

## 快速响应恢复的PI-SiO<sub>2</sub>/NiI<sub>2</sub>比色湿度传感器

许诗瑶 吴祎玮 周燕 尹向阳 甘梨 李雅鹃 刘铭或 宋宏甲 王金斌 钟向丽

## PI-SiO<sub>2</sub>/NiI<sub>2</sub> colorimetric humidity sensor with fast response and recovery

Xu Shi-Yao Wu Yi-Wei Zhou Yan Yin Xiang-Yang Gan Li Li Ya-Juan Liu Ming-Yu Song Hong-Jia Wang Jin-Bin Zhong Xiang-Li

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 020701 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20211376

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211376>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

吸收层离子掺杂提高有机无机杂化钙钛矿太阳能电池效率及稳定性

Improving efficiency and stability of organic-inorganic hybrid perovskite solar cells by absorption layer ion doping

物理学报. 2021, 70(20): 206801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210836>

基于 $\alpha$ -MoO<sub>3</sub>的可调谐法布里-珀罗谐振腔比色生物传感器

$\alpha$ -MoO<sub>3</sub> based tunable Fabry-Pérot cavity colorimetric biosensor

物理学报. 2021, 70(4): 048701 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201548>

有机铵盐表面稳定化CsPbI<sub>2</sub>Br全无机钙钛矿

Organic ammonium salt surface treatment stabilizing all-inorganic CsPbI<sub>2</sub>Br perovskite

物理学报. 2019, 68(15): 158805 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190303>

基于二维有机无机杂化钙钛矿的薄膜晶体管

Thin film transistor based on two-dimensional organic-inorganic hybrid perovskite

物理学报. 2020, 69(19): 198102 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200701>

基于银纳米线电极-rGO敏感材料的柔性NO<sub>2</sub>气体传感器

Flexible nitrogen dioxide gas sensor based on reduced graphene oxide sensing material using silver nanowire electrode

物理学报. 2020, 69(5): 058101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191390>

氧化钨纳米线气敏传感器的制备及其室温NO<sub>2</sub>敏感特性

Tungsten oxide nanowire gas sensor preparation and P-type NO<sub>2</sub> sensing properties at room temperature

物理学报. 2018, 67(5): 058101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172236>

快速响应恢复的 PI-SiO<sub>2</sub>/NiI<sub>2</sub> 比色湿度传感器\*许诗瑶 吴祎玮<sup>†</sup> 周燕 尹向阳 甘梨 李雅鹃  
刘铭或 宋宏甲 王金斌 钟向丽<sup>‡</sup>

(湘潭大学材料科学与工程学院, 湘潭 411105)

(2021年7月25日收到; 2021年9月11日收到修改稿)

有机-无机杂化型比色湿度传感器可通过电学信号和颜色变化获取环境湿度, 并因其特征颜色区分度高、稳定性好、制备工艺简单等优点, 在湿度监测领域具有广阔的应用前景, 但其通常响应恢复时间长, 从而不利于湿度实时监测. 本文在聚酰亚胺 (PI)-碘化镍 (NiI<sub>2</sub>) 有机无机杂化材料中掺杂纳米 SiO<sub>2</sub> 微球制备得到 PI-SiO<sub>2</sub>/NiI<sub>2</sub> 复合薄膜及比色湿度传感器, 对其表面形貌和湿敏特性进行了研究. 结果显示, PI-SiO<sub>2</sub>/NiI<sub>2</sub> 薄膜具有蜂巢状的表面形貌, 传感器的特征颜色显著, 湿度响应时间小于 1.5 s, 恢复时间小于 18 s. 研究表明, 纳米 SiO<sub>2</sub> 微球掺杂能够较为显著地改善有机-无机杂化型比色湿度传感器的响应恢复特性, 这对于传感器性能的提升具有一定参考意义.

**关键词:** 比色湿度传感器, 有机-无机杂化, PI-SiO<sub>2</sub>/NiI<sub>2</sub>, 响应恢复特性**PACS:** 07.07.Df, 92.60.jk**DOI:** 10.7498/aps.71.20211376

## 1 引言

湿度传感器被广泛应用于生产、储存等方面的湿度监测. 其中, 基于比色湿敏材料的比色湿度传感器<sup>[1,2]</sup>可通过器件表面颜色变化和电学信号响应来获取环境相对湿度, 使湿度监测更为直观高效. 有机-无机杂化型比色湿敏材料<sup>[3-5]</sup>可兼具有机材料和无机材料多方面的优点<sup>[6]</sup>, 具有更广阔的应用前景. 有机-无机杂化湿敏材料通常要求无机配体对湿度变化响应灵敏, 一般选用具有比色湿敏特性的镍<sup>[7]</sup>或钴<sup>[6,8,9]</sup>等第Ⅷ族元素及其卤化物. 其中 NiI<sub>2</sub><sup>[10]</sup>良好的比色湿敏特性近年来受到了关注, 由此制备得到的 NiI<sub>2</sub> 比色湿度传感器湿度响应性能较好 (> 10 s), 但存在易发生团聚潮解失效和恢复速度极慢 (> 600 s) 的问题, 这导致其实际应用价

值不高. 有机配体作为骨架可为无机盐提供支撑, 进而改善其易吸水团聚潮解的问题, 常选用溴麝香草酚蓝 (BTB)<sup>[11]</sup>、合成皂石 (SAP)<sup>[12]</sup>等稳定性高的物质. 聚酰亚胺 (polyimide, PI)<sup>[13-15]</sup>是一类高低温稳定性好、机械性能优良、抗辐照性能优异且具有湿敏特性的高分子聚合物, 结构中的酰亚胺 (—CO-N-CO) 基团可通过为镍原子提供结合位点来束缚碘离子, 从而提高 NiI<sub>2</sub> 的稳定性. 近来, 我们通过将 PI 与 NiI<sub>2</sub> 复合制备得到了 PI-NiI<sub>2</sub> 比色湿度传感器, 发现其稳定性高, 比色湿敏性能好, 其中的湿度响应性能有一定提升, 但恢复时间仍较长 (> 150 s)<sup>[7]</sup>. 纳米二氧化硅 (SiO<sub>2</sub>) 微球具有一定的亲水性, 其掺杂有利于材料形成三维立体堆积结构从而增大材料的比表面积, 使得材料与水分子的接触面积更大、交换效率更高, 这对水分子的吸附和脱附有积极意义, 有利于提高湿度传感器的湿

\* 国家自然科学基金 (批准号: 51872251, 51902275) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: 201921001409@smail.xtu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: xlzhong@xtu.edu.cn

度响应恢复速度. 因此, 本研究通过在 PI-NiI<sub>2</sub> 有机无机杂化材料中掺杂纳米 SiO<sub>2</sub> 微球促进蜂巢状大比表面积形貌的形成, 从而在保证较快湿度响应速度的同时提高其恢复性能, 进而获得一种高灵敏、高稳定的湿度敏感材料以及特征颜色显著、电学性能优异的比色湿度传感器.

## 2 实验方法

### 2.1 PI-SiO<sub>2</sub>/NiI<sub>2</sub> 比色湿敏材料及其比色湿度传感器的制备

首先采用机械化学法<sup>[16]</sup>制备 PI-SiO<sub>2</sub>/NiI<sub>2</sub> 比色湿敏粉末材料: 将 PI 和 NiI<sub>2</sub>(按 5:5 比例) 与一定量的纳米 SiO<sub>2</sub> 微球混合、研磨. 再将制备得到的粉末溶于适量二甲基甲酰胺 (DMF) 中, 在 75 °C 温度下搅拌至充分溶解, 然后用尼龙注射器过滤得到前驱体溶液, 最后将前驱体溶液分别滴涂在

导电玻璃和叉指电极基底上经退火制备得到 PI-SiO<sub>2</sub>/NiI<sub>2</sub> 比色湿度传感器.

### 2.2 测试

采用 TGA Q50 型热重分析仪 (氮气/空气环境, 升温速度 20 °C/min, 扫描温度范围 20—500 °C) 表征 PI-SiO<sub>2</sub>/NiI<sub>2</sub> 粉末的热稳定性. 采用 Zeiss Sigma 300 型扫描电子显微镜 (SEM) 观察 NiI<sub>2</sub>, PI-NiI<sub>2</sub> 和 PI-SiO<sub>2</sub>/NiI<sub>2</sub> 薄膜的表面形貌. 图 1 为湿敏测试系统示意图. 配制 LiCl, MgCl<sub>2</sub>, NaBr, NaCl, KCl 和 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 饱和盐溶液作为湿度源<sup>[17]</sup>, 并采用连续引入的空气分别达到 11%, 35%, 57%, 75%, 85% 和 97% RH 的湿度环境, 在 25 °C、30% RH 的环境下利用 LCR-Reader MPA 型阻抗测试仪在 1 kHz 的频率下对 PI-SiO<sub>2</sub>/NiI<sub>2</sub> 比色湿度传感器的湿敏特性进行表征.

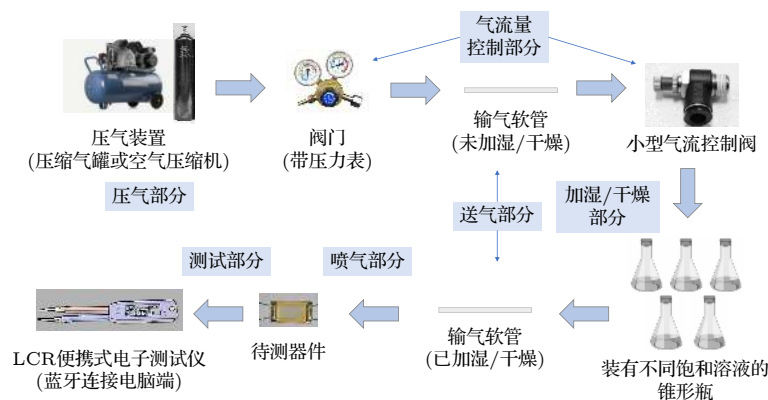


图 1 湿敏测试系统示意图

Fig. 1. Schematic diagram of humidity sensitive test system.

## 3 结果与讨论

### 3.1 稳定性分析

图 2(a) 和图 2(b) 分别为 PI-SiO<sub>2</sub>/NiI<sub>2</sub> 粉末在空气和氮气气氛下的 TG-DTG 曲线. 由图 2 可以看到, 在空气和氮气气氛下 PI-SiO<sub>2</sub>/NiI<sub>2</sub> 粉末的 DTG 曲线有两个明显的失重峰, 对应温度范围大约在 40—120 °C 和 230—330 °C. 第一个失重峰主要为反应产物中的结合水和吸附水的脱附过程<sup>[7,18]</sup>; 第二个失重峰主要为 PI-SiO<sub>2</sub>/NiI<sub>2</sub> 中结合键断裂而发生分解的过程<sup>[19]</sup>. 两种气氛下 PI-SiO<sub>2</sub>/NiI<sub>2</sub> 粉末的失重峰对应的温度范围大致相同, 但氮气气氛下的最大失重速率峰更高, 这是由

于 N<sub>2</sub> 氛围排除了空气中水分的干扰. 由图 2 可得, 在空气和氮气气氛下 PI-SiO<sub>2</sub>/NiI<sub>2</sub> 的起始分解温度约为 230 °C, 因此 PI-SiO<sub>2</sub>/NiI<sub>2</sub> 有机-无机杂化材料在 200 °C 以内具有良好的热稳定性. 相较于现有的湿度传感器<sup>[6,20,21]</sup>, PI-SiO<sub>2</sub>/NiI<sub>2</sub> 湿度传感器不但能够适用于大多数温度环境下对湿度的测量需求, 且可以应用于高温、高湿、外星生命物质探测等特殊领域.

### 3.2 形貌表征

图 3 为 NiI<sub>2</sub>, PI-NiI<sub>2</sub> 和 PI-SiO<sub>2</sub>/NiI<sub>2</sub> 薄膜表面形貌的 SEM 图像. 由图 3(a) 可见, 在高真空环境下 NiI<sub>2</sub> 薄膜表面为枝晶结构, 这是 NiI<sub>2</sub> 湿度传

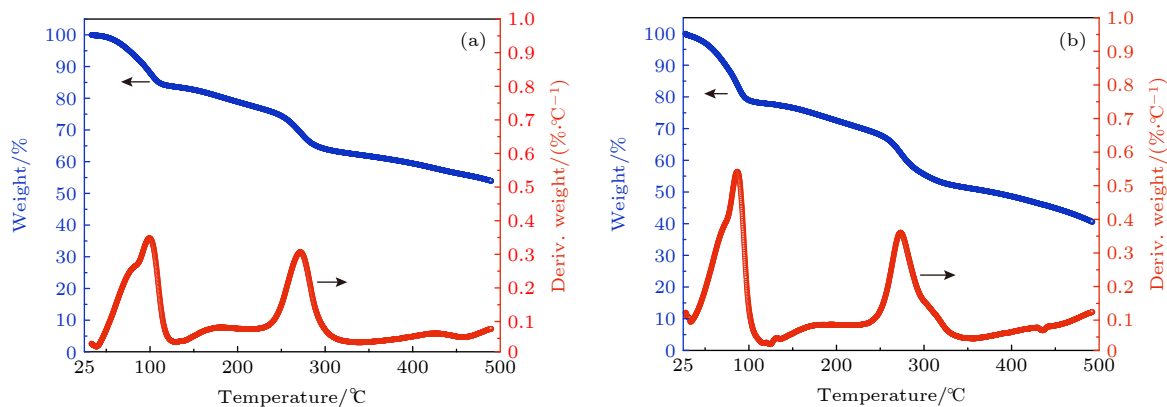


图 2 PI-SiO<sub>2</sub>/NiI<sub>2</sub> 粉末样品在不同气氛下的 TG-DTG 曲线 (a) 空气气氛; (b) 氮气气氛

Fig. 2. TG/DTG curve of powdered samples of PI-SiO<sub>2</sub>/NiI<sub>2</sub> in different atmospheres: (a) Air atmosphere; (b) N<sub>2</sub> atmosphere.

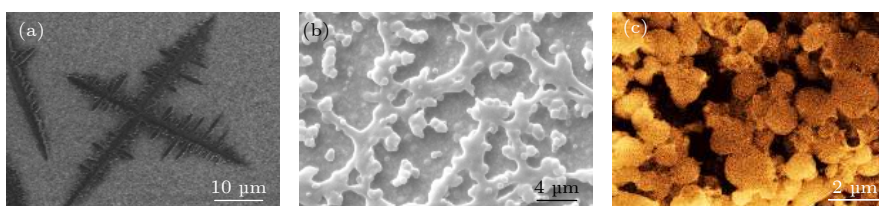


图 3 不同薄膜的表面形貌 (a) NiI<sub>2</sub>; (b) PI-NiI<sub>2</sub>; (c) PI-SiO<sub>2</sub>/NiI<sub>2</sub>

Fig. 3. The surface morphology of different films: (a) NiI<sub>2</sub>; (b) PI-NiI<sub>2</sub>; (c) PI-SiO<sub>2</sub>/NiI<sub>2</sub>.

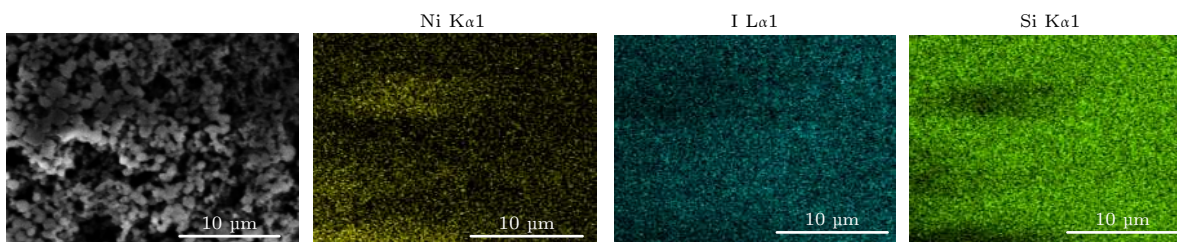


图 4 PI-SiO<sub>2</sub>/NiI<sub>2</sub> 薄膜中的 Ni, I, Si 元素分布情况

Fig. 4. Distribution of Ni, I and Si elements in PI-SiO<sub>2</sub>/NiI<sub>2</sub> thin films.

传感器在低湿度时响应灵敏度高的原因<sup>[13]</sup>. 图 3(b) 中 PI-NiI<sub>2</sub> 薄膜表面较为致密, 为超支化结构. 该结构表面存在较多的活性端基<sup>[22]</sup>, 可为 NiI<sub>2</sub> 提供结合位点, 因而分子链稳定性得到一定的提高; 另外, 该结构增加了与水分子的有效接触面积, 利于水分子的吸附和脱附. 由图 3(c) 可见, PI-SiO<sub>2</sub>/NiI<sub>2</sub> 薄膜的表面为类球体密堆积形成的蜂巢状<sup>[23]</sup> 特殊形貌. 图 4 呈现了 Ni, I 和 Si 元素在 PI-SiO<sub>2</sub>/NiI<sub>2</sub> 薄膜中的分布情况, 可见 Si 元素在感湿膜中均匀分布, 这表明纳米 SiO<sub>2</sub> 微球均匀分散于薄膜中.

### 3.3 比色湿敏特性

湿度响应时间和恢复时间定义为阻抗随湿度变化过程中达到目标湿度所花费时间的 90%. 图 5

为 PI-SiO<sub>2</sub>/NiI<sub>2</sub> 比色湿度传感器在 11% 和 97% RH 的湿度环境中的响应恢复曲线. 由图 5(a) 可得, PI-SiO<sub>2</sub>/NiI<sub>2</sub> 比色湿度传感器的阻抗变化达两个数量级, 在 11% 和 97% RH 湿度环境下的阻抗值分别约为 4900 kΩ 和 110 kΩ. 该器件的吸附响应时间小于 1.5 s, 与 PI-NiI<sub>2</sub> 比色湿度传感器的响应时间相当, 远小于 NiI<sub>2</sub> 比色湿度传感器响应时间. 特别地, 该器件的脱附时间小于 18 s, 远小于 NiI<sub>2</sub> 比色湿度传感器和 PI-NiI<sub>2</sub> 比色湿度传感器的脱附时间<sup>[7]</sup>, 这表明 PI-SiO<sub>2</sub>/NiI<sub>2</sub> 比色湿度传感器的湿度响应恢复性能良好. 由图 5(b) 可见在 11% 和 97% RH 的湿度环境中多次循环测试后 PI-SiO<sub>2</sub>/NiI<sub>2</sub> 比色湿度传感器的阻抗变化幅度基本保持一致, 这表明 PI-SiO<sub>2</sub>/NiI<sub>2</sub> 比色湿度传感器的稳定性良好.

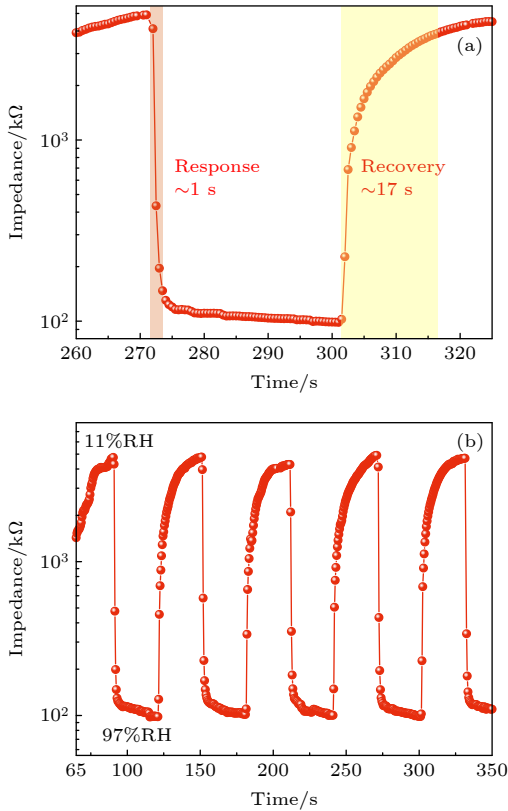


图 5 (a), (b) PI-SiO<sub>2</sub>/NiI<sub>2</sub> 比色湿度传感器在 11% 和 97% RH 的湿度环境中的响应恢复曲线

Fig. 5. (a), (b) Response recovery curve of PI-SiO<sub>2</sub>/NiI<sub>2</sub> colorimetric humidity sensor in the humidity environment of 11% and 97% RH.

图 6(a) 为 PI-SiO<sub>2</sub>/NiI<sub>2</sub> 比色湿度传感器的动态湿度响应曲线. 从 11% RH 的湿度环境切换到不同的湿度氛围中, 湿度传感器每次恢复到 11% RH 时阻抗值基本不变, 这表明 PI-SiO<sub>2</sub>/NiI<sub>2</sub> 比色湿度传感器的准确性较好. 同时该比色湿度传感器在 11%—97% RH 湿度环境中显示出随湿度变化显著的鲜明特征颜色, 随测试湿度梯度增加依次对应为黑色、灰色、橙红色、橙色、橙黄色、黄色. 因此在较宽的湿度范围内工作时, 该比色湿度传感器具有良好的比色性能. 图 6(b) 为 PI-SiO<sub>2</sub>/NiI<sub>2</sub> 比色湿度传感器在 11%—97% RH 的湿度范围内的长期稳定性测试. 由图 6(b) 可得 PI-SiO<sub>2</sub>/NiI<sub>2</sub> 比色湿度传感器的长期稳定性较好. 对图 6 中 PI-SiO<sub>2</sub>/NiI<sub>2</sub> 比色湿度传感器在 11%—97% RH 湿度范围内的相对湿度-阻抗曲线进行拟合可得阻抗与湿度变化的关系 ( $Y_1 = 6.80 \times 10^6 - 8.32 \times 10^4 X_1$ ,  $Y_2 = 1.64 \times 10^7 - 1.85 \times 10^5 X_2$ ). 因此该比色湿度传感器在 11%—97% RH 湿度范围内灵敏度高, 线性度好 (线性相关系数  $R_1^2 = 0.80642$ ,  $R_2^2 =$

0.91743), 这表明该比色湿度传感器在 11%—97% RH 的湿度环境下具有优异的湿敏特性. 图 6(c) 为 PI-SiO<sub>2</sub>/NiI<sub>2</sub> 比色湿度传感器湿滞曲线图, 可得湿滞曲线的最大湿滞约为 20%.

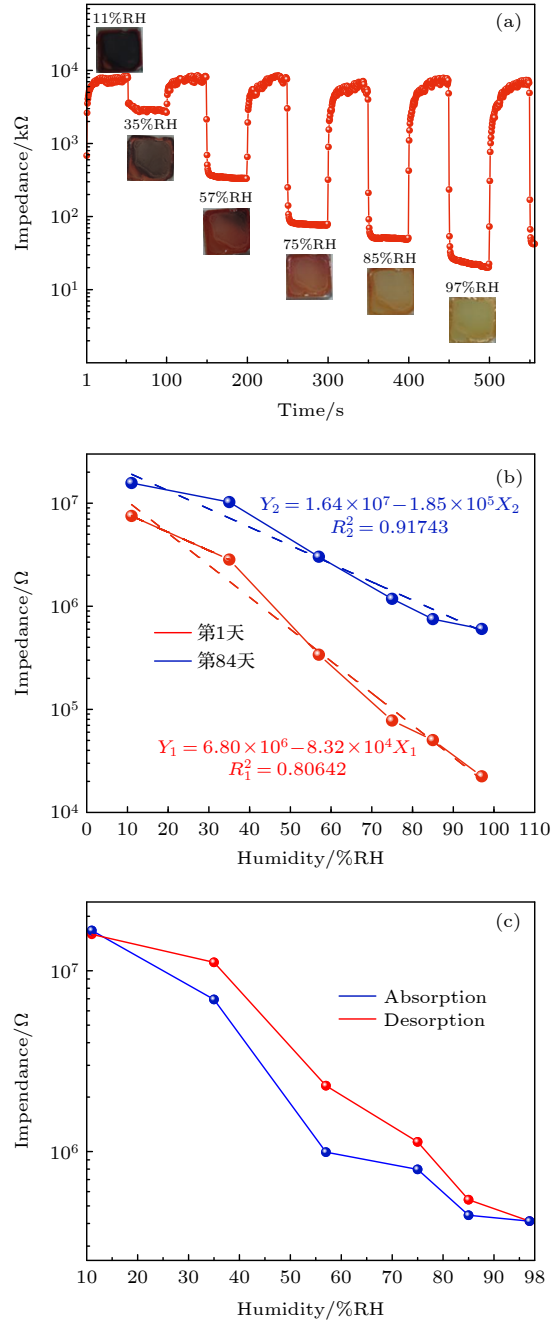


图 6 (a) PI-SiO<sub>2</sub>/NiI<sub>2</sub> 比色湿度传感器的动态湿度响应曲线; (b) PI-SiO<sub>2</sub>/NiI<sub>2</sub> 比色湿度传感器在 11%—97% RH 的湿度范围内的长期稳定性测试; (c) PI-SiO<sub>2</sub>/NiI<sub>2</sub> 比色湿度传感器湿滞曲线图

Fig. 6. (a) Dynamic humidity response curve of PI-SiO<sub>2</sub>/NiI<sub>2</sub> humidity sensor under various RH; (b) long-term stability test of PI-SiO<sub>2</sub>/NiI<sub>2</sub> humidity sensor at humidity test range of 11%–97% RH; (c) hysteresis characteristics of PI-SiO<sub>2</sub>/NiI<sub>2</sub> humidity sensor.

表 1 比色湿度传感器的性能指标对比  
Table 1. Performance comparison of colorimetric humidity sensors.

器件	类型	响应范围/% RH	响应时间/s	恢复时间/s	稳定性
NiI <sub>2</sub> <sup>[10]</sup>	无机	0—70	>10	>600	较好
PI-NiI <sub>2</sub> <sup>[7]</sup>	有机-无机杂化	11—75	<1	>150	好
PI-SiO <sub>2</sub> /NiI <sub>2</sub>	有机-无机杂化	11—97	<1.5	<18	好
BTB-TiO <sub>2</sub> <sup>[11]</sup>	有机-无机杂化	11—75	>100	>300	较差
CoCl <sub>2</sub> /PA66 <sup>[6]</sup>	有机-无机杂化	5—75	~3000	—	较差
Ni-SAP <sup>[12]</sup>	有机-无机杂化	11—97	~8000	—	较差

将 NiI<sub>2</sub>, PI-NiI<sub>2</sub> 和 PI-SiO<sub>2</sub>/NiI<sub>2</sub> 三种比色湿度传感器与其他比色湿度传感器的主要性能进行对比, 如表 1 所列. 由表 1 可知, PI-NiI<sub>2</sub> 比色湿度传感器湿度响应性能与 NiI<sub>2</sub> 比色湿度传感器相比有一定提升. 这是因为 PI-NiI<sub>2</sub> 薄膜的超支化结构所结合的 NiI<sub>2</sub> 有效敏感基团比例高、活性强, 水分子易被敏感基团捕获, 但其脱附速度较慢导致恢复时间仍较长. PI-SiO<sub>2</sub>/NiI<sub>2</sub> 比色湿度传感器湿度响应性能与 PI-NiI<sub>2</sub> 比色湿度传感器相当, 恢复性能显著提高, 其恢复时间远小于 NiI<sub>2</sub> 和 PI-NiI<sub>2</sub> 比色湿度传感器, 这主要源于 SiO<sub>2</sub> 微球掺杂. 在 PI-NiI<sub>2</sub> 有机-无机比色湿敏材料中加入纳米 SiO<sub>2</sub> 微球后, 分布均匀的纳米 SiO<sub>2</sub> 微球促使了力学性能好、比表面积大的密堆积类球体的形成, 从而形成了如图 3(c) 所示的蜂巢状特殊形貌, 有效增加了湿敏活性位点与水分子的接触面积<sup>[24,25]</sup>, 加速了水分子的吸附和脱附.

## 4 结 论

本研究制备和表征了 PI-SiO<sub>2</sub>/NiI<sub>2</sub> 比色湿敏材料及其比色湿度传感器. 实验结果显示, PI-SiO<sub>2</sub>/NiI<sub>2</sub> 材料在 200 °C 以内热稳定性良好; PI-SiO<sub>2</sub>/NiI<sub>2</sub> 比色湿度传感器湿敏性能优于其他 NiI<sub>2</sub> 基湿度传感器, 在 11%—97% RH 湿度范围内特征颜色鲜明、响应灵敏度高、线性度好, 响应时间小于 1.5 s, 恢复时间小于 18 s, 可见 PI-SiO<sub>2</sub>/NiI<sub>2</sub> 比色湿度传感器满足宽湿度范围的湿度实时监测. 研究结果表明, 在有机-无机杂化湿敏材料中掺杂纳米 SiO<sub>2</sub> 微球能够有效地改善其传感器的响应恢复特性, 这对于传感器综合性能的提高具有一定的参考意义.

## 参考文献

[1] Mergu N, Kim H, Ryu J, Son Y 2020 *Sens. Actuators. B* **311** 127906

- [2] Dai J X, Zhang T, Zhao H R, Fei T 2017 *Sens. Actuators. B* **242** 1108
- [3] Wei Z Q, Zhou Z K, Li Q Y, Xue J C, Falco A D, Yang Z J, Zhou J H 2017 *Small* **13** 7
- [4] Hu X, Mu H, Miao J, Wang X W, Meng X S, Wang Z, Yan J L 2020 *Polym. Chem.* **11** 4172
- [5] Alrammouz R, Podlecki J, Abboud P, Sorli B, Habchi R 2018 *Sens. Actuators. A* **284** 209
- [6] You M H, Yan X, Zhang J, Wang X X, He X X, Yu M, Ning X, Long Y Z 2017 *Nanoscale Res. Lett.* **12** 20
- [7] Sheng X C 2020 *M. S. Thesis* (Xiangtan: Xiangtan University) (in Chinese) [盛熙淳 2020 硕士学位论文 (湘潭: 湘潭大学)]
- [8] Shinbo K, Otuki S, Kanbayashi Y, Ohdaira Y, Baba A, Kato K, Kaneko F, Miyadera N 2009 *Thin Solid Films* **518** 629
- [9] Konstantaki M, Pissadakis S, Pispas S, Madamopoulos N, Vainos N A 2006 *Appl. Opt.* **45** 4567
- [10] Zhang Y, Ren J X, Wu Y W, Zhong X L, Luo T, Cao J X, Yin M Q, Huang M P, Zhang Z Y 2020 *Sens. Actuators, B* **309** 1
- [11] Wang Z H, Zhang Y H, Wang W J, An Q, Tong W S 2019 *Chem. Phys. Lett.* **727** 90
- [12] Hosokawa H, Mochida T 2015 *Langmuir* **31** 13048
- [13] Liaw D J, Wang K L, Huang Y C, Lee K R, Lai J W, Ha C S 2012 *Prog. Polym. Sci.* **37** 907
- [14] Agag T, Koga T, Takeichi T 2001 *Polymer* **42** 3399
- [15] Gouzman I, Grossman E, Verker R, Atar N, Bolker A, Eliaz N 2019 *Adv. Mater.* **31** 1807738
- [16] Cindro N, Tireli M, Karadeniz B, Mrla T, Užarević K 2019 *ACS Sustainable Chem. Eng.* **7** 16301
- [17] Zhu K M, Tang Y, Zhong X L, Xiong L, Zhang Yong, Tan C B, Song H J, Wang J B 2020 *Adv. Electron. Mater.* **6** 1901330
- [18] Li Y L, Rao Y Y, Wang W, Tan F T, Chen J G, Qiao X L 2014 *Acta Polym. Sin.* **4** 970 (in Chinese) [李应龙, 饶元元, 王维, 谈发堂, 陈建国, 乔学亮 2014 高分子学报 **4** 970]
- [19] Duan C J, Cao Y M, Jie X M, Wang L N, Yuan Q 2014 *Chem. J. Chin. Univ.* **35** 1584 (in Chinese) [段翠佳, 曹义鸣, 介兴明, 王丽娜, 袁权 2014 高等学校化学学报 **35** 1584]
- [20] Yu L, Xu H L, Monro T M, Lancaster D G, Xie Y, Zeng H B, Chen G Y, Liu X K 2017 *Mater. Horiz.* **4** 72
- [21] Yu Y, Zhang X M, Ma J P, Liu Q K, Wang P, Dong Y B 2014 *Chem. Commun.* **50** 1444
- [22] Lü X 2008 *Ph. D. Dissertation* (Hangzhou: Zhejiang University) (in Chinese) [吕鑫 2008 博士学位论文 (杭州: 浙江大学)]
- [23] Wang X L, He K X, Zhang X G, Mi H Y, Luo J M 2007 *Chin. J. Inorg. Chem.* **4** 1533 (in Chinese) [王兴磊, 何宽新, 张校刚, 米红宇, 罗建民 2007 无机化学学报 **4** 1533]
- [24] Kang W M, Fan L L, Deng N P, He H S, Ju J G, Cheng B W 2017 *J. Text. Res.* **38** 168 (in Chinese) [康卫民, 范兰兰, 邓南平, 何宏升, 鞠敬鸽, 程博闻 2017 纺织学报 **38** 168]
- [25] Feng L, Zhang Y, Xi J M, et al. 2008 *Langmuir* **24** 4114

# PI-SiO<sub>2</sub>/NiI<sub>2</sub> colorimetric humidity sensor with fast response and recovery\*

Xu Shi-Yao   Wu Yi-Wei<sup>†</sup>   Zhou Yan   Yin Xiang-Yang   Gan Li  
Li Ya-Juan   Liu Ming-Yu   Song Hong-Jia  
Wang Jin-Bin   Zhong Xiang-Li<sup>‡</sup>

(School of Material Science and Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

( Received 25 July 2021; revised manuscript received 11 September 2021 )

## Abstract

The organic-inorganic hybrid colorimetric humidity sensor which can obtain environmental humidity by electrical signals and color changes has broad application prospects in the field of humidity monitoring because of its high feature color discrimination, excellent stability, and simple preparation process. However, its long response-recovery time is generally not conducive to real-time humidity monitoring. In this paper, nanometer silica particles are doped into polyimide(PI)-nickel(II) iodide(NiI<sub>2</sub>) organic-inorganic hybrid materials to fabricate PI-SiO<sub>2</sub>/NiI<sub>2</sub> composite films and colorimetric humidity sensors. Then their surface morphologies and humidity sensing properties are studied. It is found that PI-SiO<sub>2</sub>/NiI<sub>2</sub> film possesses a honeycomb-like surface morphology, the humidity sensitivity of PI-SiO<sub>2</sub>/NiI<sub>2</sub> colorimetric humidity sensor is better than that of other NiI<sub>2</sub> based humidity sensors, its characteristic color is distinct in a range of 11%–97% RH humidity, and the humidity response time of the PI-SiO<sub>2</sub>/NiI<sub>2</sub> colorimetric humidity sensor is less than 1.5 s, and the recovery time is less than 18 s. The research result indicates that the doping of nanometer silica particles can effectively improve response-recovery properties of the organic-inorganic hybrid colorimetric humidity sensor, which is helpful in improving the performance of the sensor.

**Keywords:** colorimetric humidity sensor, organic-inorganic hybrid, PI-SiO<sub>2</sub>/NiI<sub>2</sub>, response-recovery properties

**PACS:** 07.07.Df, 92.60.jk

**DOI:** [10.7498/aps.71.20211376](https://doi.org/10.7498/aps.71.20211376)

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51872251, 51902275).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [201921001409@smail.xtu.edu.cn](mailto:201921001409@smail.xtu.edu.cn)

<sup>‡</sup> Corresponding author. E-mail: [xlzhong@xtu.edu.cn](mailto:xlzhong@xtu.edu.cn)