Mn}$ ) for oxygen, carbon dioxide and carbon monoxide sensing [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2019, 49 (2): 1557-1567.
- [9] Zhang W Y, Wu Z F, Hu J D, et al. Flexible chemiresistive sensor of polyaniline coated filter paper prepared by spraying for fast and non-contact detection of nitroaromatic explosives [J]. *Sensors and Actuators B-chemical*, 2020, 304: 127233.
- [10] Chen X D, Li B T, Qiao Y, et al. Preparing polypyrrole-coated stretchable textile via low-temperature interfacial polymerization for highly sensitive strain sensor [J]. *Micro machines*, 2019, 10(11): 788.
- [11] Nair S S, Illyaskutty N, Tam B, et al. ZnO@ZIF-8: gas sensitive core-shell hetero-structures show reduced cross-sensitivity to humidity [J]. *Sensors and Actuators B-chemical*, 2020, 304: 127184.
- [12] Wu C H, Zhu Z, Chang H M, et al. Pt@NiO core-shell nanostructure for a hydrogen gas sensor [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 814: 151815.
- [13] 王霞, 侯丽, 张代雄, 等. 聚苯胺在防腐方面的研究及应用现状 [J]. *表面技术*, 2019, 48(1): 208-215.  
Wang X, Hou L, Zhang D X, et al. Research and application of polyaniline in anti-corrosion [J]. *Surface Technology*, 2019, 48(1): 208-215 (in Chinese).
- [14] Dang W, Shen Y, Lin M, et al. Noble-metal-free electrocatalyst based on a mixed CoNi metal-organic framework for oxygen evolution reaction [J]. *Journal of Alloys Compounds*, 2019, 792: 69-76.
- [15] Asadian E, Ghalkhani M, Shahrokhian S, et al. Electrochemical sensing based on carbon nanoparticles: A review [R]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, 293: 183-209.
- [16] Zhang B, Zhao B, Huang S, et al. One-pot interfacial synthesis of Au nanoparticles and Au-polyaniline nanocomposites for catalytic applications [J]. *Crystengcomm*, 2012, 14(5): 1542-1544.
- [17] Cho W, Park S, Kim S. Effect of monomer concentration on interfacial synthesis of platinum loaded polyaniline nanocomplex using poly(styrene sulfonic acid) [J]. *Synthetic Met*, 2011, 161(21-22): 2446-2450.
- [18] Xu X, Liu X, Yu Q, et al. Architecture-adapted raspberry-like gold@polyaniline particles: facile synthesis and catalytic activity [J]. *Colloid and Polymer Science*, 2012, 290(17): 1759-1764.
- [19] Anju C, Palatty S. Ternary doped polyaniline-metal nanocomposite as high performance supercapacitive Material [J]. *Electrochim Acta*, 2019, 299: 626-635.

- [20] Wang X, Liu W, Li C, et al. Synthesis of polyaniline using electrochemical polymerization and application in a sensitive DNA biosensor with  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  functionalized nanoporous gold composite as label [J]. *Monatsh Chem*, 2013, 144(12): 1759-1765.
- [21] Jing S, Xing S, Yu L, et al. Synthesis and characterization of Ag/polyaniline core-shell nanocomposites based on silver nanoparticles colloid [J]. *Mater Lett*, 2007, 61(13): 2794-2797.
- [22] Barkade S S, Naik J B, Sonawane S H. Ultrasound assisted miniemulsion synthesis of polyaniline/Ag nanocomposite and its application for ethanol vapor sensing [J]. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2011, 378(1-3): 94-98.
- [23] Kong L, Lu X, Jin E, et al. Templated synthesis of polyaniline nanotubes with Pd nanoparticles attached onto their inner walls and its catalytic activity on the reduction of p-nitroaniline [J]. *Composites Science and Technology*, 2009, 69(5): 561-566.
- [24] Ali S, Genaro A G, Uttandaraman S, Facile one step-synthesis and characterisation of high aspect ratio core-shell copper-polyaniline nanowires [J]. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2014, 92(7): 1207-1212.
- [25] Xie Y J, Song Z X, Yao S W, et al. High capacitance properties of electrodeposited PANI-Ag nanocable arrays [J]. *Materials Letters*, 2012, 86: 77-79.
- [26] Hegarty C, McKillop S, McGlynn R J, et al. Microneedle array sensors based on carbon nanoparticle composites: interfacial chemistry and electroanalytical properties [J]. *Journal of Materials Science*, 2019, 54(15): 10705-10714.
- [27] 张洁. 聚苯胺/无机纳米粒子复合材料的制备及其传感特性研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2016.
- [28] Zhou H H, Peng Z, Jiao Y G, et al. Electro-oxidation treatment of Sn/PANI electrode and electrocatalytic activity of Pt/Sn hydroxide/PANI composite electrodes [J]. *Journal of Central South University of Technology: English Edition*, 2008, 15(5): 593-598.
- [29] Yan R, Jin B, Preparation and electrochemical performance of polyaniline/Pt microelectrodes [J]. *Electrochimica Acta*, 2014, 115: 449-453.
- [30] 冯文成. 铂粒子修饰的聚苯胺/醋酸纤维素复合膜电极对甲醛的催化氧化 [J]. *化工新型材料*, 2009, 37(10): 99-100.
- Feng W C. Electrocatalytic oxidation of formaldehyde with PANI/CA composite film modified by platinum particles [J]. *New Chemical Materials*, 2009, 37(10): 99-100 (in Chinese).
- [31] 陈忠平, 褚道葆, 秦家成, 等. 甲醛在聚苯胺载铂电极上的电催化氧化 [J]. *吉林大学学报(理学版)*, 2014, 52(6): 1331-1336.
- Chen Z P, Chu D B, Qin J C, et al. Electrocatalytic oxidation of formaldehyde on platinum load on polyaniline electrode [J]. *Journal of Jilin University (Science Edition)*, 2014, 52(6): 1331-1336 (in Chinese).
- [32] Prathap M U, Thangarasu P, Rajendra S. Cu nanoparticles supported mesoporous polyaniline and its applications towards non-enzymatic sensing of glucose and electrocatalytic oxidation of methanol [J]. *Journal of Polymer Research*, 2013, 20(2): 83.
- [33] Yano J, Shiraga T, Kitani A. Dispersed platinum and tin polyaniline film electrodes for the anodes of the direct methanol fuel cell [J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2008, 12(9): 1179-1182.
- [34] Nagashree K L, Ahmed M F. Electrocatalytic oxidation of methanol on Cu modified polyaniline electrode in alkaline medium [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2009, 39(3): 403-410.
- [35] Eswaran M, Dhanusuraman R, Tsai, et al. One-step preparation of graphitic carbon nitride/polyaniline/palladium nanoparticles based nanohybrid composite modified electrode for efficient methanol electro-oxidation [J]. *Fuel*, 2019, 251: 91-97.
- [36] Pacini M, Hatchett D W. Preparation and characterization of grafoil/Ni and polyaniline/Ni composites from the controlled electrochemical reduction of  $\text{NiCl}_4^{2-}$  [J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 292: 602-613.
- [37] Kim K S, Kim H Y, Choi H C, et al. Ultrathin-polyaniline-coated Pt-Ni alloy nanooctahedra for the electrochemical methanol oxidation reaction [J]. *Chemistry-a European Journal*, 2019, 25(29): 7185-7190.
- [38] Shi L, Wang Z F, Chen X L, et al. Preparation of Pt-Pd/PANI/graphene nanosheets composites as electrocatalysts for direct methanol fuel cell [J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2019, 14(8): 7104-7115.
- [39] Oskueyan G, Mansour L. Electrodeposition of nanostructured Pt-Pd bimetallic catalyst on polyaniline-camphor-sulfonic acid/graphene nanocomposites for methanol electrooxidation [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2019, 49(8): 755-765.



- [40] Zheng Y, Wang H, Ma Z. A nanocomposite containing prussian blue, platinum nanoparticles and polyaniline for multi-amplification of the signal of voltammetric immunosensors: highly sensitive detection of carcinoma antigen 125 [J]. *Microchimica Acta*, 2017, 184 (11): 4269-4277.
- [41] Kumar V, Gupta R K, Gundampati R K, et al. Enhanced electron transfer mediated detection of hydrogen peroxide using a silver nanoparticle-reduced graphene oxide-polyaniline fabricated electrochemical sensor [J]. *RSC Advances*, 2018, 8(2): 619-631.
- [42] Tanwar S, Annie H, Magi E. Green synthesis and characterization of novel gold nanocomposites for electrochemical sensing applications [J]. *Talanta*, 2013, 117: 352-358.
- [43] Yang Z Y, Zheng X H, Zheng J B. Non-enzymatic sensor based on a glassy carbon electrode modified with Ag nanoparticles/polyaniline/halloysite nanotube nanocomposites for hydrogen peroxide sensing [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(63): 58329-58335.
- [44] Del Castillo-Castro T, Larios R, Molina A, et al. Synthesis and characterization of metallic nanoparticles and their incorporation into electroconductive polymer composites [J]. *Composites Part A: Applied Science And Manufacturing*, 2007, 38(1): 107-113.
- [45] Liu A, Liang J S, Zhao R J, et al. Ultrasensitive sensor based on nano-Cu/polyaniline/nickel foam for monitoring  $H_2O_2$  in exhaled breath [J]. *Journal of Breath Research*, 2018, 12(3): 36001-036001.
- [46] He F, Yin J Y, Sharma G, et al. Facile fabrication of hierarchical rGO/PANI@PtNi nanocomposite via microwave-assisted treatment for non-enzymatic detection of hydrogen peroxide [J]. *Nanomaterials*, 2019, 9 (8): 1109.
- [47] 王丽媛. 聚苯胺-贵金属纳米复合材料的制备及性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010.
- [48] Tian R, Chen X, Jiang N, et al. An electrochemical sensing strategy based on a three dimensional ordered macroporous polyaniline-platinum platform and a mercury (II) ion-mediated DNAzyme functionalized nanolabel [J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2015, 3(24): 4805-4813.
- [49] Majumdar G, Goswami M, Sarma T K, et al. Au nanoparticles and polyaniline coated resin beads for simultaneous catalytic oxidation of glucose and colorimetric detection of the product [J]. *Langmuir*, 2005, 21(5): 1663-1667.
- [50] Lu X, Ye Y, Xie Y, et al. Copper coralloid granule/polyaniline/reduced graphene oxide nanocomposites for non-enzymatic glucose detection [J]. *Analytical Methods*, 2014, 6(13): 4643.
- [51] Shrivastav A M, Usha S P, Gupta B D. A localized and propagating SPR, and molecular imprinting based fiber-optic ascorbic acid sensor using an in situ polymerized polyaniline-Ag nanocomposite [J]. *Nanotechnology*, 2016, 27(34): 345501.
- [52] 付燕宜. 基于三种纳米复合材料的多巴胺电化学传感研究[D]. 西安: 西北大学, 2018.
- [53] Gupta A, Sanjeev K, Amit L, et al. Development of an advanced electrochemical biosensing platform for E.coli using hybrid metal-organic framework/polyaniline composite [J]. *Environmental Research*, 2019, 171: 395-402.
- [54] Ahmadi T F, Farah S, Hossein A, et al. High sensitivity ammonia detection using metal nanoparticles decorated on graphene macroporous frameworks/polyanilinehybrid [J]. *Talanta*, 2019, 197: 457-464.
- [55] Patel H A, Rawat M, Patel A L, et al. Celite-polyaniline supported palladium catalyst for chemoselective hydrogenation reactions [J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 2019, 33(4): 4767.
- [56] 宫庆华, 王淑敏, 高婷婷, 等. 不同形貌聚苯胺-过渡金属氧化物复合材料的制备及其在电化学中的应用研究进展[J]. *高分子通报*, 2018, 229(5): 16-22.
- Gong Q H, Wang S M, Gao T T, et al. Preparation of polyaniline-transition metal oxide composites with different morphologies and its applications in electrochemistry [J]. *Polymerbulletin*, 2018, 229(5): 16-22 (in Chinese).
- [57] Weng S, Lin Z, Zhang Y, et al. Facile synthesis of SBA-15/polyaniline nanocomposites with high electrochemical activity under neutral and acidic conditions [J]. *Reactive and Functional Polymers*, 2009, 69(2): 130-136.
- [58] 赵亮, 李晓霞, 郭宇翔, 等. 聚苯胺及其伪装应用研究进展[J]. *材料工程*, 2019, 47(3): 42-49.
- Zhao L, Li X X, Guo Y X, et al. Progress in research of polyaniline and its application in camouflage [J]. *Materials Engineering*, 2019, 47(3): 42-49 (in Chinese).