

DOI:10.13475/j.fzxb.20200202407

# 聚丙烯腈/氯化钴纳米纤维比色湿度传感器的制备及其性能

孙倩<sup>1</sup>, 阚燕<sup>1</sup>, 李晓强<sup>1,2</sup>, 高德康<sup>2</sup>

(1. 江南大学 纺织科学与工程学院, 江苏 无锡 214122; 2. 波司登股份有限公司, 江苏 常熟 215532)

**摘要** 为获得具有比色效果的纳米纤维湿度传感器,以聚丙烯腈(PAN)和氯化钴( $\text{CoCl}_2$ )为原料,采用静电纺丝技术制备了PAN/ $\text{CoCl}_2$ 复合纳米纤维膜,并组装成纳米纤维比色湿度传感器。借助扫描电子显微镜、傅里叶红外光谱仪、能量色散X射线光谱仪对纳米纤维膜的微观结构和表面形态进行表征和分析,利用紫外-可见分光光度计分析纤维在不同湿度下以及不同有机溶剂饱和蒸汽氛围下的反射光谱,并采用电化学工作站测试传感器在不同湿度环境下的响应和恢复能力。结果表明:在相对湿度由11%增加至98%时,PAN/ $\text{CoCl}_2$ 纳米纤维膜可由蓝色变至粉色,且该颜色变化过程可逆,响应和恢复速度快;在11%~75%的相对湿度环境下,PAN/ $\text{CoCl}_2$ 纳米纤维比色湿度传感器的电流在12 s内可达1 023 nA左右;当相对湿度降至11%时,2 s内电流可从2 187 nA降至10 nA,具有快速的响应和恢复能力。

**关键词** 比色湿度传感器; 纳米纤维; 氯化钴; 聚丙烯腈; 反射光谱

中图分类号:TS 159 文献标志码:A

## Preparation and performance of colorimetric humidity sensor using polyacrylonitrile/ $\text{CoCl}_2$ nanofibers

SUN Qian<sup>1</sup>, KAN Yan<sup>1</sup>, LI Xiaoqiang<sup>1,2</sup>, GAO Dekang<sup>2</sup>

(1. College of Textile Science and Engineering, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, China;

2. Bosideng International Holding Co., Ltd., Changshu, Jiangsu 215532, China)

**Abstract** Polyacrylonitrile (PAN)/ $\text{CoCl}_2$  composite nanofibers were prepared by electrospinning for colorimetric detection of ambient humidity. Scanning electron microscopy, Fourier infrared spectrometer and energy dispersive X-ray spectrometer were used to characterize and analyze the microstructure and surface morphology of the PAN/ $\text{CoCl}_2$  nanofibers. Ultraviolet-visible spectrophotometer was used to analyze the reflection spectra of the fiber under different humidity and saturated vapor atmosphere with different organic solvents, and the electrochemical workstation was used to test the response and recovery capacity of the sensor under different humidity environment. The results show that PAN/ $\text{CoCl}_2$  nanofibers are able to maintain their structural stability in strong acid and strong base solutions. The nanofibers change their color from blue to pink, when relative humidity changes from 11% to 98%. Furthermore, the color change process is reversible and the response and recovery speed is fast. Under the humidity environment of 11% - 75%, electric current reaches 1 023 nA within 12 s. When the humidity is decreased to 11%, the electric current drops from 2 187 nA to 10 nA within 2 s, which has the ability of rapid response and recovery.

**Keywords** colorimetric humidity sensor; nanofiber; cobalt chloride; polyacrylonitrile; reflection spectrum

湿度在气象观测、农业、生物化学等领域具有重要作用<sup>[1-3]</sup>,也可通过监测呼吸频率来评价人体

健康状况<sup>[4-6]</sup>,因此,环境湿度的测量对于人们的生产和生活是必不可少的,研制能够监测湿度变化的

收稿日期:2020-02-13 修回日期:2020-08-08

基金项目:国家博士后基金项目(2017M611696);江苏省博士后科学基金项目(1701012B)

第一作者:孙倩(1997—),女,硕士生。主要研究方向为功能纤维。

通信作者:李晓强(1983—),男,副教授,博士。主要研究方向为功能纤维。E-mail:lixiaoqiang@jiangnan.edu.cn。

传感器具有一定的现实意义。目前,国内外已有大量研究采用电阻、电容、场效应晶体管来实现相对湿度传感的目的,但以上方法都需要专用的监测仪器将湿度转换为电信号。为更加直接地检测湿度变化,许多研究者开发了可肉眼直接观察相对湿度变化的比色传感器。比色传感材料可根据被测物质的浓度变化而发生相应的颜色变化,因其制作简单、可肉眼检测等优点引起了人们的广泛关注<sup>[7-9]</sup>。国内最初有研究采用紫甘薯花青素作为变色剂制备相对湿度响应的比色传感材料<sup>[10]</sup>,变色效果明显,但以吸水纸为载体使此比色传感材料的性质不够稳定,还需要进一步改进。

近年来,纳米纤维因其稳定的物理化学性质而受到广泛关注<sup>[11-13]</sup>。纳米纤维膜具有高的比表面积和纳米级孔隙结构,被认为是一种极具应用潜力的相对湿度传感材料<sup>[14-15]</sup>。这是因为纳米纤维的高比表面积有利于水分子的吸附;而被吸附的水分子的电子转移到纳米纤维上可引起电阻、电容、振动频率等变化。李佩雯<sup>[16]</sup>利用 $(\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5})_{0.94}\text{TiO}_3-\text{Ba}_{0.06}\text{TiO}_3$ (NBT-BT<sub>0.06</sub>)纳米纤维制作的相对湿度传感器其阻抗变化超过 5 个数量级,阻抗变化具有很好的线性度;贺媛<sup>[17]</sup>以传统钙钛矿型纳米复合金属氧化物钛酸钡( $\text{BaTiO}_3$ )为敏感材料,研究了基于此材料的电阻型湿度传感器,响应速度很快。

由此可见,纳米纤维在高性能湿度传感器领域具有很大的应用潜力。然而,以上传感器制作过程较为复杂,需要利用外部仪器将其转化为电信号输出,基于日常生产生活来说制作困难,成本较高,因此,开发一种既具有快速响应和恢复性能,又能进行肉眼观测的可视化比色湿度传感器具有重要意义。本文采用静电纺丝法制备了聚丙烯腈(PAN)/ $\text{CoCl}_2$ 纳米纤维膜,利用在不同相对湿度条件下 $\text{CoCl}_2$ 可吸附水分子使其颜色由蓝色变为粉红色的特征,构建了比色湿度传感器,并系统地研究了该比色湿度传感器的湿敏特性。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料与仪器

材料:聚丙烯腈(PAN,相对分子质量为 $3 \times 10^4 \sim 5 \times 10^4$ ),上海金山石化公司。氯化钴( $\text{CoCl}_2$ )、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、氯化锂( $\text{LiCl}$ )、氯化镁( $\text{MgCl}_2$ )、溴化钠( $\text{NaBr}$ )、氯化钠( $\text{NaCl}$ )、硫酸钾( $\text{K}_2\text{SO}_4$ )、乙酸、丙酮、苯、氯仿、乙醇、甲苯、二甲基亚砜(DMSO)、甲醛,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;聚酯(PET)膜、导电胶带,市购。

仪器:SU1510型扫描电子显微镜(SEM),日本日立公司;Nicolet iS10型傅里叶红外光谱分析仪,赛默飞世尔科技公司;UV-2600型紫外分光光度计,日本岛津公司;C17800型电脑测配色仪,天祥集团;CompactStat型电化学工作站,荷兰IVIUM公司。

### 1.2 PAN和PAN/ $\text{CoCl}_2$ 纳米纤维膜制备

将 3.0 g 的 PAN 和 0.45 g 的  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶于 20.0 mL 的 DMF 中,在 60 °C 条件下搅拌 10 h,制得均相静电纺丝液;然后装入 20 号金属针塑料注射器,使用高压电源在针头处施加 15 kV 的静电压,注射泵以 1 mL/h 的流速推进纺丝液。采用静电纺丝机进行纺丝并收集在距离为 20 cm 的旋转金属圆筒上。纺丝环境湿度为 $(45 \pm 5)\%$ ,温度为 $(25 \pm 2)$  °C。同时按照上述方法配制质量分数为 15% 的 PAN 溶液制备静电纺 PAN 纳米纤维膜。

### 1.3 纳米纤维比色湿度传感器制备

基于 PAN/ $\text{CoCl}_2$  纳米纤维的湿度传感器主要由 3 部分组成,其制备过程如图 1 所示。首先采用 1 个 15 mm×20 mm 的 PET 膜作为基材,将导电胶粘在 PET 膜两侧,2 个平行的双面导电胶带之间留有 2 mm 的空间;将粘有导电胶带的 PET 膜粘贴在 PAN/ $\text{CoCl}_2$  纳米纤维膜上,然后将其撕下使部分纳米纤维粘在导电胶表面,制备得到相对湿度传感器。

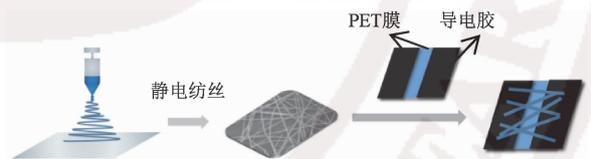


图 1 PAN/ $\text{CoCl}_2$  纳米纤维比色湿度传感器的制备示意图

Fig. 1 Preparation diagram of PAN/ $\text{CoCl}_2$  nanofiber colorimetric humidity sensor

### 1.4 相对湿度环境的配置

采用饱和盐溶液的方法配置所需的环境相对湿度。分别配制饱和的  $\text{LiCl}$ 、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{NaBr}$ 、 $\text{NaCl}$  和  $\text{K}_2\text{SO}_4$  溶液,并将其放置于密闭容器中,恒温静置 30 min,以使密闭容器中的盐、盐溶液及上部空气达到三相平衡,分别得到相对湿度为 11%、33%、59%、75%和 98%的环境。

### 1.5 不同有机溶剂蒸汽环境的配置

将一定量的乙酸、丙酮、苯、氯仿、DMF、乙醇、甲苯、DMSO、甲醛 9 种常见的有机溶剂分别置于不同的密封锥形瓶中恒温静置 30 min,营造不同的饱和有机溶剂蒸汽氛围。

## 1.6 性能表征

### 1.6.1 形貌观察及元素测试

将 PAN/CoCl<sub>2</sub> 纳米纤维膜裁剪成规格为 1 cm×1 cm 的正方形,用导电胶粘贴在扫描电子显微镜 (SEM) 台上,经干燥和喷金处理后,观察其表面形貌,同时采用 X 射线能谱分析仪 (EDS) 对样品进行元素分析。

### 1.6.2 表面官能团测试

采用傅里叶红外光谱分析仪测试 PAN/CoCl<sub>2</sub> 纳米纤维膜表面的官能团,扫描范围为 4 000~500 cm<sup>-1</sup>。测试条件:分辨率为 4 cm<sup>-1</sup>,扫描次数为 32。

### 1.6.3 紫外光吸收性能测试

采用紫外分光光度计对质量浓度均为 10 mg/L 的 CoCl<sub>2</sub>/蒸馏水和 CoCl<sub>2</sub>/DMF 溶液进行测试,测试波长范围为 400~700 nm。

### 1.6.4 可见光反射光谱测试

将 PAN/CoCl<sub>2</sub> 纳米纤维膜置于不同相对湿度的饱和盐溶液中,利用电脑测配色仪测量其反射光谱,并记录用来表征颜色的色度坐标值 ( $x, y$ ) ( $x$  为与红色有关的相对量值,  $y$  为与绿色有关的相对量值),再利用 CIE 1931 软件描绘出色度坐标;并拍摄 PAN/CoCl<sub>2</sub> 纳米纤维膜在相对湿度为 11% 和 98% 环境下的实物照片。测试反射光谱的波长范围为 400~700 nm。

### 1.6.5 颜色可逆性和热稳定性测试

RGB 距离由样本所处的颜色坐标点与参考坐标原点之间的欧氏距离进行计算,计算公式为

$$L = \sqrt{x^2 + y^2}$$

式中:  $L$  为 RGB 距离;  $x$  和  $y$  分别为 PAN/CoCl<sub>2</sub> 纳米纤维在不同相对湿度下的 CIE 1931 色度值。

将 PAN/CoCl<sub>2</sub> 纳米纤维膜分别依次置于 11%、33%、59%、75% 和 98% 的相对湿度环境下 10 min,然后测量其 RGB 距离,绘出 RGB 距离变化图探究其颜色可逆性;将 PAN/CoCl<sub>2</sub> 纳米纤维膜分别依次置于 60 °C 干燥环境中 10 min,98% 的相对湿度环境中 30 min,如此循环并测量绘制 RGB 距离变化曲线。

### 1.6.6 有机溶剂抗干扰测试

将 PAN/CoCl<sub>2</sub> 纳米纤维膜置于饱和有机溶剂蒸汽氛围下 30 min,然后利用电脑配色仪拍摄其显色照片,依据 PAN/CoCl<sub>2</sub> 纳米纤维膜颜色的变化判断其是否抗干扰。

### 1.6.7 动态响应和恢复测试

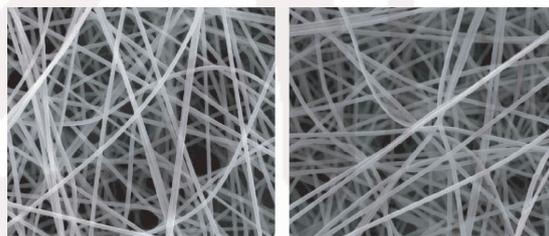
将 PAN/CoCl<sub>2</sub> 纳米纤维比色相对湿度传感器置于 11% 的相对湿度环境下脱湿 5 min,再置于

33% 的相对湿度环境中加湿 5 min,如此循环 3 次,利用电化学工作站测量电流随时间的变化以表征传感器在不同相对湿度下加湿和脱湿状态下的动态响应和恢复性能。用同样的方法测试传感器在 11%—59%—11%、11%—75%—11% 和 11%—98%—11% 环境下电流随时间变化的曲线。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PAN/CoCl<sub>2</sub> 纳米纤维膜结构分析

图 2 示出 PAN 纳米纤维膜和 PAN/CoCl<sub>2</sub> 纳米纤维膜的 SEM 照片。可知,在 15 kV 的静电电压下, PAN 纳米纤维随机取向,形成了含有大量微孔的非织造布毡。多孔结构有利于从环境中吸收水分,使纤维膜具有高相对湿度敏感性<sup>[5,18]</sup>;在相同电压条件下, PAN/CoCl<sub>2</sub> 纳米纤维与 PAN 纳米纤维形态相似,直径均分布在 100~500 nm 的范围内,且未出现 CoCl<sub>2</sub> 颗粒,这说明 PAN 与 CoCl<sub>2</sub> 均匀地融合在 DMF 溶液中,保证了纤维膜可在不同相对湿度环境下变色均匀。



(a) PAN 纳米纤维膜

(b) PAN/CoCl<sub>2</sub> 纳米纤维膜

图 2 PAN 纳米纤维膜和 PAN/CoCl<sub>2</sub> 纳米纤维膜的扫描电镜照片 (×10 000)

Fig. 2 SEM images of PAN (a) and PAN/CoCl<sub>2</sub> (b) nanofiber membranes (×10 000)

### 2.2 PAN/CoCl<sub>2</sub> 纳米纤维膜元素分析

图 3 示出随机选取 PAN/CoCl<sub>2</sub> 纳米纤维膜的一部分所测试的 EDS 图谱和元素分布图。可见,在 PAN/CoCl<sub>2</sub> 纳米纤维膜中均匀存在着 Cl 元素和 Co 元素,与图 2 中 SEM 照片相吻合,进一步说明 PAN 和 CoCl<sub>2</sub> 可均匀地融合在 DMF 溶液中。

### 2.3 PAN/CoCl<sub>2</sub> 纳米纤维膜表面官能团分析

图 4 示出 PAN/CoCl<sub>2</sub> 纳米纤维膜在相对湿度为 11% 和 98% 环境下的红外光谱。可以看出,2 条曲线在 3 376 cm<sup>-1</sup> 处均有一个很宽的吸收峰,但高相对湿度环境下曲线的峰强明显大于低相对湿度环境下的,这是由于 PAN/CoCl<sub>2</sub> 纳米纤维膜吸收水生成了羟基,形成伸缩振动峰;同时 2 条曲线在 900~500 cm<sup>-1</sup> 处存在着 C—Cl 键的伸缩振动峰。

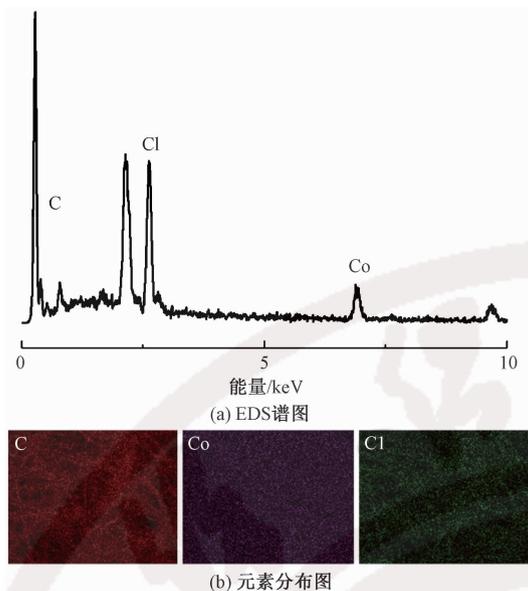


图 3 PAN/CoCl<sub>2</sub> 纳米纤维膜的 EDS 图谱和元素分布图

Fig. 3 EDS spectra (a) and element distribution (b) of PAN/CoCl<sub>2</sub> nanofiber membrane

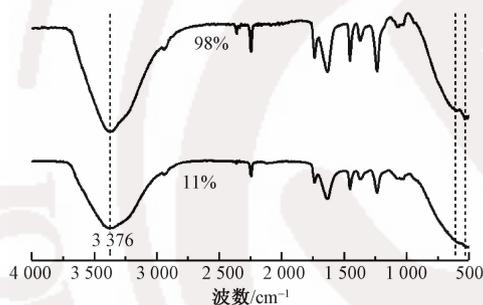


图 4 PAN/CoCl<sub>2</sub> 纳米纤维在相对湿度为 11% 和 98% 下的红外光谱

Fig. 4 FT-IR spectra of PAN/CoCl<sub>2</sub> nanofiber membranes in 11% and 98% relative humidity states

## 2.4 变色机制分析

图 5 示出 CoCl<sub>2</sub> 在蒸馏水溶液和 DMF 溶液中的照片及其可见光吸收光谱。由图 5(a) 可知, CoCl<sub>2</sub>/DMF 溶液的颜色是蓝色的, CoCl<sub>2</sub>/蒸馏水溶液的颜色为粉红色。由图 5(b) 可知, 2 种溶液的吸收峰出现的位置不同, 说明当 CoCl<sub>2</sub> 分别溶于蒸馏水和 DMF 溶液中时, 产生了不同的物质。CoCl<sub>2</sub>/蒸馏水溶液的吸收峰出现在 450~550 nm 的范围内; 而当 CoCl<sub>2</sub> 溶于 DMF 时, 450~550 nm 处的吸收峰消失, 出现在 560~700 nm 范围内。这是由于 CoCl<sub>2</sub> 水溶液存在着一种平衡<sup>[19]</sup>, 当 CoCl<sub>2</sub> 溶于水后, [CoCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> 与水分子结合产生 [Co(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> 从而溶液变成红色, 而随着水分子的减少, 即相对湿度的减小, [Co(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> 丢失了

结晶水而使溶液变为蓝色。由此可推断, PAN/CoCl<sub>2</sub> 纳米纤维膜也是由于 CoCl<sub>2</sub> 的这一特性而产生的颜色变化。

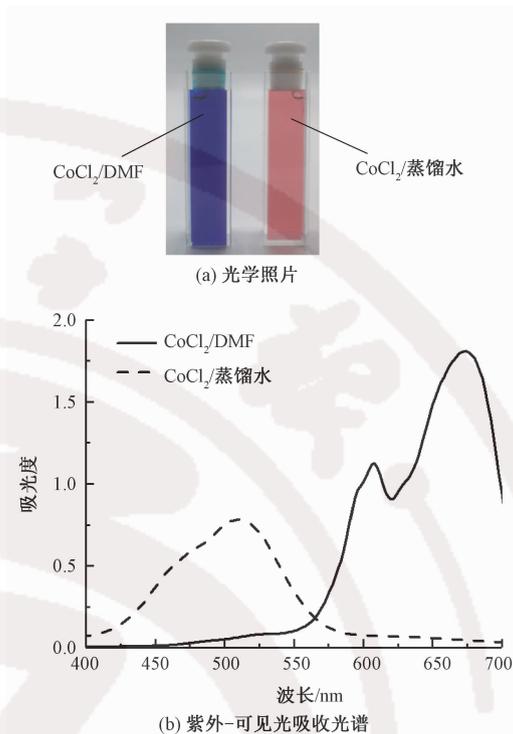


图 5 CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 在蒸馏水溶液和 DMF 溶液中的照片及其紫外-可见光吸收光谱

Fig. 5 Photograph (a) and ultraviolet-visible absorption spectra (b) of CoCl<sub>2</sub>/DMF and CoCl<sub>2</sub>/distilled water solution

## 2.5 可见光反射光谱分析

图 6 示出 PAN/CoCl<sub>2</sub> 纳米纤维膜分别在相对湿度为 11%、33%、59%、75% 和 98% 环境中的可见光反射光谱。可见: 在低相对湿度环境下, PAN/CoCl<sub>2</sub> 纳米纤维膜的反射峰出现在表征蓝色的 435~480 nm 之间, 反射率达到 88%, 此时纤维膜呈现出蓝色; 而随着相对湿度的增加, PAN/CoCl<sub>2</sub> 纳米纤维膜的反射峰逐渐向右移动, 当相对湿度达到 98% 时, 反射峰出现在表征红色的 605~700 nm 处, 反射率达到 90%。结果表明, 随着相对湿度由低到高, PAN/CoCl<sub>2</sub> 纳米纤维膜的颜色由蓝色变为粉红色。

图 7 示出 PAN/CoCl<sub>2</sub> 纳米纤维膜在不同相对湿度下的 CIE 色度坐标 (x, y)。可见, 坐标点随着相对湿度的增加逐渐从蓝色区域向右侧红色区域移动。

图 8 示出 PAN/CoCl<sub>2</sub> 纳米纤维膜分别在 11% 和 98% 的相对湿度环境下的实物图照片, 颜色变化与图 5、6 的结果一致。

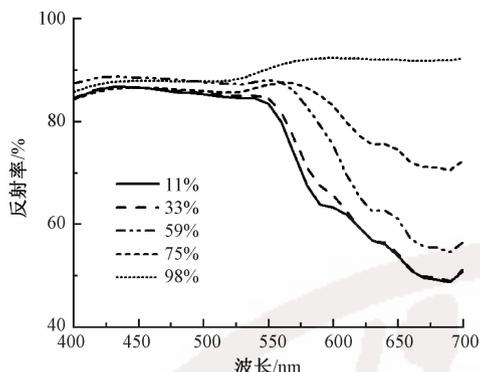


图 6 PAN/CoCl<sub>2</sub> 纳米纤维膜在不同相对湿度下的反射光谱

Fig. 6 Reflectivity spectra of PAN/CoCl<sub>2</sub> nanofiber membranes in different relative humidity

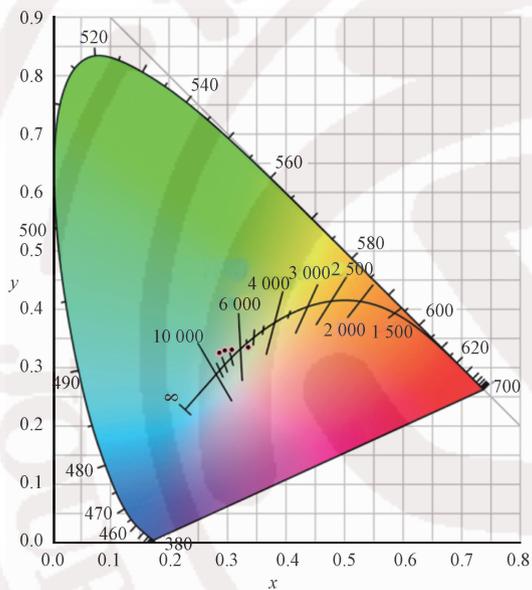


图 7 PAN/CoCl<sub>2</sub> 纳米纤维膜在不同相对湿度下的色度坐标

Fig. 7 (x, y) value of PAN/CoCl<sub>2</sub> nanofiber membranes in different relative humidity



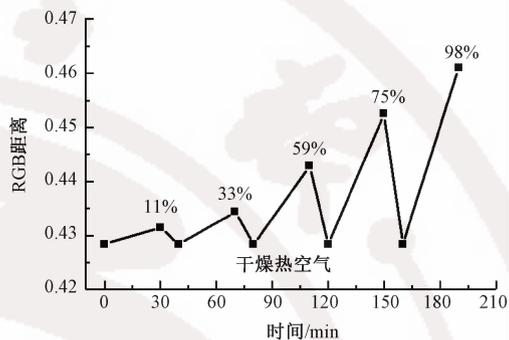
图 8 PAN/CoCl<sub>2</sub> 纳米纤维膜在 11% 和 98% 的相对湿度环境下的颜色变化

Fig. 8 Photographs of patterns based on PAN/CoCl<sub>2</sub> nanofiber membranes at 11% and 98% relative humidity

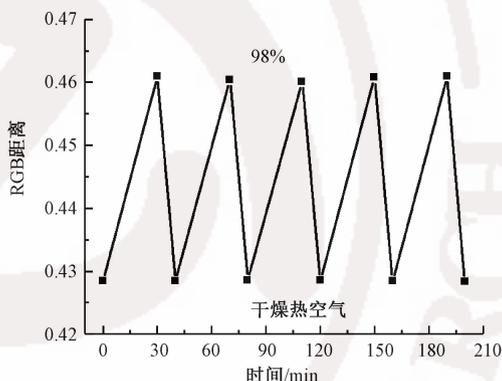
## 2.6 颜色可逆性和热稳定性分析

图 9 示出 PAN/CoCl<sub>2</sub> 纳米纤维膜在不同相对湿度下的 RGB 距离变化曲线及热稳定测试中的 RGB 距离变化曲线。由图 9(a) 可知,在不同相对

湿度下纤维膜的 RGB 距离都有明显的变化,可以此作为判断相对湿度的依据,同时纤维膜在 4 个相对湿度变化过程中的响应几乎相同,在干燥的热空气中都能恢复到初始的 RGB 距离,纤维膜不仅具有可逆性,还有良好的热稳定性。由图 9(b) 可以看出,纳米纤维膜在相对湿度为 98% 的环境下暴露 30 min,然后由干燥的热空气处理 10 min 循环 5 次,5 次循环响应几乎相同,说明 PAN/CoCl<sub>2</sub> 纳米纤维可利用热激活法进行反复回收再利用。



(a) 不同相对湿度下的 RGB 距离变化曲线



(b) RGB 距离热稳定变化曲线

图 9 PAN/CoCl<sub>2</sub> 纳米纤维膜的 RGB 距离变化曲线

Fig. 9 RGB distance variation of PAN/CoCl<sub>2</sub> nanofiber membranes. (a) RGB distance change curve under different relative humidity; (b) RGB distance thermal stability curve

## 2.7 有机溶剂抗干扰分析

由于相对湿度传感器可能会应用于不同的环境中,而实验室中由于各种试剂的摆放,空气中可能存在其他影响因素,因此,选取 9 种常见的有机溶剂进行测试,观察 PAN/CoCl<sub>2</sub> 纳米纤维膜抗干扰性能。PAN/CoCl<sub>2</sub> 纳米纤维膜的颜色从蓝色(相对湿度为 11%)变为粉红色(相对湿度为 98%),这是由于 CoCl<sub>2</sub> 从周围空气中吸收水分子形成水合盐,因此,认为 PAN/CoCl<sub>2</sub> 纳米纤维暴露于挥发性有机溶剂(VOCs)中不会产生相应的由蓝色变为粉红色的颜色变化,即 PAN/CoCl<sub>2</sub> 纳米纤维比色相对湿度传感器具有一定的排他性。表 1 示出此纤维膜在乙酸、丙酮、苯、氯

仿、N,N-二甲基甲酰胺、乙醇、甲苯、二甲基亚砷、甲醛等 9 种常用的 VOCs 环境中的色度坐标。

表 1 PAN/CoCl<sub>2</sub> 纳米纤维膜分别在 VOCs 和相对湿度为 98% 环境下的色度坐标

Tab. 1 (x,y) of PAN/CoCl<sub>2</sub> nanofibers membrane under VOCs and relative humidity of 98%

环境条件	(x,y)	环境条件	(x,y)
乙酸	(0.285 0,0.323 4)	乙醇	(0.281 8,0.324 2)
丙酮	(0.285 7,0.325 1)	甲苯	(0.282 5,0.324 5)
苯	(0.287 0,0.324 9)	二甲基亚砷	(0.284 9,0.324 1)
三氯甲烷	(0.283 1,0.322 1)	甲醛	(0.285 5,0.324 6)
N,N-二甲基甲酰胺	(0.285 3,0.324 4)	相对湿度为 98% 环境	(0.318 6,0.333 2)

图 10 示出纤维膜在 VOCs 环境中以及在 98% 相对湿度环境中的颜色变化图片。可以观察到在几种 VOCs 中,纤维膜的颜色没有发生明显的变化,均为蓝色。此外,不同 VOCs 中暴露纳米纤维膜的色度坐标位于 [ x ( 0.281 ~ 0.287 ), y(0.321 ~ 0.326) ] 区域,与相对湿度为 98% 的色度坐标 (0.318 6,0.333 2) 存在显著差异。这些观察结



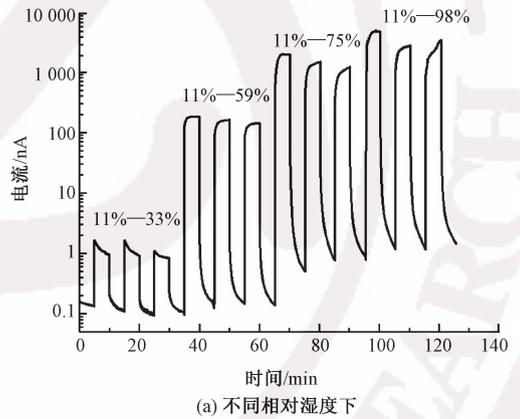
图 10 PAN/CoCl<sub>2</sub> 纳米纤维膜分别在不同 VOCs 环境及相对湿度为 98% 环境下的颜色图片

Fig. 10 Color images of PAN/CoCl<sub>2</sub> nanofibers exposure to various VOCs and humidity of 98%. (a) Acetic acid; (b) Ethanol; (c) Acetone; (d) Methylbenzene; (e) Benzene; (f) DMSO; (g) Chloroform; (h) Methanol; (i) DMF; (j) RH 98%

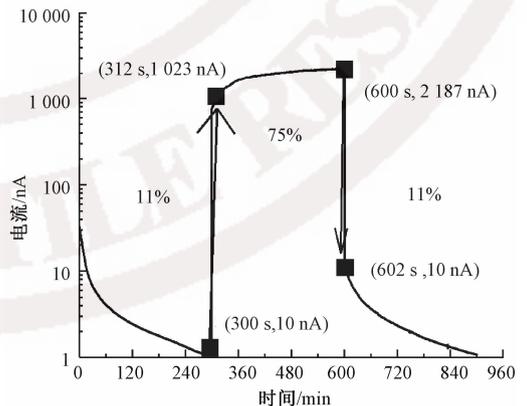
果证实了之前的推测,即 PAN/CoCl<sub>2</sub> 纳米纤维与 VOCs 之间没有显著的相互作用,即在 VOCs 环境中并不会影响基于 PAN/CoCl<sub>2</sub> 纳米纤维比色传感器的准确性。

## 2.8 动态响应和恢复性能分析

为探究 PAN/CoCl<sub>2</sub> 纳米纤维比色相对湿度传感器的灵敏性,其在 11%—75%—11% 范围脱湿和加湿过程中电流的变化曲线如图 11 所示。可见,随着相对湿度的增加,电流逐渐增大,且变化明显。为更清晰地观察到 PAN/CoCl<sub>2</sub> 纳米纤维比色湿度传感器的响应和恢复性能,选取了相对湿度从 11%—75%—11% 这一阶段进行具体分析,如图 11(b) 所示。可知:当相对湿度从 11% 增加到 75% 时,电流在 12 s 内从 1 nA 增加到 1 023 nA;在 75% 相对湿度环境中静置 5 min 后,电流由于纤维膜一直在吸湿而增加到 2 187 nA;当相对湿度从 75% 降到 11% 时,电流在 2 s 内从 2 187 nA 恢复到 10 nA。这可以证明 PAN/CoCl<sub>2</sub> 纳米纤维比色相对湿度传感器具有快速的响应和恢复能力。



(a) 不同相对湿度下



(b) 11%—75%—11% 相对湿度下

图 11 PAN/CoCl<sub>2</sub> 纳米纤维比色相对湿度传感器的动态响应和恢复曲线

Fig. 11 Dynamic response and recovery curves under different relative humidity (a) and humidity from 11% to 75% (b)

### 3 结 论

1) 采用静电纺丝法制备了 PAN/CoCl<sub>2</sub> 纳米纤维膜,其直径分布在 100~500 nm 的范围内,表明未出现 CoCl<sub>2</sub> 颗粒,PAN 与 CoCl<sub>2</sub> 可均匀地融合在 DMF 溶液中。

2) 随着相对湿度的增加,PAN/CoCl<sub>2</sub> 纳米纤维比色相对湿度传感器的颜色由蓝色变为粉红色,肉眼可直接观测,可通过制作不同相对湿度下的比色卡来对比相对湿度大小。PAN/CoCl<sub>2</sub> 纳米纤维比色相对湿度传感器的颜色变化具有可逆性,可重复多次使用,且可通过热激活法使其快速恢复至蓝色。

3) PAN/CoCl<sub>2</sub> 纳米纤维比色湿度传感器对于常见的有机溶剂氛围具有排他性,在一些类似于实验室的特殊场合可以排除其他因素的干扰。

4) PAN/CoCl<sub>2</sub> 纳米纤维比色相对湿度传感器具有很好的响应和恢复能力,在 11%—75% 的相对湿度环境下,仅 12 s 内电流即可达到 1 023 nA 左右,当相对湿度降到 11% 时,2 s 内电流从 2 187 nA 降到 10 nA。

**FZXB**

### 参考文献:

[ 1 ] WANG Zhihao, ZHANG Yihe, WANG Wenjiang, et al. High performance of colorimetric humidity sensors based on minerals[J]. *Chemical Physics Letters*, 2019, 727: 90-94.

[ 2 ] LI Peiwen, ZHENG Xuejun, ZHANG Yong, et al. Humidity sensor based on electrospun (Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>)<sub>(0.94)</sub>TiO<sub>3</sub>-Ba<sub>0.06</sub>TiO<sub>3</sub> nanofibers[J]. *Ceramics International*, 2015, 41(10):14251-14257.

[ 3 ] LIANG Shuai, HE Xiaowei, WANG Fei, et al. Highly sensitive humidity sensors based on LiCl-Pebax 2533 composite nanofibers via electrospinning [J]. *Sensor Actuat B-Chem*, 2015, 208:363-368.

[ 4 ] IYENGAR S A, SRIKRISHNARKA P, JANA S K, et al. Surface-treated nanofibers as high current yielding breath humidity sensors for wearable electronics [J]. *Acs Appl Electron Ma*, 2019, 1(6):951-960.

[ 5 ] YIN M, YANG F, WANG Z J, et al. A fast humidity sensor based on Li<sup>+</sup>-doped SnO<sub>2</sub> one-dimensional porous nanofibers[J]. *Materials*, 2017, 10(5):535.

[ 6 ] ZHU P H, LIU Y, FANG Z Q, et al. Flexible and highly sensitive humidity sensor based on cellulose nanofibers and carbon nanotube composite film [J]. *Langmuir*, 2019, 35(14): 4834-4842.

[ 7 ] BRIDGEMAN D, CORRAL J, QUACH A, et al. Colorimetric humidity sensor based on liquid composite materials for the monitoring of food and pharmaceuticals[J]. *Langmuir*, 2014, 30(35):10785-10791.

[ 8 ] BUMBUDSANPHAROKKE N, LEE W, CHUNG U, et al. Study of humidity-responsive behavior in chiral nematic cellulose nanocrystal films for colorimetric response[J]. *Cellulose*, 2018, 25(1):305-317.

[ 9 ] KIM S, HAN S, KOH Y G, et al. Colorimetric humidity sensor using inverse opal photonic gel in hydrophilic ionic liquid [J]. *Sensors*, 2018, 18(5): 1357.

[ 10 ] 何贤培. 无重金属湿敏变色功能材料的研究[J]. *广东化工*, 2016, 43(17):66-72.  
HE Xianpei. Study on humidity-sensitive material without heavy metal [J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2016, 43(17):66-72.

[ 11 ] WEI Z Q, ZHOU Z K, LI Q Y, et al. Flexible nanowire cluster as a wearable colorimetric humidity sensor[J]. *Small*, 2017. DOI:10.1002/smll.201700109.

[ 12 ] XU W C, HU X Z, ZHUANG S D, et al. Flexible and salt resistant janus absorbers by electrospinning for stable and efficient solar desalination[J]. *Adv Energy Mater*, 2018, 8(14):1702884.

[ 13 ] LI X Q, LIN L, ZHU Y N, et al. Preparation of ultrafine fast-dissolving cholecalciferol-loaded poly(vinyl pyrrolidone) fiber mats via electrospinning[J]. *Polymer Composite*, 2013, 34(2):282-287.

[ 14 ] BAQOOL S, IMRAN Z, QADIR M I, et al. Comparative analysis of Ti, Ni, and Au electrodes on characteristics of TiO<sub>2</sub> nanofibers for humidity sensor application[J]. *J Mater Sci Technol*, 2013, 29(5):411-414.

[ 15 ] KIM E, KIM S Y, JO G, et al. Colorimetric and resistive polymer electrolyte thin films for real-time humidity sensors [J]. *Acs Appl Mater Inter*, 2012, 4(10):5179-5187.

[ 16 ] 李佩雯. NBT-BT6 纳米纤维/介孔粉末相对湿度传感器的性能研究[D]. 湘潭:湘潭大学, 2016:23-29.  
LI Peiwen. The properties of humidity sensor based on (Na<sub>0.5</sub>Bi<sub>0.5</sub>)<sub>0.94</sub>TiO<sub>3</sub>-Ba<sub>0.06</sub>TiO<sub>3</sub> nanofibers/ mesoporous powders[D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2016:23-29.

[ 17 ] 贺媛. BaTiO<sub>3</sub> 纳米纤维相对湿度传感性能的研究[D]. 长春:吉林大学, 2011:47-58.  
HE Yuan. Study on humidity sensing properties of BaTiO<sub>3</sub> nanofiber [D]. Changchun: Jilin University, 2011:47-58.

[ 18 ] YOU M H, YAN X, ZHANG J, et al. Colorimetric humidity sensors based on electrospun polyamide/CoCl<sub>2</sub> nanofibrous membranes[J]. *Nanoscale Res Lett*, 2017, 12(1):360.

[ 19 ] 戴克华. 氯化钴溶液变色原理的探究[J]. *化学教学*, 2011(1):45-46.  
DAI Kehua. Exploring the color change principle of cobalt chloride solution [J]. *Education in Chemistry*, 2011(1):45-46.