

质子传导增强的 CMC-Na/MOF-801/PPY 用于高灵敏、快响应的湿度传感*

吴可^{1)2)†} 何青芯¹⁾ 刘海顺^{1)‡}

1) (中国矿业大学材料与物理学院, 徐州 221116)

2) (中国矿业大学安全工程学院, 徐州 221116)

(2025 年 10 月 20 日收到; 2025 年 11 月 24 日收到修改稿)

高性能湿度传感器由于在半导体制造、智慧农业、仓储、健康监测等领域具有重要应用而受到广泛关注, 要求传感器具有宽监测范围、高响应值、小湿滞、快响应恢复和优异的长期稳定性. 本文通过原位聚合法构筑得到了一种质子传导增强的 CMC-Na/MOF-801/PPY 湿敏材料和阻抗型湿度传感器. 由于存在连续的氢键网络, 湿敏材料的质子电导率和阻抗对湿度存在紧密依赖性, 相对湿度 (relative humidity, RH) 为 85% 时湿度传感器的响应值达到 1.24×10^5 , 并同时表现出小湿滞 (1.9% RH) 和快的响应恢复特性 (2.8 s 和 1.2 s). 作为概念验证, 本文评估了传感器在无接触式传感中的应用潜力. 研究表明, 增强的质子传导机制是传感器表现出高响应值、小湿滞和快响应恢复等湿敏特性的主要原因, 这对获得高性能湿度传感器具有重要参考意义.

关键词: 湿度传感器, 金属有机框架, 高灵敏, 快响应

DOI: 10.7498/aps.75.20251427

CSTR: 32037.14.aps.75.20251427

1 引言

湿度是一种重要的物理量, 反映了空气的干湿程度^[1]. 高性能湿度传感器由于在健康监测、工业制造、智慧农业等领域具有重要应用而受到广泛关注^[2-4], 要求湿度传感器具有宽检测范围、高响应值、小湿滞、快响应/恢复特性和高稳定性等特点^[5]. 根据输出信号和传感原理的不同, 湿度传感器可以被划分为阻抗型^[6]、电容型^[7]、质量型^[8]、光学型^[9]等不同类型, 其性能依赖于湿敏材料的物化特性^[10]. 然而, 受湿敏材料结构等的限制, 许多已报道的湿度传感器仍存在响应值较低、响应/恢复特性不理想等问题^[1]. 开发高性能的湿度传感器并明确敏感

机制仍是一个挑战. 为了获得高性能的湿度传感器, 湿敏材料应具有高亲水性、优良导电性和高稳定性等特性^[11]. 例如, 于云龙等^[12]通过点击聚合法构建了一种高亲水的聚合物网络用于湿度传感, 传感器在低相对湿度 (relative humidity, RH) 范围内表现出高响应 (208)、快响应特性 (3 s) 和窄湿滞 (0.5% RH). 可以认为, 合理设计湿敏材料是获得高性能湿度传感器的关键.

金属有机框架 (metal organic frameworks, MOFs) 是一类知名的功能材料, 具有结构可调、孔隙率高、稳定性高等特点^[13], 在湿度传感领域具有显著的应用潜力. 自 2009 年以来, 基于不同 MOFs 的湿度传感器被相继报道^[14-16], 但 MOFs 材料在室温下极低的电导率限制了其对湿度的敏感特

* 国家自然科学基金 (批准号: 62501598)、江苏省基础研究计划 (批准号: BK20241637) 和中央高校基本科研业务费专项资金 (批准号: 2024QN11042) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: kewu@cumt.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: liuhaishun@cumt.edu.cn

性^[17]. 通过引入亲水/导电组分增强 MOFs 基湿敏材料的质子/离子电导率, 是提升 MOFs 材料湿敏特性的有效途径. 例如, 张志成等^[18] 制备了负载 LiCl 的 UiO-66-NH₂ 湿敏材料. LiCl 赋予湿敏材料高亲水性和高离子导电性, 在 33% RH-95% RH 的湿度范围内, 传感器的响应值高达 10⁴, 响应时间为 6 s. 我们的前期研究也表明, 金纳米粒子修饰的 UiO-66-SO₃Na 可利用 Au 的催化效应促进水分子解离并通过氢键网络实现质子传导, 传感器在低湿度范围内的响应值提高了 8 倍^[19]. 纤维素是一类天然多糖, 富含亲水基团 (—OH, —COOH 等), 因而能通过氢键吸附水分子^[20]. 这种独特的性质促进了基于纤维素的湿度传感器的发展^[21]. 例如, 关欣等^[22] 制备了一种离子功能化的纤维素, 并通过丝网印刷制作了湿度传感器, 传感器对湿度变化表现出高响应 (>10³) 和良好的高湿耐久性. 基于上述分析, 将多孔 MOFs 与亲水纤维素复合, 并进一步提高传导性能, 有望协同提升湿敏特性, 是具有前景的研究方向.

基于此, 为了获得高性能的湿度传感器, 本研究考虑到 MOF-801 的亲水性和高孔隙率, 羧甲基纤维素钠 (carboxymethyl cellulose sodium salt, CMC-Na) 和聚吡咯 (polypyrrole, PPY) 的亲水性和高电子输运能力, 通过原位聚合法构筑了一种具有强质子传导能力的湿敏材料 CMC-Na/MOF-801/PPY(CMP) 并制作了湿度传感器. CMC-Na, MOF-801 和 PPY 的复合协同使得湿敏材料具有丰富的亲水基团和完整的电子/质子传输途径, 可以在湿度增加时形成丰富完整的氢键网络, 增强质子传导能力, 提升传感器的整体湿敏性能. 实验结果表明, 传感器在 7% RH-85% RH 的宽检测范围内表现出高响应值、窄湿滞、快响应/恢复能力和出色的长期稳定性. 最后, 初步探索了传感器在无接触式传感中的应用潜力.

2 实验方法

2.1 MOF-801, CM, MP 和 CMP 湿敏材料和湿度传感器的制备

首先, 通过溶剂热法制备了 MOF-801. 将 350 mg 的四氯化锆和 175 mg 的富马酸溶解到 45 mL 的 *N,N*-二甲基甲酰胺 (*N,N*-dimethylformamide, DMF) 中, 并加入 80 μ L 的去离子水以及 1.7 mL 的甲酸, 超声 20 min 后将溶液转移至特氟龙衬底的反应釜中, 在 120 $^{\circ}$ C 下反应 2 h. 反应釜冷却到室温后, 在 9000 r/min 下离心获得白色沉淀, 并利用甲醇和乙醇洗涤三遍, 在 80 $^{\circ}$ C 过夜烘干. 获得 MOF-801 粉体材料.

然后, 通过原位聚合法制备了 CMP 湿敏材料. 图 1 为 CMP 湿敏材料制备的示意图. 将 100 mg 的 MOF-801 粉体均匀分散在 10 mL 的 CMC-Na 的乙醇溶液 (5 mg/mL) 中, 室温搅拌 30 min 后将 0.116 mL 的吡咯添加到分散液中, 再搅拌 1 h. 进一步地, 将 15 mL 的 FeCl₃·6 H₂O (1.1265 g) 乙醇溶液添加到上述分散液中并在 0 $^{\circ}$ C 下持续搅拌 6 h 以引发吡咯的聚合反应. 将所得到的黑色粉末利用甲醇和乙醇洗涤三遍以去除 FeCl₃ 和未反应单体, 将产物在 80 $^{\circ}$ C 过夜烘干, 获得 CMP 湿敏材料. CMC-Na/MOF-801(CM) 湿敏材料的制备过程为: 将 100 mg 的 MOF-801 粉体均匀分散在 10 mL 的 CMC-Na 的乙醇溶液 (5 mg/mL) 中, 室温搅拌至乙醇完全挥发, 得到 CM 湿敏材料. MOF-801/PPY(MP) 湿敏材料的制备方法为: 将 100 mg 的 MOF-801 粉体均匀分散在 10 mL 的乙醇溶液中, 室温搅拌 30 min 后将 0.116 mL 的吡咯添加到分散液中, 再搅拌 1 h. 进一步地, 将 15 mL 的 FeCl₃·6H₂O(1.1265 g) 乙醇溶液添加到上述分散液中, 并在 0 $^{\circ}$ C 下持续搅拌 6 h 以引发吡咯的

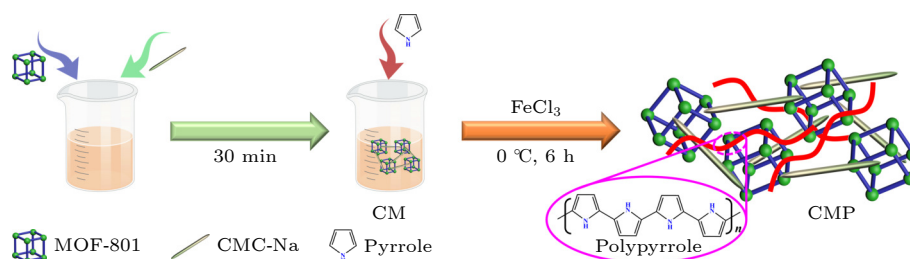


图 1 CMP 湿敏材料的制备示意图

Fig. 1. Schematic diagram of the preparation of CMP material.

聚合反应. 将所得到的黑色粉末利用甲醇和乙醇洗涤三遍以去除 FeCl_3 和未反应单体, 将产物在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 过夜烘干, 获得 MP 湿敏材料.

最后, 湿度传感器通过滴涂法制得. 将 20 mg 的 MOF-801, CM, MP 和 CMP 湿敏材料分别分散到 0.5 mL 的去离子水中, 超声 30 min 后各移取 $10\text{ }\mu\text{L}$ 的分散液滴涂在含有三对石墨叉指的电极上, 在 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 下干燥 6 h 以获得所需的湿度传感器.

2.2 表征与测试

本研究所需材料均购置于安耐吉化学, 并未进行任何后续处理. 湿敏材料的晶体结构利用 Ultima IV of Japanese neo-Confucianism 型 X 射线衍射仪进行粉末 X 射线衍射 (Powder X-ray diffraction, XRD) 获得 ($\text{Cu K}\alpha 1$ 辐射, $\lambda = 1.5406\text{ \AA}$). 利用 PerkinElmer 型红外光谱仪获得了湿敏材料的傅里叶红外光谱 (Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR) 以明确 PPY 的成功聚合. 利用 Thermo Scientific TM K-Alpha TM+ 型 X 射线光电子能谱仪 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 研究了湿敏材料中元素的电子结构. 利用 Tecnai G2 F20 型透射电子显微镜 (transmission electron microscopy, TEM) 以及附带的能谱仪 (energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDS) 研究了湿敏材料的形貌和表面元素分布. 在 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 下, 通过配置 LiBr , LiCl , CH_3COOK , MgCl_2 , K_2CO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, NaCl 和 KCl 的饱和盐溶液以提供所需的 $7\%\text{ RH}$, $11\%\text{ RH}$, $23\%\text{ RH}$, $33\%\text{ RH}$, $43\%\text{ RH}$, $54\%\text{ RH}$, $75\%\text{ RH}$ 和 $85\%\text{ RH}$ 湿度气氛, 并利用 CEM/DT-321S 型商用湿度传感器对湿度气氛进行了校准. 在 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 下, 利用同惠 TH2836 型精密阻抗分析仪研究了传感器的湿敏特性并测试了复阻抗图谱, 施加的电压为 $\text{AC } 1\text{ V}$, 频率为 1 kHz . 环境温度通过空调进行调控. 详细测试方法可见我们之前发表的论文^[23]. 通过 ZSimDemo 软件对等效电路进行拟合.

2.3 道德声明

本文中的应用探索实验不需要伦理上的批准. 这篇手稿进行了湿度传感器的研究, 获得了志愿者的手指湿度, 不涉及人体体液或血液等的研究. 在收集数据之前, 已获得参与者的知情同意.

3 结果与讨论

3.1 湿敏材料的结构表征

图 2(a) 为 MOF-801, CM, MP 和 CMP 湿敏材料的 XRD 图谱. 对比 MOF-801 的 XRD 标准图谱可以发现, 本研究成功地合成了结晶性良好的 MOF-801 材料^[24]. 进一步地, 对比 CM, MP, CMP 和 MOF-801 可以发现, 湿敏材料的衍射峰在原位聚合过程中没有产生变化, 表明材料的晶体结构没有被破坏. 此外, XRD 图谱中没有出现多余杂峰, 表明 CMC-Na 和 PPY 均匀分布在湿敏材料中, 没有出现团聚. 图 2(b) 为 MOF-801, CM, MP 和 CMP 湿敏材料的 FT-IR 图谱. 在 800 cm^{-1} , 1400 cm^{-1} , 1565 cm^{-1} 和 1660 cm^{-1} 的吸收峰分别对应于材料中 $\text{Zr}-\text{O}$, $-\text{COO}-$, $-\text{C}=\text{C}-$ 和 $-\text{COOH}$ 官能团的特征振动^[25], 进一步证明了 MOF-801 的成功合成. 此外, 1445 cm^{-1} 处的吸收峰归属于吡咯中的 $\text{C}-\text{N}$ 键振动, 表明 MP 和 CMP 湿敏材料中存在 PPY^[26]. 图 2(c) 为 MOF-801, CM, MP 和 CMP 湿敏材料的 XPS 图谱. MOF-801 中结合能位于约 182 eV , 285 eV , 333 eV 和 530 eV 的特征峰归因于 $\text{Zr}3\text{d}$, $\text{C}1\text{s}$, $\text{Zr}3\text{p}$ 和 $\text{O}1\text{s}$ 等元素^[27]. 对于 CM, MP 和 CMP 湿敏材料, 400 eV 处的结合能峰归因于 PPY 中的 N 元素^[28], 1071 eV 处的结合能峰归因于 CMC-Na 中的 Na 元素. 图 2(d) 为 MOF-801 和 CMP 湿敏材料的 N_2 吸附曲线. 由图 2(d) 可以看到, CMP 湿敏材料的比表面积较 MOF-801 显著降低 (由 $661\text{ m}^2/\text{g}$ 降至 $437\text{ m}^2/\text{g}$), 表明 PPY 在 MOF-801 的孔道中聚合. XRD, FT-IR, XPS 图谱和 N_2 吸附曲线表明了 MOF-801, CM, MP 和 CMP 湿敏材料的成功合成.

图 3 为 MOF-801 和 CMP 湿敏材料的 TEM 图像和元素分布图. 由图 3(a) 和图 3(b) 可以看出, MOF-801 呈现出均匀的球状形貌, 粒径约为 60 nm , 这有利于材料在溶液中的均匀分散. 图 3(c) 显示 CMP 湿敏材料表现出致密的聚集形貌, 该形貌可能是吡咯在 CMC-Na/MOF-801 上原位聚合导致的^[29]. 此类致密的形貌有利于完整氢键 ($\text{N}-\text{H}\dots\text{O}$, $\text{COO}\dots\text{H}-\text{O}$, $\text{O}-\text{H}\dots\text{O}$ 等) 网络的形成, 并可降低界面电阻, 从而提高传感器的湿敏性能. 图 3(d)—(h) 显示了 CMP 湿敏材料中 Zr , N , Na 和 O 元素的分布情况, 上述元素在 CMP 湿敏材料中均匀分

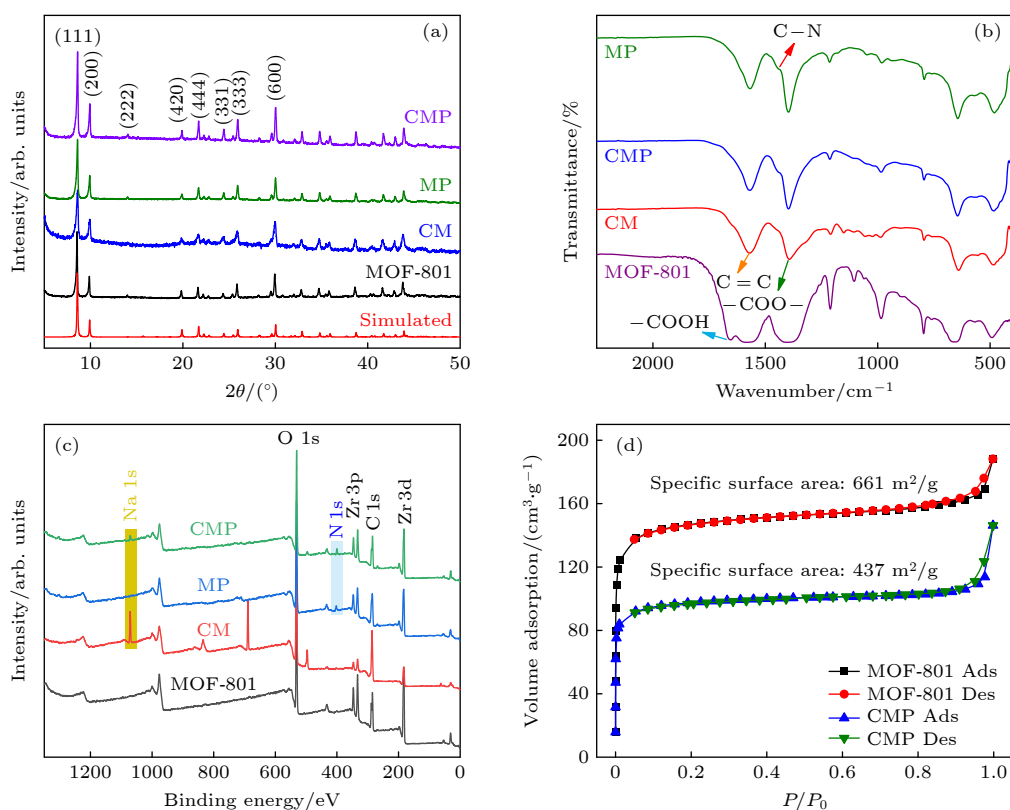


图 2 MOF-801, CM, MP 和 CMP 湿敏材料的 (a) XRD 图谱, (b) FT-IR 图谱, (c) XPS 图谱; (d) MOF-801 和 CMP 湿敏材料的 N_2 吸附曲线

Fig. 2. (a) XRD patterns, (b) FT-IR, (c) XPS spectra of MOF-801, CM, MP, and CMP materials; (d) N_2 sorption isotherms of MOF-801 and CMP materials.

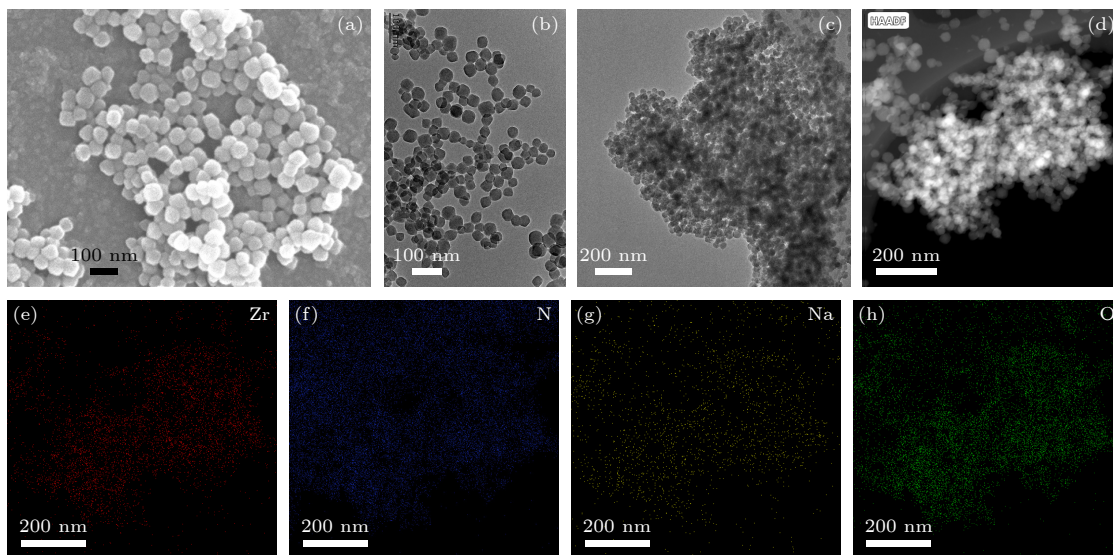


图 3 (a)–(c) MOF-801 和 CMP 湿敏材料的表面形貌; (d)–(h) CMP 湿敏材料中的元素分布情况
Fig. 3. (a)–(c) TEM images of MOF-801 and CMP materials; (d)–(h) EDS mapping of CMP material.

布, 表明 CMC-Na 和 PPY 均匀分布于湿敏材料中, 这与 XRD 图谱中没有杂峰相一致。

3.2 湿敏特性研究

通过将器件在 7% RH-85% RH 的气氛间转移

研究了传感器的湿敏特性。图 4(a) 展示了基于不同湿敏材料的传感器在湿度变化过程中的阻抗响应曲线, 由图可见, 在环境湿度由 7% RH 增加至 85% RH 时, 器件阻抗值呈现出不同程度的降低。其中, 基于 MOF-801 的传感器阻抗值变化较小,

而基于 CM, MP 和 CMP 的传感器阻抗值显著降低. 在 85% RH 下, 基于 MOF-801, CM, CMP 和 MP 的传感器的响应值分别为 10.8, 3135, 124000 和 28335(响应值=7% RH 下的阻抗值/85% RH 下的阻抗值, 图 4(b))^[19]. 器件响应值的差异源于湿敏材料的亲水性和导电性的不同. 具体而言, MOF-801 具有一定的亲水性但本征电导率较低 (43% RH 下约为 10^{-7} S/cm)^[17]. 因此, 当湿度升高时, 感湿膜虽可吸附水分子但内部难以形成完整导电通路, 阻抗值难以大幅降低, 表现为器件响应值较低. 对于基于 CM 和 MP 的传感器, CMC-Na 和 PPY 中的亲水基团 ($-\text{COONa}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}-$ 等) 提升了材料的亲水性以及质子和离子电导率, 当湿度升高时, 感湿膜可吸附更多水分子, 响应值显著提高. 结合 TEM 图像, 对于基于 CMP 的传感器, 当湿度升高时, CMC-Na 和 PPY 的协同作用促进完整氢键网络的形成并提供了丰富的传导位点和导电离子, 不仅显著地降低了器件的初始阻抗值, 还大幅提升了传感器的响应值. 鉴于 CMP 基传感器表现出最高的响应值, 后续主要研究 CMP 基器件的

湿敏特性. 特别地, 计算了器件在 7% RH-43% RH 低湿区间内的响应值. 在 11% RH, 23% RH, 33% RH 和 43% RH 下, 器件的响应值分别为 2.7, 11.7, 77.5 和 516.7, 表明器件在高灵敏低湿度传感方面具有潜力. 此外, 器件对湿度变化的响应曲线的线性度为 0.994 (图 4(c)), 表明器件的阻抗值对湿度变化具有良好的线性关系, 灵敏度为 1589.7/% RH. 通过记录器件在湿度由 7% RH 升至 85% RH 再降至 7% RH 循环过程中的阻抗值变化情况研究了湿滞特性. 湿滞反映了器件在进行周期性工作时数据的准确性、一致性和稳定性. 由图 4(d) 所示, CMP 器件的阻抗值在湿度连续变化时变化不大, 表明信号在循环中稳定性较好, 最大湿滞为 1.9% RH, 发生在 59% RH 附近. 此外, MOF-801, CM 和 MP 器件的湿滞为 1.0% RH, 1.4% RH 和 1.6% RH. CMP 器件在较高湿度下具有最大的湿滞主要来自以下两个方面^[30]. 一方面, CMP 湿敏材料的亲水性较强, 当湿度连续降低时, 水分子难以从感湿膜中脱附; 另一方面, CMC-Na 和 PPY 的协同作用提高了材料的质子传导率, 即使在湿度

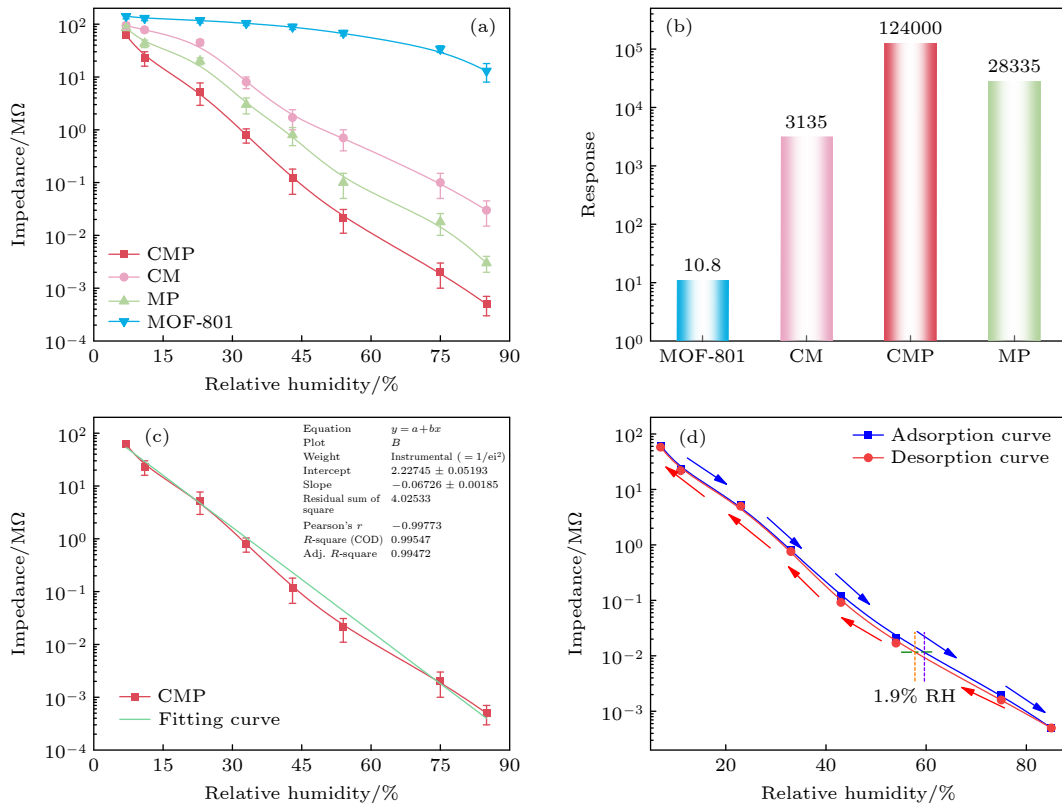


图 4 基于 MOF-801, CM, MP 和 CMP 的传感器在湿度变化时的 (a) 阻抗响应曲线和 (b) 响应值(湿度范围为 7% RH-85% RH, 20 °C, AC 1 V, 1 kHz); 基于 CMP 的传感器的 (c) 线性度和 (d) 湿滞特性

Fig. 4. (a) Response curves and (b) response values of the MOF-801, CM, MP, and CMP based humidity sensors in the humidity range of 7% RH-85% RH (20 °C, AC 1 V, 1 kHz); (c) linearity and (d) humidity hysteresis of the CMP sensor.

降低时, 感湿膜内仍存在完整的传导网络, 器件阻抗难以恢复到初始状态.

通过将 CMP 器件在 7% RH 和 85% RH 间循环切换研究了器件的响应与恢复特性, 器件的响应与恢复时间定义为阻抗值随湿度变化达到平衡时所花费时间的 90%^[1]. 如图 5(a) 所示, 在 5 次循环测试中, 器件的阻抗值随湿度变化迅速改变并达到平衡状态, 且在循环过程中保持稳定. 经计算, 器件的响应和恢复时间分别为 2.8 s 和 1.2 s (图 5(b)), 表明器件具有优异的响应与恢复特性. 器件优异的响应与恢复特性来自于 CMP 湿敏材料的结构特点: MOF-801 具有高稳定性和高孔隙率, CMC-Na 的引入和 PPY 的原位聚合同时保证了湿敏材料的稳定性、亲水性和导电性, 有利于快速的水分子吸附/脱附动力学^[1]. 因此器件的阻抗值在循环过程中能够快速达到平衡状态并保持良好的稳定性^[31]. 通过将器件置于不同湿度下 90 d 研究了器件的长期稳定性 (图 5(c)). 在 90 d 内, 器件的阻抗值在不同湿度下保持稳定, 最大波动小于 10%, 表现出优异的长期稳定性, 适用于湿度的持续监测. 综上所述, CMP 基湿度传感器具有响应值高、线性度好、湿滞小、响应/恢复速度快和长期稳定性好的特点,

其中响应值和响应/恢复特性优于很多已报道的 MOFs 基湿度传感器 (表 1)^[3,18,31-34], 显示出独特的技术特点.

3.3 湿敏机理研究

对湿度传感机理的研究是获得高性能湿度传感器的关键, 因为通过对敏感机理的研究可以为理解主体 (湿敏材料和感湿膜) 与客体 (水分子) 之间的相互作用和揭示感湿膜中的传导过程提供基础. 湿敏材料对水分子的吸附包括化学吸附和物理吸附^[1]. 其中, 化学吸附为湿敏材料与水分子间形成化学键, 水分子因此难以脱附; 物理吸附为水分子因与湿敏材料间存在氢键等弱相互作用力被吸附, 有利于快速的吸/脱附动力学^[25]. 在本研究中, 由于 CMC-Na 和 PPY 的协同作用, CMP 材料中存在丰富亲水基团与质子传导位点, 可形成丰富完整的氢键网络, 有利于水分子进行快速的物理吸附和脱附, 器件因此表现出快速的响应/恢复速度. 进一步地, 本研究结合复阻抗图谱测量 (complex impedance spectroscopy, CIS) 和等效电路 (equivalent circuit, EC) 拟合分析了感湿膜与水分子间的相互作用机制和感湿膜内的传导行为 (频率范围

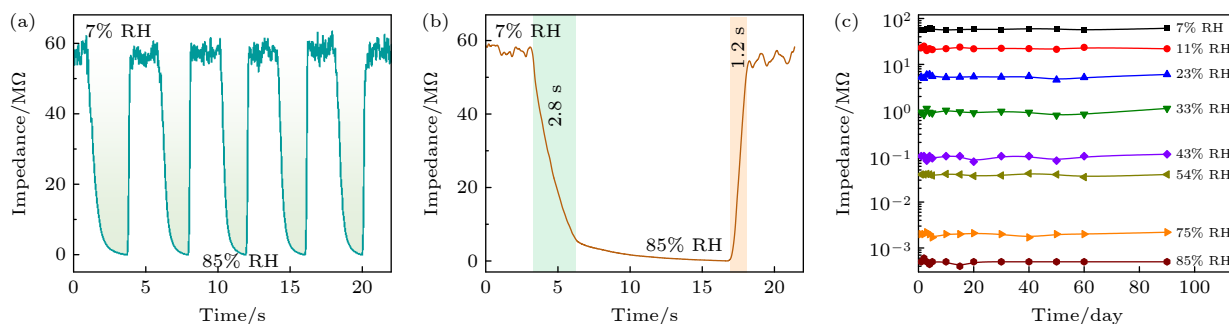


图 5 CMP 传感器在 7%—85% RH 间的 (a) 循环曲线与 (b) 响应/恢复时间; (c) CMP 传感器在不同湿度下 90 d 内的阻抗值变化曲线
Fig. 5. (a) Cycling curve and (b) corresponding response and recovery time of the CMP sensor switching between 7%–85% RH; (c) impedance values of the CMP sensor within 90 days in different humidities.

表 1 CMP 传感器与已报道 MOFs 基湿度传感器的湿敏特性对比

Table 1. Humidity sensing performance of CMP based sensor to reported MOFs based sensors.

材料	感湿范围/% RH	响应值	湿滞/% RH	响应/恢复时间/s	参考文献
CuCl ₂ -MOF-303	0—95	5.7×10^4	1.3	5.0/86.0	[31]
U-DPA-Zn	11—97	8070	1.8	2/105	[32]
UiO-66-SO ₃ Na	33—95	165	1.2	3.1/1.5	[3]
LiCl@UiO-66-NH ₂	33—95	10^4	4	6/18	[18]
a-PdRuO _x @MOF-303	3.4—97	3839 Hz	0.28	9/7	[33]
TpPa-SO ₃ Na	0—95	None	3	6/69	[34]
CMP	7—85	1.24×10^5	1.9	2.8/1.2	本工作

为 100 Hz—5 MHz). 如图 6(a) 所示, 在 7% RH 的低湿环境下, 复阻抗图谱表现为一段曲线, 其等效电路可拟合为体电阻 (material resistance, R_m) 与恒相位元件 (constant phase element, CPE) 并联, 再与界面电阻 (interface resistance, R_i) 串联^[11]. 此时, 虽然处于低湿环境, CMP 湿敏材料因其强亲水性仍可吸附少量水分子, 水分子与材料中的亲水基团形成氢键, 电子从水分子转移至感湿膜^[35], 此时感湿膜中同时存在电子传导和质子传导, 器件因此表现出较低的初始阻抗值 (由 MOF-801 器件的 141 M Ω 降低至 CMP 器件的 62 M Ω), 但氢键网络不完整, 无法形成完整的导电通路^[1]. 随着湿度升高 (11% RH 到 33% RH), 复阻抗图谱逐渐表现为完整半圆, 其等效电路同样可拟合为 R_m 与 CPE 并联再与 R_i 串联. 在该阶段下, CMP 湿敏材料可吸附更多水分子, 水分子与亲水基团形成完整的氢键网络, 此时感湿膜内主要为质子传导, 遵循 Grotthuss 机制 ($H_2O+H_3O^+=H_3O^++H_2O$)^[19], 器件阻抗值显著降低 (由 62 M Ω 降低至 0.8 M Ω). 随着湿度的进一步升高 (43% RH—85% RH), 复阻抗

图谱在高频区表现为完整半圆且在低频区出现倾斜直线, 其等效电路可以拟合为 R_m , CPE 与瓦尔堡阻抗 (Warburg impedance, Z_w) 并联再与 R_i 串联. 在高湿度环境中, 大量水分子被吸附并在感湿膜内形成完整水膜, 促进 Na^+ 从—COONa 基团中解离并参与传导, 此时感湿膜中同时存在电子、质子和离子传导过程, 离子传导成为阻抗值进一步降低 (由 0.8 M Ω 降低至 5×10^{-4} M Ω) 的主要原因^[11].

为了验证在低湿度下质子传导对器件阻抗值的影响, 测试了器件在不同温度下的阻抗值变化. 通常, 当温度升高时, 湿敏材料电子、离子载流子迁移率增大但会降低水分子吸附能力^[1]. 如图 6(b) 所示, 在 11% RH 下, 当温度由 17 $^{\circ}C$ 升高至 23 $^{\circ}C$ 时, 器件阻抗值由 19.3 M Ω 升高至 26.3 M Ω , 表明由水分子吸附能力降低引起的质子传导率下降对阻抗值的影响大于电子载流子迁移率增大造成的影响, 证明了在低湿度下, 器件阻抗值的降低主要受质子传导影响^[4].

综上所述, CMP 基传感器对湿度的高响应和快响应/恢复特性源于 CMC-Na 和 PPY 的协同

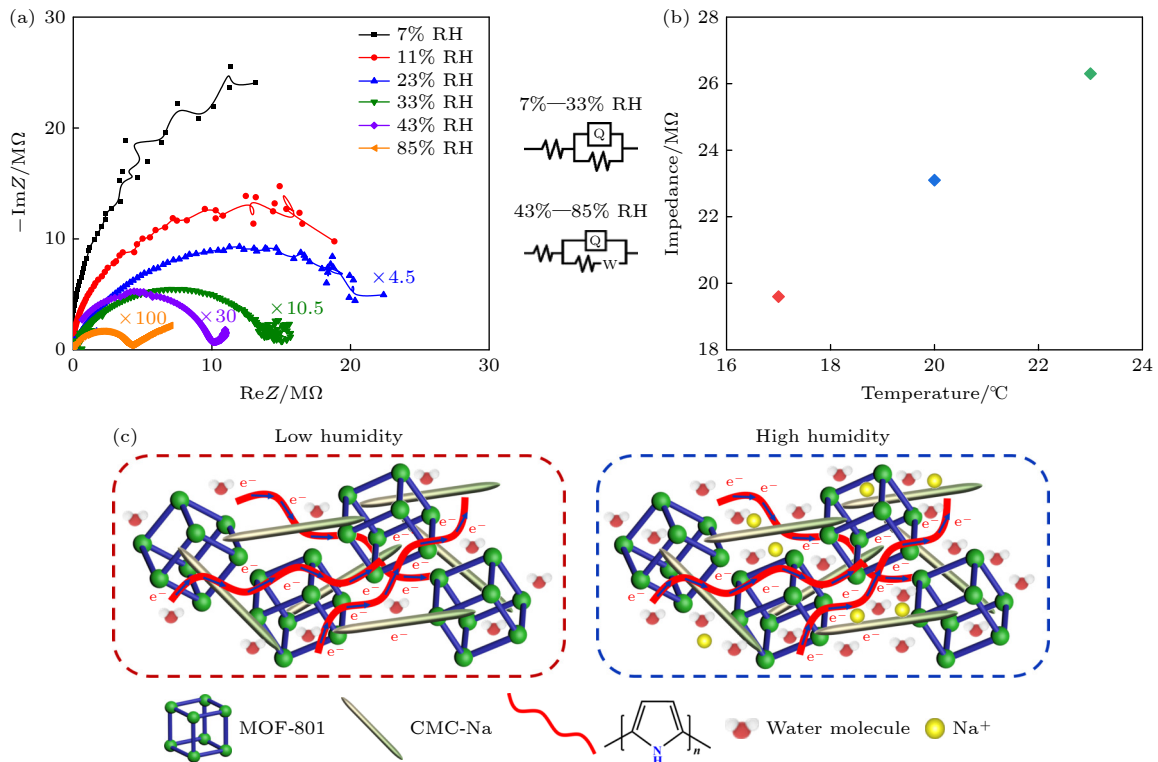


图 6 CMP 传感器 (a) 在不同湿度下的复阻抗图谱和等效电路; (b) 在不同温度下的阻抗值 (湿度为 11% RH); (c) 在低湿度和高湿度下的感湿机理示意图

Fig. 6. CMP sensor: (a) The complex impedance spectroscopy plots and equivalent circuit at different humidities; (b) impedance value of the CMP sensor at 11% RH vs. different temperatures; (c) schematic mechanism of the CMP sensor under low and high humidity.

作用. MOF-801 本身具有一定的亲水性, CMC-Na 和 PPY 中含有丰富的—COONa, —OH 和—NH—等亲水基团, CMP 湿敏材料因此具有更强的亲水性和更快的水分子吸/脱附速度. 为实现传感器能够在宽湿度范围下均表现出高响应, 不仅传感膜需要吸收足够的水分子, 还需要在传感膜中建立完整的导电通路. 在低湿度下, CMP 湿敏材料中丰富的亲水基团促进氢键网络 (N—H...O, COO...H—O 和 O—H...O) 的形成, 提高了电子和质子电导率, 遵循 Grotthuss 机制 ($H_2O + H_3O^+ = H_3O^+ + H_2O$), 促进阻抗值的降低^[36]. 在高湿度下, 吸附的水分子形成完整水膜促进 Na^+ 离子解离提升离子电导率, 进一步降低器件的阻抗值 (图 6(c)). 感湿膜内电子传导-质子传导-离子传导的连续接力机制是器件在宽湿度范围内表现出高灵敏响应的关键.

3.4 应用探索

考虑到 CMP 传感器的高响应值、快响应/恢复特性和高稳定性, 本研究评估了器件在无接触式传感和智能医疗领域中的应用潜力. 由于手指表面含有一定水分, 且食指是最常使用的手指之一, 如图 7(a) 和图 7(b) 所示, 测试了食指距离 CMP 器

件不同距离时的阻抗值变化. 在连续 4 个循环内, 器件阻抗值的变化与距离相关, 距离越近阻抗值变化越大, 这与已报道研究结果相符^[31]. 图 7(c) 显示了食指与器件间距离不同的响应值, 可以看到, 当距离由 1 mm 扩大至 5 mm 时, 器件的响应值由 291.7 降低至 4.9, 线性度为 0.987 (图 7(d)), 表明器件可用于人机交互.

进一步地, 评估了器件在智能辅助医疗领域的应用潜力. 手汗症是一种常见的疾病, 表现为手掌和脚掌出汗量异常 (通常为出汗量增大), 导致患者在日常生活和社交中存在不便. 根据出汗量的不同, 手汗症可以被划分为轻度、中度和重度. 为了更好地实现手汗症的快速诊断, 本研究设计了一种手汗症辅助诊断系统, 包含 CMP 传感器、检测窗口的外框架和高精度阻抗分析仪 (图 7(e)). 在诊断过程中, 将食指放置于外框架上, 此时食指与 CMP 传感器的距离为 3 mm, 因此可通过计算器件的响应值并结合上文结果初步判断手汗症的严重程度. 在多个志愿者超过 30 次的测试中, 响应值明显不同, 且不同程度的手汗测试得到的响应值误差不超过 7%, 表明系统可用于快速、准确的辅助手汗症诊断.

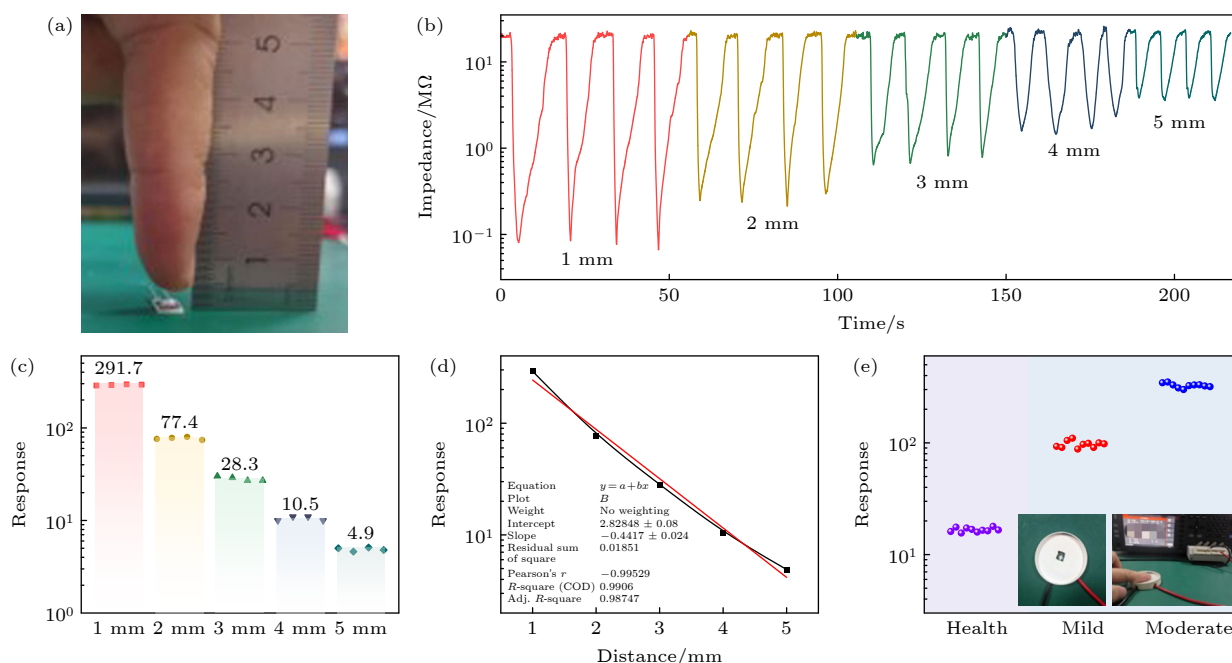


图 7 (a) 利用 CMP 传感器监测手指湿度的照片; (b)—(d) 手指与器件不同距离时的响应曲线、响应值和拟合曲线; (e) 健康志愿者和手汗症志愿者使用系统模拟时的响应值 (插图为基于 CMP 器件的手汗症辅助判断系统的照片)

Fig. 7. (a) Photograph of monitoring finger humidity by using CMP sensor; (b)–(d) the response curves, response values, and fitted curves at different distances to the finger; (e) response of the system to finger humidity from health volunteers and simulated patient with palmar hyperhidrosis (the picture is the optical photo of the palmar hyperhidrosis diagnosis system based on the CMP sensor).

4 结 论

本文通过原位聚合法制备了一种质子传导增强的 CMC-Na/MOF-801/PPY 湿敏材料与湿度传感器. CMC-Na 和 PPY 的协同作用在提升湿敏材料亲水性的同时增强了材料的质子传导能力. 实验表明, 基于 CMP 的传感器表现出高性能湿度传感特性, 在 7% RH-85% RH 的湿度范围内表现出高响应值 (1.24×10^5)、小湿滞 (1.9% RH)、快响应/恢复特性 (2.8 s/1.2 s) 和优异的长期稳定性, 表明 CMP 传感器满足对宽湿度范围进行实时、长期、稳定监测的需求. 研究结果表明, 通过合理设计提升湿敏材料的质子传导能力可以显著提升湿度传感器的湿敏特性, 这为研制高性能湿度传感器提供了一个新的视角和设计原则.

参考文献

- [1] Wu K 2023 *Ph. D. Dissertation* (Changchun: Jilin University) (in Chinese) [吴可 2023 博士学位论文 (长春: 吉林大学)]
- [2] Xu S Y, Wu Y W, Zhou Y, Yin X Y, Gan L, Li Y J, Liu M Y, Song H J, Wang J B, Zhong X L 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 020701 (in Chinese) [许诗瑶, 吴玮玮, 周燕, 尹向阳, 甘梨, 李雅鹃, 刘铭彧, 宋宏甲, 王金斌, 钟向丽 2022 物理学报 **71** 020701]
- [3] Wu K, Cui Y Y, Song Y P, Ma Z Y, Wang J, Li J, Fei T, Zhang T 2023 *Adv. Funct. Mater.* **33** 2300239
- [4] Ma Z Y, Yu Y L, Wu K, Song Y P, Liu S, Yang X, Fei T, Zhang T 2023 *Chem. Eng. J.* **471** 144788
- [5] Li C C, Liu J, Peng H L, Sui Y, Song J, Liu Y, Huang W, Chen X W, Shen J H, Ling Y, Huang C Y, Hong Y W, Huang W G 2022 *ACS Nano* **16** 1511
- [6] Wu K, Fei T, Zhang T 2022 *Nanomaterials* **12** 4208
- [7] Jiang Y W, Duan Z H, Fan Z X, Yao P, Yuan Z, Jiang Y D, Cao Y, Tai H L 2023 *Sens. Actuators, B* **380** 133396
- [8] Xu Z W, Zhang F Y, Qi P J, Gao B R, Zhang T 2022 *IEEE Electron Device Lett.* **43** 611
- [9] Chen Y J, Zhang C Y, Xie J Y, Li H J, Dai W J, Deng Q L, Wang S 2020 *Anal. Chim. Acta* **1109** 114
- [10] Wu K, Yang W J, Guo L L, Yang Z M, Jiao M Z 2024 *Small* **20** 2404160
- [11] Guan X, Yu Y L, Wu K, Hou Z N, Ma Z Y, Miao X Y, Fei T, Zhang T 2022 *IEEE Sens. J.* **22** 12570
- [12] Yu Y L, Zhang W, Song Y P, Cui Y Y, Liu S, Liang X S, Fei T, Zhang T 2025 *Sens. Actuators, B* **426** 137091
- [13] Manyimo T L, Ren J W, Wang H, Peng S J 2025 *Coord. Chem. Rev.* **537** 216717
- [14] Yang L F, Qian S H, Wang X B, Cui X L, Chen B L, Xing H B 2020 *Chem. Soc. Rev.* **49** 5359
- [15] Bindra A K, Wang D D, Zhao Y L 2023 *Adv. Mater.* **35** 2300700
- [16] Wu K, Miao X Y, Zhao H R, Liu S, Fei T, Zhang T 2023 *ACS Appl. Nano Mater.* **6** 9050
- [17] Zhang J, Bai H J, Ren Q, Luo H B, Ren X M, Tian Z F, Lu S F 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 28656
- [18] Zhang Y, Xiong J, Chen C, Li Q Z, Liu J J, Zhang Z C 2020 *J. Alloys Compd.* **818** 152854
- [19] Wu K, Miao X Y, Yu Y L, Ma Z Y, Hou Z N, Fei T, Zhang T 2023 *IEEE Sens. J.* **23** 1867
- [20] Huang C, Chen J H, Zhang Y G, Jiang C Y, Wang Y J, Qi J X, Yang H D, Gao K Z, Jiang M, Liu F H 2025 *Carbohydr. Polym.* **358** 123507
- [21] Wu J H, Cao D B, Lu Y, Yu X, Yang Y H, Zhao X, Xu Y, Liu X M, Lu G Y 2025 *J. Colloid Interface Sci.* **686** 547
- [22] Guan X, Hou Z N, Wu K, Zhao H R, Liu S, Fei T, Zhang T 2021 *Sens. Actuators, B* **339** 129879
- [23] Wu K, He Q X 2025 *Sens. Actuators, B* **425** 136992
- [24] Kim H, Yang S, Rao S R, Narayanan S, Kapustin E A, Furukawa H, Umans A S, Yaghi O M, Wang E N 2017 *Science* **356** 430
- [25] Wu K, Miao X Y, Ma Z Y, Hou Z N, Yu Y L, Guan X, Zhao H R, Liu S, Fei T, Zhang T 2022 *IEEE Electron Device Lett.* **43** 1969
- [26] Wang Z Y, Zhang A J, Zhu M Y, Lin C Z, Guo Z Y, Song Y N, Li S S, Feng J T, Li M T, Yan W 2025 *Sep. Purif. Technol.* **354** 129122
- [27] Yang C R, Wu H, Yun J, Jin J S, Meng H, Caro J, Mi J G 2023 *Adv. Mater.* **35** 2210235
- [28] Du Y, Shen Y R, Zeng X Y, Chen M J, Zeng X K, Huang X B, Xie Q J 2025 *Food Chem.* **489** 144943
- [29] Gowri S, Aarthi J, Selvaraju K, Kirubavathi K, Hussain S 2025 *Mater. Lett.* **394** 138622
- [30] Song Y P, Ma Z Y, Cui Y Y, Miao X Y, Yu Y L, Wu K, Zhao H R, Liu S, Fei T, Zhang T 2024 *IEEE Electron Device Lett.* **45** 685
- [31] Wu K, Guo L L, Wang W, Yang Z M, Liu H S 2024 *Sens. Actuators, B* **417** 136174
- [32] Cui Z P, Zhang L X, Xu H, Yin Y Y, Tang B, Bie L J 2022 *Appl. Surf. Sci.* **587** 152892
- [33] Wang H, Ma Z H, Jia Z, Xu P C, Xue Z G, Xu J Q 2025 *ACS Sensors* **10** 1249
- [34] Zhang Y, Zhang W X, Li Q Z, Chen C, Zhang Z C 2020 *Sens. Actuators, B* **324** 128733
- [35] Deng W H, Li Q H, Chen J, Wang C Z, Fu Z H, Ye X L, Wang G E, Xu G 2023 *Angew. Chem. Int. Ed.* **62** e2023059
- [36] Wu K, Jiao M Z, Yang M M, Qiao Y T, He Q X, Fei T, Yang Z M 2025 *Small Methods* **9** e00771

Proton conduction enhanced CMC-Na/MOF-801/PPY for highly sensitive and fast response humidity sensing*

WU Ke^{1)2)†} HE Qingxin¹⁾ LIU Haishun^{1)‡}

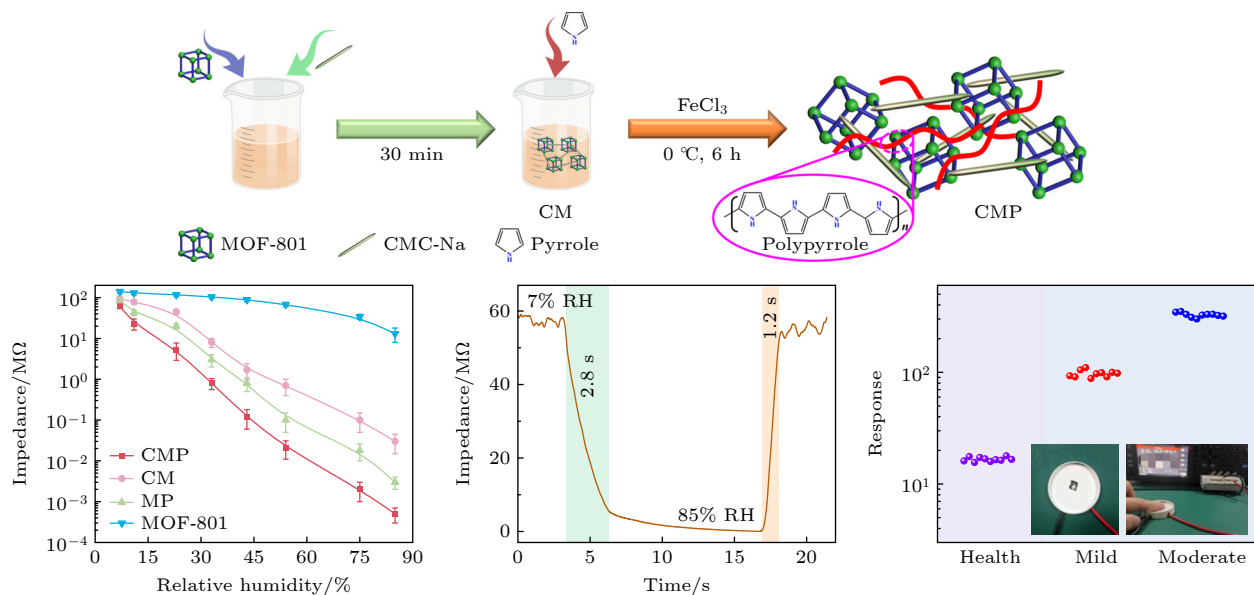
1) (School of Materials Science and Physics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

2) (School of Safety Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

(Received 20 October 2025; revised manuscript received 24 November 2025)

Abstract

High-performance humidity sensors have received widespread attention due to their numerous applications in fields, such as healthcare, archaeology, and electronic device manufacturing. Therefore there is an urgent need to develop humidity sensors with a wide sensing range, high response, narrow humidity hysteresis, fast response/recovery, and excellent stability. Humidity-sensitive materials are the core components of humidity sensors. To obtain high-performance humidity sensors, humidity-sensitive materials should have high hydrophilicity, conductivity, and stability. Metal organic frameworks (MOFs) are promising humidity-sensitive materials due to their special characteristics, but often limited by the poor conductivity and hydrophilicity. Herein, a proton conduction enhanced CMC-Na/MOF-801/PPY (CMP) humidity-sensitive material is prepared through *in-situ* polymerization, and the corresponding humidity sensor is fabricated through drop-casting. The structure, functional groups, specific surface area, and element distribution of the CMP material are investigated by powder X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), N₂ sorption isotherm, transmission electron microscopy (TEM), and energy-



* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 62501598), the Basic Research Program of Jiangsu Province, China (Grant No. BK20241637), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (Grant No. 2024QN11042).

† Corresponding author. E-mail: kewu@cumt.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: liuhaishun@cumt.edu.cn

dispersive X-ray spectroscopy (EDS). The abundant hydrophilic groups and continuous hydrogen bond network results in a strong dependence of the proton conductivity and impedance of the sensing material on humidity. The results show that the optimized CMP sensor is highly sensitive to humidity change, with response values of 516.7 at 43% RH and 1.24×10^5 at 85% RH. It also features a narrow hysteresis of 1.9% RH and short response and recovery times of 2.8 s and 1.2 s, respectively within a humidity range of 7% RH-85% RH. Compared with the MOFs-based humidity sensors reported previously, the CMP sensor exhibits unique technical characteristics. Furthermore, the humidity sensing mechanism of the CMP sensor is studied using a combination of material characterization, water adsorption kinetics, carrier concentration analysis, complex impedance spectroscopy (CIS) plot, and equivalent circuit (EC). As proof of concept, we evaluate the potential applications of the CMP sensor in noncontact sensing by monitoring the humidity on the finger surface. Moreover, a palmar hyperhidrosis diagnosis system based on the CMP sensor is assembled, enabling quick, intuitive, and accurate diagnosis of the severity of palmar hyperhidrosis. It is believed that this work provides a reasonable strategy for constructing high-performance humidity sensors.

Keywords: humidity sensor, metal organic framework, highly sensitive, fast response

DOI: [10.7498/aps.75.20251427](https://doi.org/10.7498/aps.75.20251427)

CSTR: [32037.14.aps.75.20251427](https://cstr.cn/32037.14.aps.75.20251427)



质子传导增强的CMC-Na/MOF-801/PPY用于高灵敏、快响应的湿度传感

吴可 何青芯 刘海顺

Proton conduction enhanced CMC-Na/MOF-801/PPY for highly sensitive and fast response humidity sensing

WU Ke HE Qingxin LIU Haishun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 75, 040803 (2026) DOI: 10.7498/aps.75.20251427

CSTR: 32037.14.aps.75.20251427

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.75.20251427>

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

快速响应恢复的PI-SiO₂/NiI₂比色湿度传感器

PI-SiO₂/NiI₂ colorimetric humidity sensor with fast response and recovery

物理学报. 2022, 71(2): 020701 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211376>

原位合成方法制备超灵敏和高特异性的微型氢气传感器

Preparation of ultra-sensitive and highly specific miniature hydrogen sensors by *in situ* synthesis methods

物理学报. 2024, 73(2): 020701 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231265>

基于MAPbI₃/Graphene/Si复合结构的高灵敏宽带太赫兹调制器

Highly sensitive broadband terahertz modulator based on MAPbI₃/Graphene/Si composite structure

物理学报. 2023, 72(15): 157201 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230527>

锌离子掺杂钴基金属有机材料[(CH₃)₂NH₂]_{1-x}Zn_x(HCOO)₃中的低温反常磁现象

Abnormal magnetic phenomenon at low temperature in Zn doped frameworks

物理学报. 2023, 72(3): 030201 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221761>

金属-介质-金属多层结构可调谐Fabry-Perot共振及高灵敏折射率传感

Metal-dielectric-metal multilayer structure with tunable Fabry-Perot resonance for highly sensitive refractive index sensing

物理学报. 2021, 70(14): 140702 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202058>

N掺杂对-Ga₂O₃薄膜日盲紫外探测器性能的影响

Effect of N-doping on performance of -Ga₂O₃ thin film solar-blind ultraviolet detector

物理学报. 2021, 70(17): 178503 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210434>