

引用格式: GU Xingchen, LI Lijun, MA Qian, et al. A Polyaniline Membrane Micro-nano Fiber Hydrogen Ion Probe[J]. Acta Photonica Sinica, 2021, 50(5):0506007

顾星晨,李丽君,马茜,等.一种聚苯胺膜微纳光纤氢离子浓度探针[J].光子学报,2021,50(5):0506007

# 一种聚苯胺膜微纳光纤氢离子浓度探针

顾星晨,李丽君,马茜,孙佳佳,李敏,邵常升,吕钰梦

(山东科技大学 电子信息工程学院, 山东 青岛 266590)

**摘 要:**提出了一种聚苯胺膜微纳光纤液体氢离子浓度探针,并研究了该光纤探针的氢离子浓度传感特性。传感部分由单模光纤-小芯径光纤-单模光纤对芯熔接而成,聚苯胺材料作为敏感膜涂覆于小芯径光纤。首先,对光纤探针传感原理和聚苯胺主链结构变化机理进行理论分析;然后,通过氢离子浓度传感实验进行验证并分析不同膜厚对光纤探针传感特性的影响;最后,完成液体折射率变化实验干扰测试,并评价探针响应-恢复时间和稳定性能。实验结果表明:在氢离子的作用下聚苯胺主链结构发生改变,光纤探针干涉光谱随氢离子浓度增大向短波方向漂移,检测范围随着聚苯胺膜厚增大而增大,但灵敏度与线性度均有明显下降;氢离子浓度范围在 $10^{-6}\sim 10^{-1}$  mol/L时,光纤探针灵敏度为 $-15.74$  nm/mol/L,响应与恢复时间分别为 25 s 和 35 s。实验验证了聚苯胺膜与氢离子反应后的光学性质变化,同时也为液体氢离子浓度检测提供了一种新的方法。该光纤氢离子浓度探针还具有固膜强度高、制作简单和成本低等优点。

**关键词:**光纤探针;微纳光纤;光学性质;聚苯胺膜;氢离子浓度

中图分类号:TN209

文献标识码:A

doi:10.3788/gzxb20215005.0506007

## A Polyaniline Membrane Micro-nano Fiber Hydrogen Ion Probe

GU Xingchen, LI Lijun, MA Qian, SUN Jijia, LI Min, SHAO Changsheng, LÜ Yumeng

(College of Electronic Information Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao, Shandong 266590, China)

**Abstract:** A polyaniline film micro-nano optical fiber liquid hydrogen ion concentration probe is proposed, and the hydrogen ion concentration sensing characteristics of this fiber probe are investigated. The sensing part consists of a single-mode fiber, a small-core-diameter fiber and a single-mode fiber pair fusion spliced together, and polyaniline material is coated on the small-core-diameter fiber as a sensitive film. Firstly, a theoretical analysis of the sensing principle of the fiber optic probe and the structure change mechanism of the polyaniline main chain was conducted. Then, the effect of different film thicknesses on the sensing characteristics of the fiber optic probe was verified and analyzed by hydrogen ion concentration sensing experiments. Finally, experimental interference tests on the change of liquid refractive index were completed and the response-recovery time and stability performance of the probe were evaluated. The experimental results show that the main chain structure of polyaniline changes under the action of hydrogen ions. The interference spectrum of the fiber optic probe drifts in the short-wave direction with the increase of hydrogen ion concentration, and the detection range increases with the rise of polyaniline film thickness,

**基金项目:**山东省自然科学基金项目(Nos. ZR2009AM017, ZR2013FM019),中国博士后特别资助项目(No. 200902574),中国博士后面上资助项目(No. 20080441150),山东省教育厅项目(No. J06P14),煤矿安全与控制国家重点实验室开放基金项目(No. MDPC20160)

**第一作者:**顾星晨(1995—),男,硕士研究生,主要研究方向为微纳光纤覆膜技术。Email: 437772306@qq.com

**导师(通讯作者):**李丽君(1970—),女,教授,博士,主要研究方向为光纤传感及通信技术。Email: lijunli@sdust.edu.cn

**收稿日期:**2020-11-23;**录用日期:**2021-01-09

<http://www.photon.ac.cn>

while the sensitivity and linearity decrease significantly. The sensitivity of the fiber optic probe is  $-15.74 \text{ nm/mol/L}$  for the hydrogen ion concentration range of  $10^{-6} \sim 10^{-1} \text{ mol/L}$ , and the response and recovery time are 25 s and 35 s, respectively. The experiments verify the change of polyaniline film's optical properties after reacting with hydrogen ions and provide a new method for liquid hydrogen ion concentration detection. This fiber optic hydrogen ion concentration probe also has the advantages of high concrete film strength, simple fabrication, and low cost.

**Key words:** Fiber optic probe; Micro-nano fiber; Optical properties; Polyaniline membrane; Hydrogen ion concentration

**OCIS Codes:** 060.2370; 310.0310; 310.6860; 310.4925; 310.6188

## 0 引言

氢离子浓度是生物体健康<sup>[1]</sup>、环境评估<sup>[2]</sup>和化学反应状态<sup>[3]</sup>等评定的依据,较早的氢离子浓度检测方法有试纸比对法、指示剂分析法及电化学法等,在常规氢离子检测中起到了重要的作用。然而这几种方法都存在各自的弊端,如检测精度低、反应时间长、使用寿命短和重复性差等,很难满足现代医学、生物学、环境科学和化学等对于高分辨率离子检测的需求。近年来,随着各项科学技术的发展,基于新型传感原理的高精度氢离子浓度检测方法被相继提出,如基于半导体敏感膜的氢离子浓度传感器<sup>[4]</sup>和光纤氢离子浓度传感器等<sup>[5]</sup>。其中光纤氢离子浓度传感器以其灵敏度高、抗腐蚀、体积小、抗电磁干扰和易于组网等优点而迅速发展<sup>[6-9]</sup>,新型传感结构层出不穷。2011年,YIN Jieming等<sup>[6]</sup>在小芯径光纤表面涂覆聚电解质复合纳米颗粒检测溶液的氢离子浓度,传感器在酸性和碱性溶液中的检测灵敏度分别为  $6 \text{ nm/mol/L}$  和  $8.5 \text{ nm/mol/L}$ ,实现了对液体酸碱性的检测。2017年,赵明富等<sup>[7]</sup>提出了以敏感型智能水凝胶为敏感膜的细直径极大倾角光纤光栅氢离子浓度传感器,利用水凝胶在酸性环境中应变的特性实现了对氢离子浓度的快速测量,氢离子浓度在  $10^{-7} \sim 10^{-2} \text{ mol/L}$  范围内的传感灵敏度为  $-7.04 \text{ nm/mol/L}$ 。2018年,CHENG X等<sup>[8]</sup>在布拉格光栅表面涂覆聚乙二醇二丙烯酸酯薄膜,实现了对氢离子浓度的传感,对检测液体中氢离子浓度具有较高灵敏度。同年,SEMWAL等<sup>[9]</sup>基于表面等离子体技术,在光纤表面涂覆石墨烯-聚苯胺复合薄膜实现对氢离子浓度的传感,当溶液氢离子浓度为  $10^{-11} \text{ mol/L}$  时,传感器的灵敏度可达  $750.9 \text{ nm/mol/L}$ ,单点检测精度极高,但动态检测范围较差。2020年,李辉栋等<sup>[5]</sup>基于纤芯失配的原理在多模光纤表面涂覆敏感型溶胶-凝胶膜,所制作的传感器在液体氢离子浓度  $10^{-10} \sim 10^{-4} \text{ mol/L}$  范围变化内的灵敏度为  $5.67 \text{ nm/mol/L}$ ,可更好地应用于液体氢离子浓度的检测。可见,探索将新颖的膜材料与不同光纤敏感结构结合,构建各种性能优良的氢离子浓度传感器是该类传感器的发展趋势<sup>[9-13]</sup>。然而,由于动态检测精度不高,传感器对氢离子浓度变化的响应与恢复时间较长,极大地限制了该类传感器的进一步发展。因此亟待提出一种既能提高传感器灵敏度又能有效减少该传感器响应与恢复时间的方法。

聚苯胺材料是近年来提出的一种新型高分子化合物材料,研究表明其具有良好的氢离子浓度变化响应特性<sup>[14-20]</sup>。本文基于聚苯胺材料独特的氢离子响应机理,通过将其涂覆固化于小芯径光纤表面,构建了一种液体氢离子浓度光纤探针,并对该光纤探针的氢离子浓度传感特性、液体折射率传感特性、响应-恢复时间与稳定性进行了研究。

## 1 基本原理

聚苯胺膜氢离子浓度光纤探针的传感结构如图1所示。光经过单模光纤(Single Mode Fiber, SMF)传输到第一个熔接点时,由于纤芯失配的原因,一部分光进入小芯径光纤(Thin Core Fiber, TCF)的纤芯,另一部分进入TCF的包层,分别激发起TCF的纤芯模和包层模。当光到达第2个熔接点时,TCF纤芯中的光传输到SMF纤芯中,而TCF包层的光分为两部分,一部分进入到TCF的包层中,另一部分进入到SMF的纤芯中,而后者与TCF纤芯中进入SMF纤芯的光发生干涉,经光路传递给光谱仪。

光纤探针传感结构的传输光强可以表示为<sup>[21-22]</sup>

$$I = I_{\text{co}} + I_{\text{cl}} + 2\sqrt{I_{\text{co}}I_{\text{cl}}} \times \cos \left[ \frac{2\pi}{\lambda} (n_{\text{eff,co}} - n_{\text{eff,cl}}^m) \cdot L \cdot n_{\text{ti}} \right] \quad (1)$$

式中,  $I$  为光强,  $I_{co}$  为 TCF 中纤芯模传输光强,  $I_{cl}$  为高阶模传输光强,  $\lambda$  为光波长,  $n_{eff,co}$  为 TCF 中传输纤芯模的有效折射率,  $n_{eff,cl}^m$  为 TCF 中传输第  $m$  阶高阶模的有效折射率,  $L$  为 TCF 的长度,  $n_{ri}$  为液体折射率。对式 (1) 的折射率求导, 得折射率变化的表达式

$$\frac{dI}{dn_{ri}} = \frac{dI_{cl}n_{ri}}{dn_{ri}} - \frac{I_{co}I_{cl}(n_{ri})^{-3/2}}{dn_{ri}} \times \cos\left[\frac{2\pi}{\lambda}(n_{eff,co} - n_{eff,cl}^m)n_{ri}\right] + \sqrt{I_{co}I_{cl}n_{ri}} \times \sin\left[\frac{2\pi}{\lambda}(n_{eff,co} - n_{eff,cl}^m)n_{ri}\right] \times \frac{4\pi}{\lambda} \cdot L \cdot \frac{dn_{eff,cl}^m n_{ri}}{dn_{ri}} \quad (2)$$

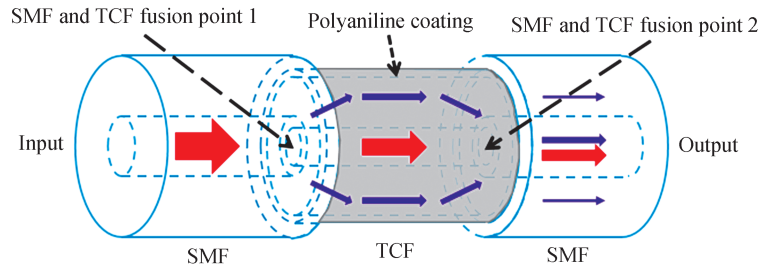


图1 微纳光纤氢离子浓度探针传感结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of micro-nano fiber optic hydrogen ion concentration probe sensing structure

外界液体氢离子浓度的变化会引起聚苯胺主链结构改变, 导致聚苯胺膜的折射率发生变化, 从而引起 TCF 中传输的高阶模有效折射率  $n_{eff,cl}^m$  变化, 导致纤芯模与高阶模传输光产生相位差, 包层模的有效折射率与波长  $\lambda$  之间的变化关系为<sup>[5]</sup>

$$\frac{d\lambda}{dn_{eff,cl}^m} = -\frac{2\pi L}{(2l+1)\pi} = \frac{\lambda}{n_{eff,cl}^m - n_{eff,co}} \quad (3)$$

聚苯胺与氢离子结合主链结构变化的示意图如图 2 所示。当外界液体中氢离子浓度发生变化时, 聚苯胺主链结构会发生变化<sup>[17-20]</sup>, 聚苯胺膜折射率随之改变, 同时引起 TCF 高阶模有效折射率改变, 导致相应的相位变化, 使干涉波谷随液体氢离子浓度的变化发生漂移。

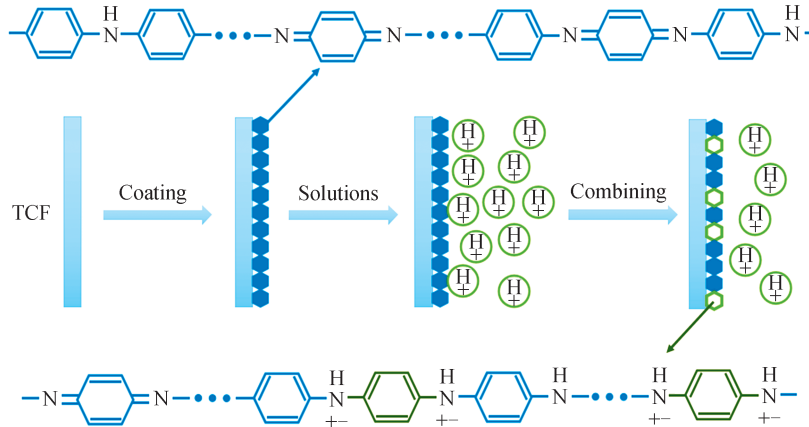


图2 聚苯胺与氢离子结合的主链结构变化

Fig. 2 Structural changes in the main chain of polyaniline bound to hydrogen ions.

## 2 实验结果与分析

### 2.1 氢离子浓度传感实验

氢离子浓度传感实验装置如图 3 所示, 将一段 30 mm 长的 TCF 与两段 SMF 对芯熔接。实验所用 TCF 在 1 550 nm 中心波长处的模场直径约为 4.5  $\mu\text{m}$ , 包层直径为 125.0  $\mu\text{m}$ , 去涂覆层后, 使用浓度为 40% 的 HF 溶液进行化学腐蚀, 其显微镜照片如图 4(a) 中所示, 可见腐蚀后的 TCF 包层直径约为 98.0  $\mu\text{m}$ 。TCF 经过化学腐蚀后, 在表面涂覆聚苯胺材料, 其显微镜照片如图 4(b) 中所示, 可见聚苯胺膜直径约为 5.0  $\mu\text{m}$ 。光纤

探针敏感区域部分被固定于一个微型槽中,用胶头滴管将微量样品溶液滴入微型槽中,输出光谱由光谱仪观测。

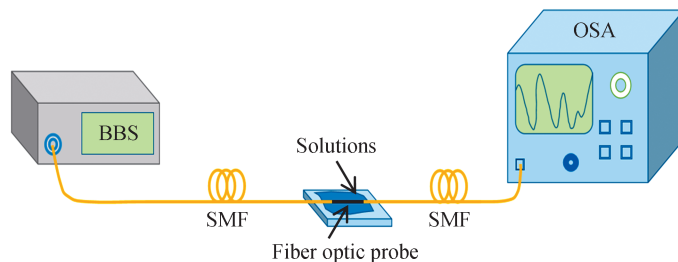
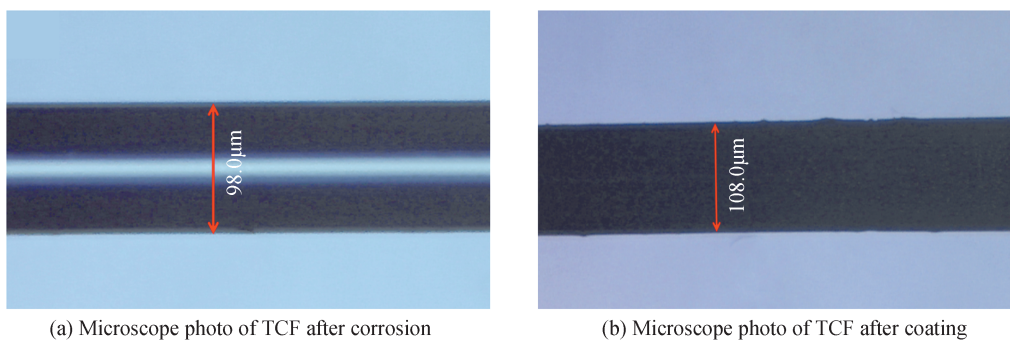


图3 氢离子浓度传感实验装置

Fig. 3 Diagram of experimental setup for hydrogen ion concentration sensing



(a) Microscope photo of TCF after corrosion

(b) Microscope photo of TCF after coating

图4 覆膜前后显微镜照片对比

Fig. 4 Microscope photo comparison before and after lamination

对光纤探针的氢离子浓度传感特性进行了实验研究。图5为氢离子浓度变化范围在 $10^{-6}$ ~ $10^{-1}$  mol/L,不同氢离子浓度下对应的光纤探针干涉光谱叠加图,从图可见,光纤探针的干涉波长随着氢离子浓度的增大而向短波方向漂移。探针对应的波长漂移随液体氢离子浓度变化的线性拟合曲线如图6所示,从图可见,液体氢离子浓度光纤探针的灵敏度为 $-15.74$  nm/mol/L,线性度为97.69%。

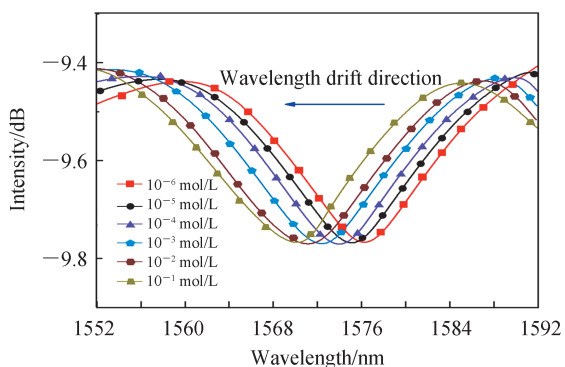


图5 微纳光纤氢离子浓度探针光谱叠加

Fig. 5 Spectrum superimposition of micro-nanofiber hydrogen ion concentration probe

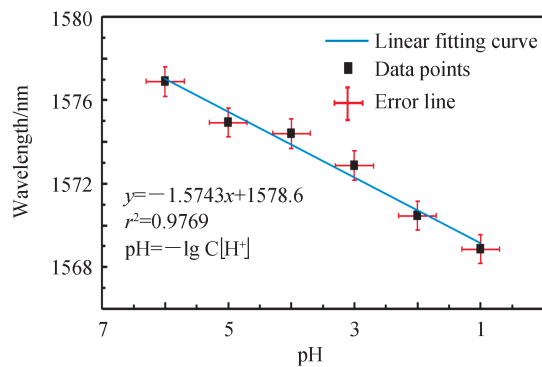


图6 微纳光纤氢离子浓度探针波长随氢离子浓度增大的线性拟合

Fig. 6 Linear fitting of micro-nanofiber hydrogen ion concentration probe wavelength with increasing hydrogen ion concentration

## 2.2 不同厚度聚苯胺膜光纤探针氢离子浓度传感特性研究

通过物理沉积法在传感光纤探针表面沉积聚苯胺薄膜,对制作好的聚苯胺膜微纳光纤探针进行氢离子浓度传感检测后,从实验装置中取出,在相同条件下使用同样的方法对聚苯胺进行再次沉积,待光谱稳定后重复氢离子浓度检测实验步骤,最终获得厚度为 $6.0 \mu\text{m}$ 、 $6.5 \mu\text{m}$ 和 $7.0 \mu\text{m}$ 的聚苯胺膜微纳光纤探针,将沉积

厚度不同的光纤探针接入光路后观察光谱变化情况,图7为光谱漂移量与氢离子浓度对应关系。

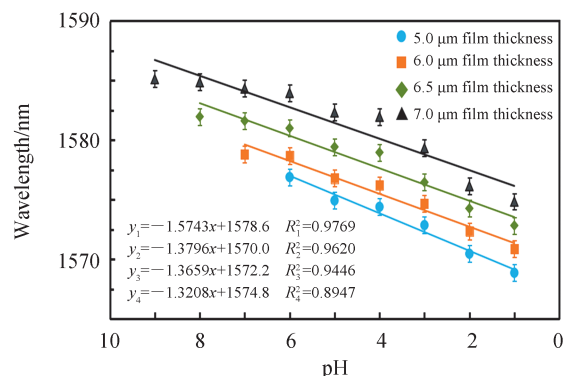


图7 不同聚苯胺膜厚度光纤探针波长随氢离子浓度变化的线性拟合

Fig. 7 Linear fit of fiber optic probe wavelength with hydrogen ion concentration for different polyaniline film thickness

研究发现,聚苯胺膜的厚度与光纤探针的检测范围和灵敏度有着紧密的联系,5.0  $\mu\text{m}$ 厚聚苯胺膜在酸性环境中有着较好的表现,当样品溶液呈碱性时,聚苯胺膜加速脱落,氢离子吸附能力显著下降,但检测范围有所提高。膜厚度的增加在扩大了光纤探针检测范围的同时影响了探针的灵敏度和可重复性,过厚的聚苯胺膜贴近光纤的部分难以接触到样品溶液,光纤探针灵敏度较低,不利于实际生产生活中的使用。因此,本文采用膜厚度为5.0  $\mu\text{m}$ 的光纤探针作为研究对象,实现在氢离子浓度 $10^{-6} \sim 10^{-1}$  mol/L范围内快速、准确和高灵敏度的检测,同时保证光纤探针的可重复利用性能。

### 2.3 液体折射率传感实验

为了进一步验证波长漂移是由于氢离子与聚苯胺结合导致了膜折射率的改变,对光纤探针的液体折射率传感特性进行了实验研究。实验装置如图3所示,此时的样品溶液为不同浓度的氯化钠溶液,其折射率变化范围为1.337 7~1.346 1,实验数据散点图如图8所示,可以看出,液体折射率发生改变时,该干涉波谷几乎没有波动,其相对误差值为 $\pm 0.02$  nm(小于光谱仪测量分辨率0.05 nm)。

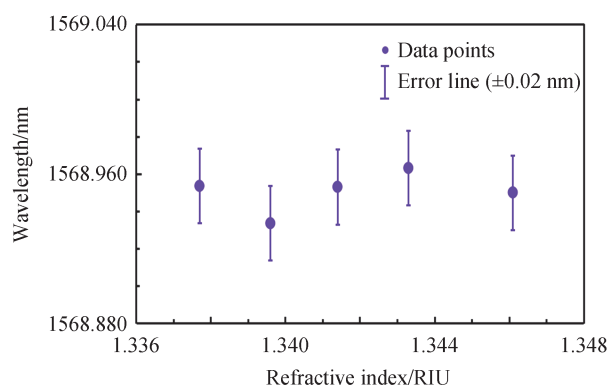


图8 微纳光纤氢离子浓度探针波谷随氯化钠溶液折射率的波动

Fig. 8 Fluctuation of the wave valley of a micro-optic hydrogen ion concentration probe with the refractive index of sodium chloride solutions

在此基础上,扩大液体折射率变化范围,此时样品溶液为浓度范围30%~60%的蔗糖溶液,其折射率变化范围为1.383 2~1.438 4,实验数据散点图如图9所示。实验研究表明,光纤探针在1 568.96 nm附近的干涉波谷同样几乎没有波动,其相对误差值为 $\pm 0.04$  nm,小于光谱仪测量分辨率。综上所述,所提出的光纤探针的波长漂移是样品溶液中氢离子与聚苯胺结合的结果。

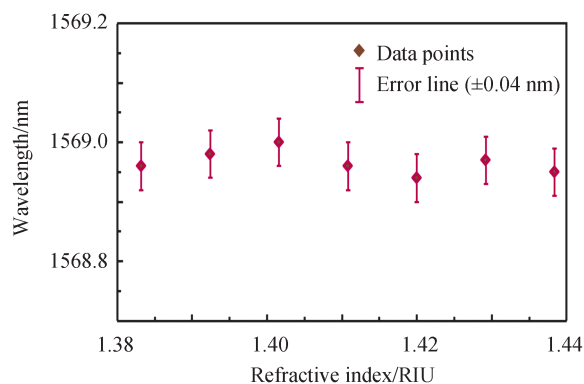


图9 微纳光纤氢离子浓度探针波谷随蔗糖溶液折射率的波动

Fig. 9 Fluctuation of the wave valley of a micro-optic hydrogen ion concentration probe with the refractive index of sucrose solutions

#### 2.4 响应-恢复时间与稳定性实验

响应-恢复时间是评价光纤探针性能的一个重要参数。为了显示所研制的探针对氢离子浓度变化的响应-恢复时间,选用氢离子浓度为 $10^{-1}$  mol/L的样品溶液,先将样品溶液缓慢滴加在传感区域,以此测试光纤探针的响应时间,之后再将其样品溶液吸出,以此测试探针的恢复时间。计时过程中每隔一定时间在光谱仪上对光谱进行依次记录,如图10所示。实验结果显示,该微纳光纤氢离子浓度探针的响应时间 $T_r$ 和恢复时间 $T_f$ 分别为25 s和35 s。

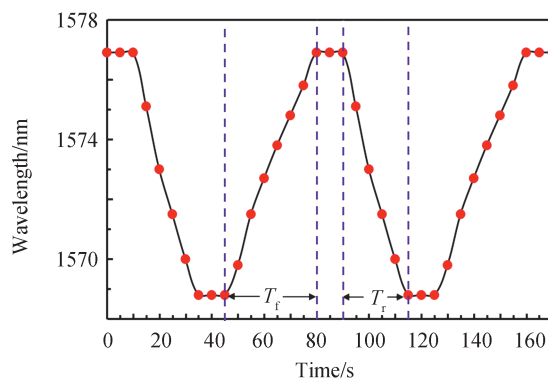


图10 微纳光纤氢离子浓度探针的响应-恢复曲线

Fig. 10 Response-recovery curve of micro-nanofiber hydrogen ion concentration probe

为了评估光纤探针的稳定性,分别对液体中氢离子浓度增大与减小两种情况进行了实验。由图11可见,光纤探针在氢离子浓度增大与减小的过程中,最大误差值为1.3 nm,这是由于聚苯胺膜材料在强酸性环

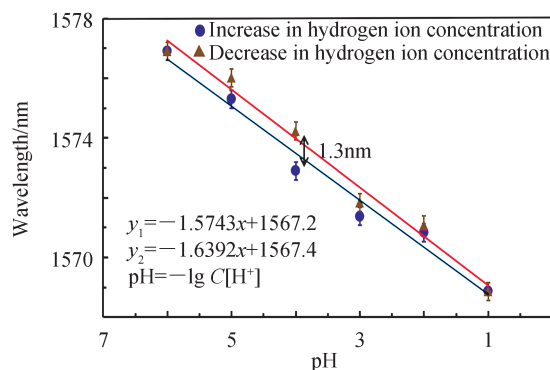


图11 微纳光纤氢离子浓度探针波长随氢离子浓度变化的线性拟合

Fig. 11 Linear fitting of micro-nanofiber hydrogen ion concentration probe wavelength with hydrogen ion concentration

境下部分脱落,膜有效折射率改变导致聚苯胺主链结构吸附氢离子的能力下降,影响了干涉波谷的漂移,后续实验中可采用滴加少量样品溶液或使用弱酸性溶液实验的方法以减少此误差。

### 3 结论

提出了一种快速高灵敏度检测液体氢离子浓度的聚苯胺膜微纳光纤探针。将一段长度为 30 mm 的小芯径光纤熔接在单模光纤两端,利用熔接点两侧光纤支持模式的模场不匹配而发生模式干涉,构建了一种新型氢离子浓度光纤探针。因小芯径光纤外表面所镀的聚苯胺薄膜主链结构对氢离子的吸附,改变小芯径光纤的有效折射率,使干涉光谱发生改变,从而达到检测液体氢离子浓度的目的。对氢离子浓度的实验结果表明:当液体氢离子浓度在  $10^{-6} \sim 10^{-1}$  mol/L 范围内时,随着氢离子浓度的增大,干涉波谷呈现蓝移,其灵敏度为  $-15.74$  nm/mol/L,响应和恢复时间分别约为 25 s 和 35 s。为了进一步验证氢离子浓度的变化引起聚苯胺主链结构的改变,对光纤探针的液体折射率传感特性进行了实验研究,在 1.337 7~1.346 1 和 1.383 2~1.438 4 折射率范围内,干涉波长无明显变化。实验结果表明,聚苯胺与氢离子反应后引起了光学性质的改变,同时也为液体氢离子浓度的快速、高灵敏度检测提供了一种新的方法。该光纤探针可在环境质量、作物质量及渔业收益等应用中实现液体氢离子浓度高精度、快速检测,但聚苯胺膜在碱性溶液中易脱落,扩大光纤探针的测量范围将是下一步的工作。

#### 参考文献

- [1] TOURNAIRE C, SUTKA M, JAVOT H, et al. Cytosolic pH regulates root water transport during anoxic stress through gating of aquaporins[J]. *Nature: International Weekly Journal of Science*, 2013, 425(6956): 393-397.
- [2] HACKWON D, NISHANTH M, ARICA R V, et al. Environmental pH and peptide signaling control virulence of *Streptococcus pyogenes* via a quorum-sensing pathway[J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 2586.
- [3] BABU S, SINGH R, AVASTHE R K, et al. Impact of land configuration and organic nutrient management on productivity, quality and soil properties under baby corn in Eastern Himalayas [J]. *Scientific Reports*, 2020, 10(1): 145-153.
- [4] KANG S, MURPHY R, HWANG S, et al. Bioresorbable silicon electronic sensors for the brain [J]. *Nature*, 2016, 530(7588): 71-76.
- [5] LI Huidong, FU Haiwei, DING Jijun, et al. Mach-Zehnder interferometer pH optical fiber detection sensor based on core mismatch[J]. *Optical Communication Technology*, 2019, 43(12): 30-33.  
李辉栋, 傅海威, 丁继军, 等. 基于纤芯失配的马赫-曾德尔干涉 pH 光纤检测传感器[J]. *光通信技术*, 2019, 43(12): 30-33.
- [6] YIN Jieming, GU Bobo, ZHAO Qiang, et al. Highly sensitive and fast responsive fiber-optic modal interferometric pH sensor based on polyelectrolyte complex and polyelectrolyte self-assembled nanocoating [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2011, 399(10): 3623-3631.
- [7] ZHAO Mingfu, ZOU Wengen, LUO Binbin, et al. Study on pH sensor based on thin excessively tilted fiber grating [J]. *Semiconductor Optoelectronics*, 2017, 38(3): 315-320+381.  
赵明富, 邹文根, 罗彬彬, 等. 细直径极大倾角光纤光栅 pH 值传感器 [J]. *半导体光电*, 2017, 38(3): 315-320+381.
- [8] CHENG X, BONEFACINO J, GUAN B O, et al. All-polymer fiber-optic pH sensor [J]. *Optics Express*, 2018, 26(11): 14610-14616.
- [9] VIVEK S, BANSHI D G. Highly sensitive surface plasmon resonance based fiber optic pH sensor utilizing rGO-PANI nanocomposite prepared by in situ method [J]. *Sensors & Actuators B: Chemical*, 2018, 173: 268-273.
- [10] SUN Zhanying. Progress in the research and applications of natural fiber-reinforced polymer matrix composites [J]. *Science and Engineering of Composite Materials*, 2018, 25(5): 835-846.
- [11] SHIEH Y, JUNG J, LIN R H, et al. Electrocatalytic behavior of carbon nanotubes in electropolymerizations of self-doped polyaniline use as a sensing material [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2012, 159(12): 921-927.
- [12] SAIKIA A, SARMAH D, KUMAR A, et al. Bio-based epoxy/polyaniline nanofiber-carbon dot nanocomposites as advanced anticorrosive materials [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2019, 136(27): 47744.
- [13] ZENG Yongbin, DING Yonghong, ZHENG Xiaolin, et al. Research progress of polyaniline/mineral nanocomposites [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2008, 27(12): 1942-1947+1958.  
曾永斌, 丁永红, 郑晓林, 等. 聚苯胺/无机纳米复合材料进展 [J]. *化工进展*, 2008, 27(12): 1942-1947+1958.
- [14] KARRI S N, SRINIVASAN P. Formation of PANI-PVA salt via H-bonding between PVA and PANI: aqueous coating for electrostatic discharge, sensor and corrosion applications [J]. *Sensors International*, 2020, 1: 100006.
- [15] DIVYA G, GEORGEKUTTY J, JAKSON K, et al. Graphene/PANI electrode material characterization for

- supercapacitor application[J]. *Materials Today: Proceedings*, 2020, 24(3): 1734-1741.
- [16] WANG Yanmin, ZHENG Hua, JIA Liyong, et al. Synthesis and characterization of conductive and soluble itaconic acid doped polyaniline nanorods[J]. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 2014, 51(8): 619-624.
- [17] IEVGEN D, ALEXANDER P. Polyaniline/poly (ethylene terephthalate) film as a new optical sensing material [J]. *Sensors & Actuators B: Chemical*, 2014, 190: 398-407.
- [18] GURURAJ M, NEELGUND V N, BLIZNYUK A A, et al. Formation of nanostructured composites with environmentally-dependent electrical properties based on poly(vinylidene fluoride)-polyaniline core-shell latex system[J]. *Polymer*, 2010, 51(9): 2000-2006.
- [19] BAVASTRELLO V, STURA E, CARRARA S, et al. Poly(2,5-dimethylaniline)-MWNTs nanocomposite: a new material for conductometric acid vapours sensor[J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2004, 98(2/3): 247-253.
- [20] RAHUL B P, AIRAJ A J, RUPESH S D. Effect of pH on the properties of chemical bath deposited polyaniline thin film [J]. *Applied Surface Science*, 2015, 327(1): 201-204.
- [21] LI Lecheng, LI Xia, XIE Zhenhai. In-line fiber Mach-Zehnder interferometer for simultaneous measurement of refractive index and temperature based on thinned fiber[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2012, 180: 19-24.
- [22] LI Lijun, GONG Shunshun, LIU Yilin, et al. Temperature-induced effect on refractive index of graphene based on coated in-fiber Mach-Zehnder interferometer[J]. *Chinese Physics B*, 2017, 26(11): 418-423

---

**Foundation item:** The Natural Science Foundation of Shandong Province (Nos. ZR2009AM017, ZR2013FM019), the Postdoctoral Special Grant Program of China (No. 200902574), the Postdoctoral Grants Program of China (No. 20080441150), the Education Department Project of Shandong Province (No. J06P14), the Coal Mine Safety and Control State Key Laboratory Open Fund Project (No. MDPC20160)