

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.04.001

PVAL/Sn掺杂多孔碳纳米复合纤维的构筑及湿度传感性能

周东子¹, 刘加林¹, 张雨萱¹, 曹峥¹, 杨海存¹, 王东¹, 吴盾¹, 成骏峰¹, 刘春林²

(1. 常州大学材料科学与工程学院, 材料科学与工程国家级实验教学示范中心, 江苏常州 213164; 2. 常州大学怀德学院, 江苏泰州 214500)

摘要:将聚丙烯腈(PAN)、聚偏二氟乙烯(PVDF)以及金属盐(FeCl_3 , $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)在强极性溶剂 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)中溶解并共混,经静电纺丝制备了PAN/PVDF复合纳米纤维。随后通过高温处理,使PAN纳米纤维碳化,同时PVDF发生分解产生气体,形成具有多孔洞结构和金属元素(Fe, Cu, Sn)掺杂的多孔碳纳米纤维(PCNFs),再结合具有丰富亲水性羟基基团的聚乙烯醇(PVAL)制备PVAL/PCNFs复合纤维。利用石英晶体微天平(QCM)对PVAL/PCNFs复合纤维涂层的湿度传感性能进行测定,并确定最适合的金属盐种类,同时研究该金属盐不同浓度的变化对QCM传感的精确性和稳定性影响。实验结果显示,与纯PAN纳米纤维相比较,通过PVDF的高温分解形成具有多孔缺陷的PCNFs,能显著提升湿度检测性能。此外,QCM传感性能测试发现,相较于纯PAN/PVDF,金属元素的引入能够提高纳米纤维涂层的频率响应,且锡元素的效果更明显,当基频为25 MHz时,频率响应最高可达约5 654 Hz。随着该金属盐浓度的增加,QCM频率响应(基频为15 MHz)从约2 000 Hz提升到约3 000 Hz,最大滞滞He从6.43%降到3.98%,在低湿度和高湿度下的响应/恢复时间分别为<4.82 s/<4.89 s和<3.4 s/<2.9 s。此外,基于PVAL/Sn@PCNFs复合纤维的QCM传感器还具有高选择性、较好的重复性和稳定性。相较于其他湿度传感器,PVAL/Sn@PCNFs基QCM传感器表现出极佳的拟合相关度,为制备低成本、高性能、环境友好的湿度传感器提供了解决方案。

关键词:聚丙烯腈;聚偏氟乙烯;多孔洞碳纳米纤维;金属掺杂;石英晶体微天平传感性能

中图分类号:TQ342+3 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2026)04-0001-10

Construction and humidity sensing performance of PVAL/Sn doped porous carbon nanocomposite fibers

ZHOU Dongzi¹, LIU Jialin¹, ZHANG Yuxuan¹, CAO Zheng¹, YANG Haicun¹, WANG Dong¹, WU Dun¹,

CHENG Junfeng¹, LIU Chunlin²

(1. National Experimental Demonstration Center for Materials Science and Engineering, School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 2. Huaide College, Changzhou University, Taizhou 214500, China)

Abstract : Polyacrylonitrile(PAN), polyvinylidene fluoride(PVDF) and metal salts(FeCl_3 , $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) were dissolved and blended in strong polar solvent *N,N*-dimethylformamide (DMF), followed by electrospinning to prepare PAN/PVDF composite nanofibers. Subsequently, through high-temperature treatment, PAN nanofibers were carbonized while PVDF was decomposed to release gases, resulting in porous carbon nanofibers (PCNFs) doped with metal elements (Fe, Cu, Sn). These material were then combined with polyvinyl alcohol (PVAL), which possesses abundant hydrophilic hydroxyl groups to fabricate PVAL/ PCNFs nanocomposite fibers. The humidity-sensing performance of PVAL/PCNFs composite fiber coating was evaluated using a quartz crystal microbalance (QCM). The optimal type of metal salt was identified, and the influence of its concentration on the accuracy and stability of QCM sensing was investigated. Results show that compared with pure PAN nanofibers, the porous defective PCNFs formed via PVDF decomposition during pyrolysis significantly enhance humidity detection. QCM sensing tests further reveal that the introduction of metal elements improves the frequency response of the nanofiber coating relative to pure PAN/PVDF, with tin (Sn) demonstrating the most pronounced effect, the frequency response can reach up to approximately 5 654 Hz, at a fundamental frequency of 25 MHz. As the concentration of Sn salt increases, the QCM frequency response (the fundamental frequency of 15

基金项目:国家自然科学基金项目(21704008),江苏省研究生科研与实践创新计划项目(SJCX24_1582)

通信作者:曹峥,博士研究生,教授,博士生导师,研究方向为高分子材料高性能化改性

收稿日期:2026-02-16

引用格式:周东子,刘加林,张雨萱,等.PVAL/Sn掺杂多孔碳纳米复合纤维的构筑及湿度传感性能[J].工程塑料应用,2026,54(4):1-10.

ZHOU Dongzi, LIU Jialin, ZHANG Yuxuan, et al. Construction and humidity sensing performance of PVAL/Sn doped porous carbon nanocomposite fibers[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(4): 1-10.

MHz) rises from approximately 2 000 Hz to approximately 3 000 Hz, while the maximum hysteresis (He) decreases from 6.43% to 3.98%. The response and recovery times are <4.82 s and <4.89 s at low humidity, and <3.4 s and <2.9 s at high humidity, respectively. Moreover, QCM sensor based on PVAL/Sn@PCNFs nanocomposite fibers exhibits high selectivity, good repeatability, and stability. Compared with other humidity sensors, PVAL/Sn@PCNFs-based QCM sensor demonstrates excellent fitting correlation, offering a promising solution for the fabrication of low-cost, high-performance, and environmentally friendly humidity sensors.

Keywords: polyacrylonitrile; polyvinylidene fluoride; porous carbonized nanofibers; metal doping; quartz crystal microbalance sensing performance

湿度传感在环境监测、工业过程控制、医疗诊断和日常生活等领域具有广泛的应用,随着纳米技术和材料科学的快速发展,开发高性能的湿度传感器成为当前研究的热点之一。石英晶体微天平(QCM)是一种对纳克质量变化敏感的检测技术,QCM的涂层薄膜在结构、组成和功能上容易设计,具有特异识别功能^[1],广泛应用于环境中各项参数监测。基于QCM的湿度传感器通过传感层吸附水分子引发的质量变化调控石英晶体共振频率,展现出线性响应良好^[2]、灵敏度高^[3]、检测限低等显著优势,其检测机理是传感器层吸收水分子后负载质量发生变化,从而改变石英晶体的共振频率,引起频移^[4-6]。湿度检测是QCM传感器一个常见的应用领域,其检测性能的核心取决于传感层纳米材料的结构与性能。

目前,已报道的QCM湿度传感材料包括氧化石墨烯^[7-8]、聚合物^[9-11]、半导体金属氧化物^[12]和电纺纳米纤维^[13-15]。2021年Tang等^[16]使用硝基改性纳米纤维素制成硝基化纳米纤维素晶体(NCNCs),并基于此开发了一种新型QCM湿度传感器。经过测试,传感器具有较高灵敏度(25.6 Hz/%RH)和快速响应/恢复时间(18/10 s)。这是由于含有丰富的极性羟基和硝基的NCNCs为水分子提供了更多的吸附位点。尽管以上研究拓宽了QCM湿度检测材料应用前景,但在材料制备方面仍存在原材料难以获取、价格昂贵以及复合材料制备条件复杂等问题。单一碳材料则因表面亲水性位点匮乏,导致湿敏响应灵敏度有限,难以满足高精度检测需求而限制了其实际应用推广。

静电纺丝技术凭借设备简单、成本低廉、制备高效的优势,可通过灵活调节纺丝参数及后续处理条件,精准调控纤维的形貌、结构与成分^[17],制备的纳米纤维膜因大比表面积和相互连通的多孔结构,能为水分子提供丰富吸附位点与快速扩散通道,成为提升传感性能的理想材料载体^[18]。为突破单一材

料的性能瓶颈,将不同功能特性的材料进行复合改性,已成为优化传感器性能的有效策略。聚丙烯腈(PAN)作为静电纺丝常用前驱体,具有高碳产率和优异力学性能^[19];聚偏二氟乙烯(PVDF)则具备出色的化学稳定性与力学性能,二者共混体系作为微孔碳制备的优质前驱体^[20],经高温碳化后可选择性去除低分解温度的PVDF,形成多孔结构碳纳米纤维,兼具高比表面积与良好力学稳定性。

本研究以PAN/PVDF共混聚合物为原料,采用静电纺丝和高温碳化制备了具有纳米孔结构的多孔碳纳米纤维(PCNFs)。将亲水性富含羟基的聚乙烯醇(PVAL)与PCNFs复合,通过旋涂法构建QCM湿度传感涂层,充分发挥PVAL强亲水性与PCNFs高比表面积、快速传质通道的协同效应。在此基础上,进一步通过在纳米纤维体系中引入金属盐进行改性,利用金属离子与水分子的强相互作用,进一步优化湿度传感性能,为开发高性能、低成本QCM湿度传感器提供了新的思路与方案。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PAN:分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

PVDF:分析纯,上海阿拉丁生化科技有限公司;

PVAL:脱乙酰度>95%,上海麦克林生化科技有限公司;

N,N-二甲基甲酰胺(DMF):纯度>99%,江苏先丰纳米材料有限公司;

氯化铁(FeCl_3):分析纯,国药集团试剂有限公司;

二水合氯化铜($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$):分析纯,国药集团试剂有限公司;

二水合氯化亚锡($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$):分析纯,国药集团试剂有限公司;

过氧化氢、浓硫酸、乙醇、硝酸镁、氯化锂、氯化镁、氯化钾:国药集团化学试剂有限公司;

氯化钠、硫酸钾:北京化学试剂厂。

1.2 主要仪器及设备

扫描电子显微镜(SEM):JSM-6360LA,日本电子株式会社;

全自动比表面及孔隙度分析(BET)仪:ASAP2460,美国麦克仪器公司;

透射电子显微镜(TEM):JEM-2100,日本电子株式会社;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:IS10,美国热电尼高力仪器公司;

X射线衍射(XRD)仪:D/MAX 2500 pc,日本理学株式会社;

X射线光电子能谱(XPS)仪:Thermo Scientific K-Alpha,美国赛默飞世尔科技公司;

激光共聚焦显微镜(LCSM):S4100,奥林巴斯株式会社;

QCM:QCM-A DBY-17,杭州龙勤新材料公司;

静电纺丝机:QZNT-E01,佛山轻子精密测控技术有限公司;

管式炉(TF):OTF-1200x-s,合肥科晶材料技术有限公司。

1.3 试样制备

金属盐掺杂PCNFs复合纤维的制备:将PAN和PVDF粉末溶解在10 mL DMF中,PAN与PVDF质量比为8:2,超声分散30 min后,搅拌10 h,形成均匀溶液。溶液中溶质的总质量分数为12%。在上述PAN和PVDF的比例基础之上分别加入1 mmol FeCl_3 、 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。将制备好的前体溶液约10 mL注射到注射器中,置于注射泵中进行静电纺丝,得到PAN/PVDF复合纳米纤维。静电纺丝条件设置为:流速0.04 mL/min,工作电压17~25 kV,纺丝距离20 cm,接收端为铝箔。之后将制备好的纤维薄膜撕下,于管式炉中预氧化(目标温度为240 °C,升温速率为2 °C/min)2 h,接着通入氮气,以3 °C/min升温至700 °C煅烧2 h,得到掺杂金属离子的PCNFs。

PVAL/金属盐掺杂PCNFs复合纤维旋涂传感QCM晶片的制备:首先进行QCM晶片清洗,将晶片置于食人鱼溶液[浓硫酸和过氧化氢(25%)的体积比为7:3]中,浸泡超声清洗5~10 min,除去石英晶片表面金电极上的残留物,随后用去离子水和乙醇反复冲洗3~5次,最后用高纯氮气吹干备用。接着,将烧

结后的黑色块体材料,即金属盐掺杂PCNFs,将其用小型研钵研磨至比较细腻的状态,而后与质量分数为5%的PVAL溶液通过超声混合。最后,使用移液枪吸取100 μL 溶液滴涂于晶片表面,通过台式匀胶机以两段旋涂速度将液体均匀旋涂在晶片上,放入60 °C恒温烘箱烘干约6 h后得到PVAL/金属盐掺杂的PCNFs薄膜的石英晶片。

湿度传感设置:不同的过饱和盐溶液为实验提供了不同的相对湿度环境。氯化锂(LiCl)、氯化镁(MgCl_2)、硝酸镁[$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$]、氯化钠(NaCl)、氯化钾(KCl)、硫酸钾(K_2SO_4)过饱和溶液分别在广口瓶中提供了约11% RH、33% RH、55% RH、75% RH、86% RH、98% RH的环境。传感测试在室温(约25 °C)下进行,将涂覆PVAL/金属盐掺杂PCNFs复合纤维湿敏传感材料的石英晶片放置于模块中,与石英晶体振荡器以及计算机连接。以11% RH环境为基本湿度环境,通过测量QCM石英晶片金电极表面的湿敏传感层在不同相对湿度环境下吸附水分子后质量载荷的变化所引起的共振频率漂移(Δf),来检测该湿度传感器的湿敏特性。共振频率等数据由QCM仪器检测并由电脑记录。

1.4 测试与表征

SEM分析:将静电纺丝制成的金属盐掺杂复合纳米纤维在加速电压10 kV的条件下观察样品形貌,测试依据GB/T 16594-2018标准。

TEM分析:在200 kV的加速电压下对金属盐掺杂PCNFs复合纤维的形貌进行观察。

BET分析:将样品置于吸附仪器中,液氮温度设置77.35 K,通过逐渐增加气体(通常是氮气)的压力,测量吸附等温线。在低压下,气体分子会吸附在样品表面上形成单分子层。根据BET方程中的参数,计算样品的比表面积。

FTIR分析:按照GB/T 6040-2019进行测试,在400~4 000 cm^{-1} 的范围内对纳米纤维进行表征。

XRD分析:将煅烧后纳米纤维粉末研磨至细,采用XRD仪对Sn@PCNFs进行物相结构分析。检测范围为5°~70°,检测速度为0.02°/s。

XPS分析:对Sn@PCNFs进行XPS测试,对其元素组成及价态进行分析。

LCSM分析:对257 $\mu\text{m} \times 257 \mu\text{m}$ 范围内的PVAL/Sn@PCNFs进行形貌观察和粗糙度测量,并与纯组分对比。其高度测量部件行程为10 mm,激

光波长为 790 nm,最大功率 5 mW。采用无接触的方法观测,测量试样的粗糙度及三维形态。

QCM 频率响应(单位:Hz,基频为 5、15、25 MHz):将制备好的负载 PVAL/Sn@PCNFs 复合纳米纤维湿敏层的石英晶片置于 QCM 中进行湿度测试,以 11% RH 为基准频率,待频率稳定后,快速更换到 33% RH,测试 200 s 后快速将传感器更换到 11% RH,其共振频率逐渐回到基线,200 s 后再次将传感器更换到 55% RH 中。重复以上步骤,分别测试在 11% RH、33% RH、55% RH、75% RH、86% RH、98% RH 下的频率响应,直到最后从 98% RH 回到 11% RH,共振频率也回到基准频率,测试结束,得到频率响应与时间的曲线。在测试传感器湿滞环节中,将传感器在 11% RH 中稳定后,从低湿环境逐步移动到高湿环境,每个环境下的测试时间均为 200 s,达到 98% RH 后再逐步回到 11% RH 中,每个环境下的测试时间同样为 200 s,最后回到 11% RH 后测试结束,得到频率响应与时间的曲线,并对测试结果进行分析。

2 结果与讨论

2.1 PAN/PVDF 复合纳米纤维表面形貌分析

图 1 为 PAN/PVDF 复合纳米纤维的 SEM 照片。对图 1a 和图 1d 相互比较可以看出,随着各金属离子的加入,其纺丝形成的纳米纤维直径相较于 PAN/PVDF 复合纳米纤维得到了显著下降,不同金属离子掺杂导致了纤维直径的差异,掺杂 Fe、Cu 的复合纳米纤维平均直径分别约为 200、130 nm,其中 Sn 掺杂使直径降至约 70 nm。且细小纤维的表面出现

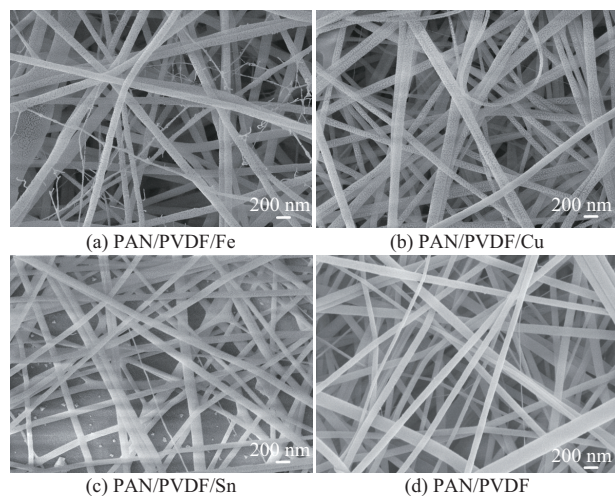


图 1 PAN/PVDF 复合纳米纤维的 SEM 照片

Fig. 1 SEM photos of PAN/PVDF composite nanofibers

了少许凸出颗粒以及显微裂纹,这可能是由于在纺丝溶剂 DMF 挥发过程中,部分 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Sn^{2+} 发生氧化还原并从纤维内部逃逸出来,在其表面产生团聚作用,而且在内部逃逸到表面过程中促使纤维表面扩张,从而产生了显微裂纹。这些突出颗粒和显微裂纹有利于增加纤维的比表面积,从而提供更多的吸附位点,对后续的 QCM 吸附频率可能会产生显著影响。

图 2 为高温处理后 PCNFs 的 TEM 照片。从图 2 中可以看出,掺杂金属离子的 PCNFs 与纯 PCNFs 相比,其内部结构中孔隙尺寸更小、孔洞结构的数量也更多,因此可推测出加有金属化合物的碳纳米纤维的比表面积得到了显著的增加。此外,加有 Fe、Cu、Sn 元素的 PCNFs 的表面有着突出的颗粒状物质,这可能是由于各金属离子在氧化还原过程之中,其物质从纤维内部逃逸到纤维表面并发生了团聚作用,得到了较为明显凸出微粒,这种形态结构有利于增加纳米纤维的比表面积,从而提升吸附性能。同时还可以从 TEM 图看出,加入 Sn 的碳纳米纤维相较于加入 Fe、Cu 的纳米纤维,其颗粒状物质更多,且更均匀地分布在表面周围,为纤维提供了更多的吸附位点,有利于水分子的吸附,为后续 QCM 传感性能测试奠定了基础,因此之后的结构谱图分析主要选用 Sn@PCNFs 进行探讨。

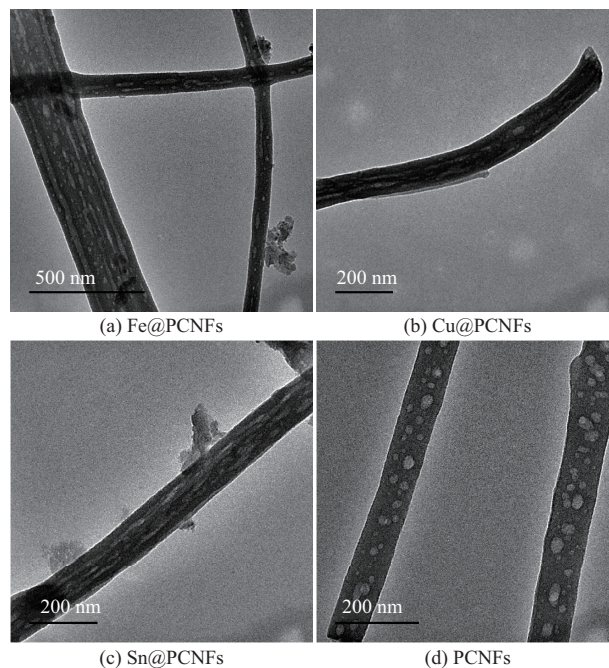


图 2 高温处理后 PCNFs 的 TEM 照片

Fig. 2 TEM photos of PCNFs after high-temperature treatment

2.2 比表面积及孔隙结构分析

表1为PCNFs与Sn@PCNFs的比表面积及孔隙参数,加入PVDF后的PCNFs的比表面积为 $14.6173\text{ m}^2/\text{g}$,而掺杂 Sn^{2+} 之后的Sn@PCNFs的比表面积为 $92.5981\text{ m}^2/\text{g}$,比表面积显著增加,为湿度的吸附提供了更多的活性位点,且添加金属离子后孔径降低,这与透射电镜的结论相统一。表2为Sn@PCNFs孔分布参数,从表2中可以看出介于 $0.35\sim 2\text{ nm}$ 的微孔体积占比最高,微孔孔面积的占比高达93.29%,较小的纤维间孔隙有利于提高比表面积,金属离子也能够均匀分布,为湿度传感水分子的吸附提供了更好的条件。

表1 PCNFs与Sn@PCNFs比表面积及孔隙参数

Tab. 1 Specific surface area and porosity parameters of PCNFs and Sn@PCNFs

Samples	Surface area/ $(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	Pore volume/ $(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	t-Plot/ $(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	Pore size/nm
PCNFs	14.617 3	0.020 221	0.004 910	31.313 5
Sn@PCNFs	92.598 1	0.054 475	0.032 907	10.071 1

Note: t-Plot represents micropore volume.

表2 Sn@PCNFs孔分布参数

Tab. 2 Pore distribution parameter of Sn@PCNFs

Pore distribution	Pore volume		Pore area	
	Value/ $(\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1})$	Percent/%	Value/ $(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	Percent/%
Micropore (0.35–2 nm)	0.033	62.30	83.183	93.29
Mesopore (2–50 nm)	0.012	23.15	5.678	6.37
Macropore (50–300 nm)	0.008	14.55	0.304	0.34

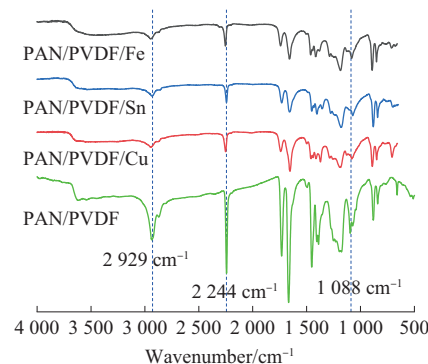
Note: Generally, 2 nm is considered the upper limit of micropores, while 50 nm is regarded as the upper limit of mesopores.

2.3 复合纳米纤维的红外分析

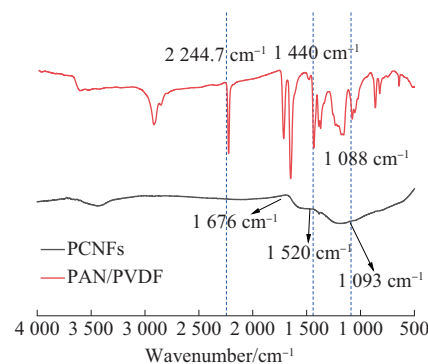
图3为PAN/PVDF及PCNFs复合纤维的FTIR谱图。从图3a可以看出,由静电纺丝纺出的纯组分的PAN/PVDF和掺杂各类金属的PAN/PVDF复合纳米纤维均在 2929 cm^{-1} 左右出现了吸收峰,这是不饱和C—H键的伸缩振动引起的。在 2244 cm^{-1} 和 1088 cm^{-1} 处的红外吸收峰是由 $\text{—C}\equiv\text{N}$ 和 —CF_2 伸缩振动所致,表示成功地制备了以PAN和PVDF为基础掺杂金属离子的纳米纤维。将含三种不同金属离子的纳米纤维和纯组分的纳米纤维对比,可得到上述的各个吸收峰都有一定程度降低,这可能是金属盐不仅本身不参与红外吸收,它还会稀释样品中吸收红外光的基团浓度,会改变碳纳米纤维中分子间的距离和相互作用方式,使分子的振动和转动受到

影响,进而导致红外吸收峰的强度发生变化。

将煅烧前后的静电纺丝纳米纤维进行红外对比,从图3b可以发现,煅烧之前的PAN/PVDF纳米纤维在 1440 cm^{-1} 出现了PVDF的 —CH_2 伸缩振动特征峰,在 1088 cm^{-1} 处出现PVDF的 —CF_2 伸缩振动特征峰,说明材料中形成了以PVDF为框架的纳米纤维。此外,还能观察到红外光谱在 2244.7 cm^{-1} 处有PAN中 $\text{—C}\equiv\text{N}$ 伸缩振动引起的典型特征吸收峰,说明了PAN/PVDF的红外光谱同时具备两种聚合物的特征吸收峰,表明成功制备了PAN/PVDF纳米纤维。从图中两个红外光谱曲线的比较可以看出,PAN/PVDF复合纳米纤维在煅烧之后,许多峰明显减弱,出现了很多含C基团,分别在 1676 、 1520 、 1093 cm^{-1} 处出现了 C=O 、 C=C 和 C—O—C 基团,可以归因于基团中 sp^2 杂化碳原子的骨架振动。



(a) FTIR spectra of PAN/PVDF/Fe, PAN/PVDF/Sn, PAN/PVDF/Cu and PAN/PVDF



(b) FTIR spectra of PAN/PVDF and PCNFs

图3 PAN/PVDF及PCNFs复合纤维的FTIR谱图

Fig. 3 FTIR spectra of PAN/PVDF and PCNFs composite fibers

2.4 Sn@PCNFs的XRD分析

为确定Sn@PCNFs复合纳米纤维的物质成分变化,通过XRD测试,得到的谱图如图4所示,将图4a与Sn和 SnO_2 的标准图谱进行对比,可以看到在 26.4° 、 33.7° 、 51.8° 处有着较为强烈而尖锐的峰形,分别对应着 SnO_2 的(110)、(101)、(211)晶面,在 54.8° 、

78°处有着微弱的峰,对应着Sn的(200)和(311)晶面,这是因为在静电纺丝后PCNFs中,金属化合物在预氧化过后大部分 Sn^{2+} 发生氧化反应生成了 SnO_2 。对图4a和图4b进行比较可知,XRD谱图中峰型并未发生显著变化,只是在30.5°、32°、65°和78°处的Sn的特征峰强度有所增强,其余代表 SnO_2 的特征峰强度有所减弱,这说明PAN/PVDF/Sn纳米纤维在煅烧完成之后部分 SnO_2 发生了还原,生成了Sn单质,与透射电镜图相结合可推测该部分物质是以颗粒状形态附着于纳米纤维表面上。

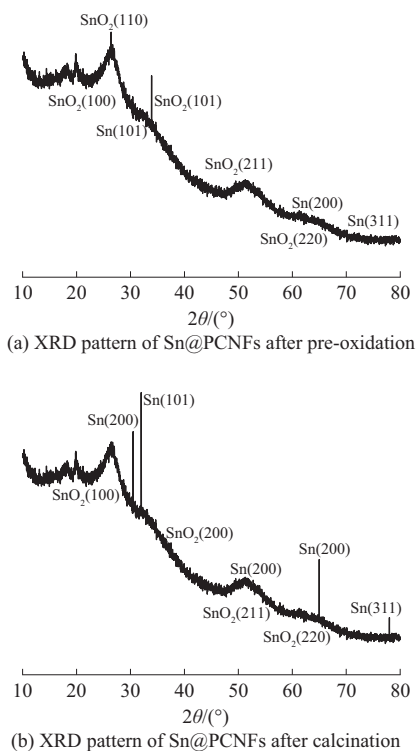


图4 Sn@PCNFs的XRD谱图

Fig. 4 XRD pattern of Sn@PCNFs

2.5 Sn@PCNFs的XPS分析

图5为Sn@PCNFs的XPS谱图。从图5中可以看出掺杂金属离子后的PCNFs的元素组成及状态。其中图5a中可以得到Sn元素成功掺杂到PCNFs之中,且还含有C、O、N元素。从图5b可以得到Sn 3d谱图中主要有两个强峰,分别存在于486.78、495.18 eV,结合能之差为8.4 eV,说明锡元素存在方式为Sn和 Sn^{4+} [21-22]。图5c中能看出三个强峰位置主要在289.88、285.88、284.78 eV,分别代表C—O、C—N、C—C,这主要是PAN在煅烧之后得到的[23],且其中未检测到C—F,说明煅烧过程中氟元素完全去除,对成碳后的孔洞结构有促进作用,比表面积增强,也是QCM性能更好的原因之一。图5d中含有三个

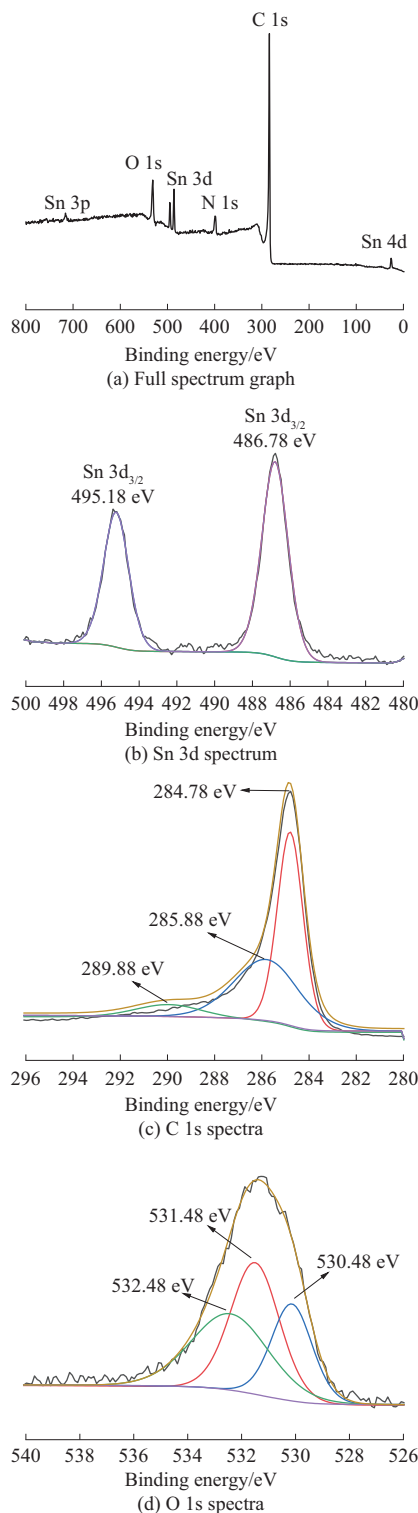


图5 Sn@PCNFs多孔碳纳米纤维的XPS谱图

Fig. 5 XPS spectra of Sn@PCNFs porous carbon nanofibers

强峰,其中530.48 eV的特征峰是由 SnO_2 中的晶格氧导致形成,而其余两个强峰可能是由PCNFs粉末表面吸附的氧或材料表面其他氧空位形成[24]。XPS与XRD谱图相互印证可得到纳米纤维中的 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 在煅烧过程中先生成了 SnO_2 ,而后继续被还

原为 Sn 单质,但还原反应并不完全,仍存在部分 SnO_2 。

2.6 掺杂和未掺杂金属的 PVAL/PCNFs 涂层的湿度传感影响

对纯组分以及掺杂金属离子后的 PCNFs 涂层进行 QCM 频率响应测试,结果如图 6 所示。湿度环境从 11% RH 的低湿度到 98% RH 的高湿度环境中, QCM 石英晶片在三种泛频下($n=1, 5 \text{ MHz}$; $n=3, 15 \text{ MHz}$; $n=5, 25 \text{ MHz}$)的共振频率变化都比较大。PVAL/PCNFs、PVAL/Fe@PCNFs、PVAL/Cu@PCNFs、PVAL/Sn@PCNFs 在 25 MHz 时的最大共振频率变化分别为 4 807、4 352、4 596、5 654 Hz。其中添加 Sn^{2+} 的效果最好,这是由于 Sn^{2+} 的加入在 PCNFs 发生团聚作用从而在其表面生成颗粒状物质的同时,让碳纳米纤维直径降低,从而提高比表面积、增加表面粗糙度。另外,金属离子还可以与 PVAL 旋涂液中羟基反应生成配位络合物,在以上两种因素的共同作用下导致掺杂 Sn^{2+} 后的 QCM 湿度传感频率变化显著提高^[25]。对比图 6b、图 6c、图 6d 可以看到,在 PCNFs 粉末加入含量相同情况下,掺杂 Sn^{2+} 的湿敏涂层在 25 MHz 共振频率下,其 QCM 湿度传感频率变化得更多,说明 PVAL/Sn@PCNFs 对水分子的吸附更加强烈。因此在后续相关性能测试中,选择掺杂 Sn^{2+} 的 PCNFs 进行研究。

2.7 不同浓度 Sn 对 PVAL/Sn@PCNFs 的湿度传感性能的影响

在以 PVAL/Sn@PCNFs 复合纳米纤维为基础的湿敏涂层上,探究 Sn 掺杂浓度对 QCM 湿度传感性能的影响,如图 7 所示。将 Sn@PCNFs 复合纳米纤维粉末分散于 PVAL 溶液中,分别得到 0.05、0.1、0.15、0.2 mg/mL 浓度的溶液。图 7a 表示在共振频率 15 MHz 下,晶片表面负载不同浓度 Sn^{2+} 的 PCNFs 对 QCM 频率响应有着明显影响。从图 7b 可以看出,随着 Sn 掺杂量的提高,其频率变化也得到了提高,但随着浓度进一步升高,其频率变化反而下降,当 Sn@PCNFs 浓度为 0.15 mg/mL 时,频率响应效果最佳。产生此现象的原因可能是 PVAL 本身含有亲水基团,金属离子 Sn^{2+} 与羟基($-\text{OH}$)发生协同作用,生成配位络合物,从而提高其吸附性能^[26]。此外,锡盐在碳纳米纤维表面发生团聚,以颗粒状物质分布在 PCNFs 周围,这种结构有利于吸附位点的增多、比表面积的增加,从而增加了对水分子的吸附。当

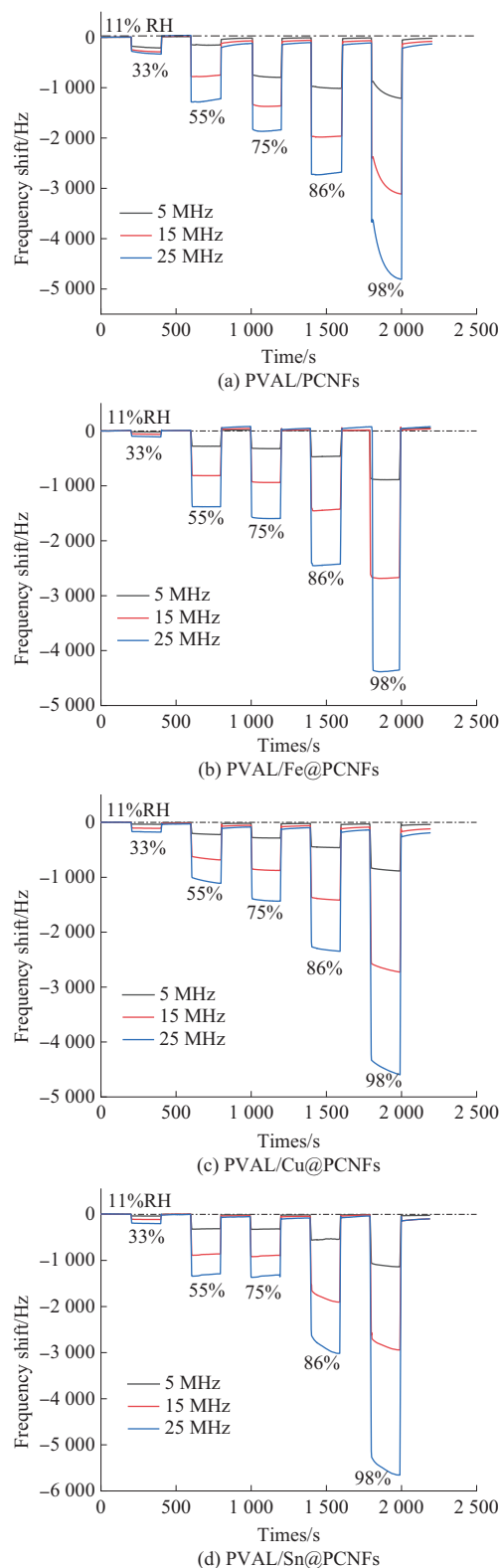
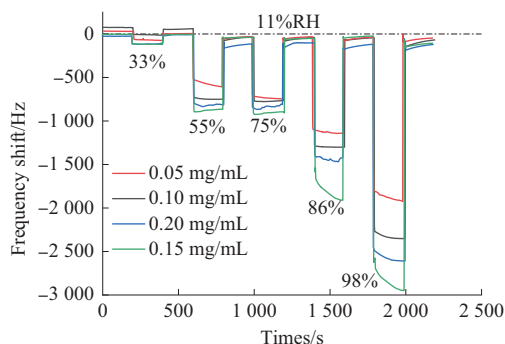


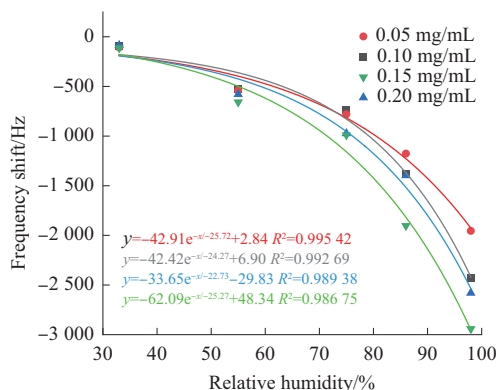
图6 QCM湿度传感的频率响应变化曲线

Fig. 6 Frequency response curves of QCM humidity sensor

Sn@PCNFs 的添加量继续增加, QCM 频率响应降低,原因可能是 QCM 晶片上 PCNFs 搭载量过高导致各个纤维交织,内部孔隙缺陷被填充,且部分 PVAL



(a) Frequency response summary charts from low humidity (11%RH) to high humidity (98%RH)



(b) Unimodal exponential fitting curves

图7 不同Sn掺杂浓度的PVAL/Sn@PCNFs湿度传感器从低湿度(11%RH)到高湿度(98%RH)的频率响应

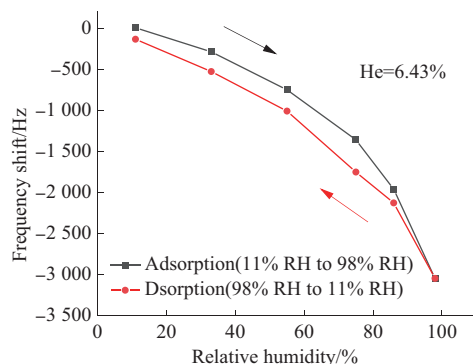
Fig. 7 Frequency response of PVAL/Sn@PCNFs humidity sensors with different Sn doping concentrations from low humidity (11% RH) to high humidity (98% RH)

薄膜表层被覆盖,水分子只能吸附于纤维表面,内部结构无法参与作用,比表面积降低,从而吸附效果下降^[27]。

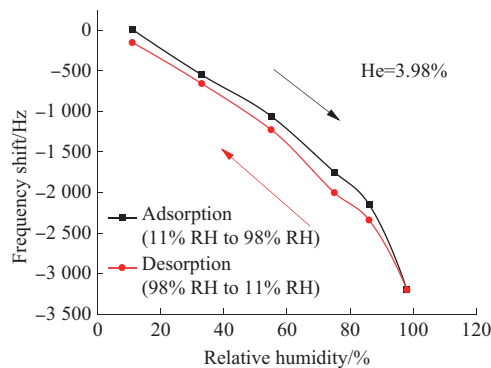
对4种不同浓度的PVAL/Sn@PCNFs湿度传感器进行单峰指数拟合,从图7b可以看出,各浓度拟合曲线的 R^2 都大于0.98,说明QCM频率响应与周围环境湿度关系密切,且在Sn@PCNFs最佳浓度为0.15 mg/mL时,拟合相关系数 R^2 达到了0.986 75。综合上述结果考虑,选择Sn@PCNFs浓度为0.15 mg/mL的PVAL/Sn@PCNFs进行后续QCM传感研究。

2.8 QCM湿度传感器湿滞特性分析

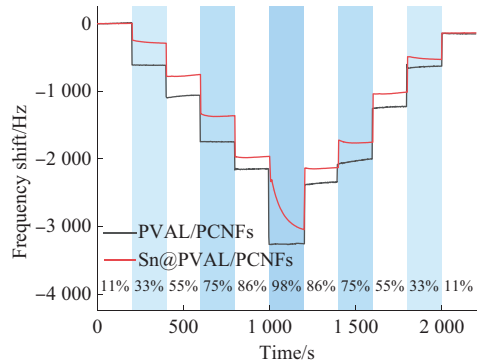
图8a、图8b分别表示纯组分PCNFs和掺杂Sn的PCNFs复合涂层在15 MHz泛频下从低湿度环境过渡到高湿度环境,然后再逐步回到低湿度环境下的湿度滞后特性曲线,图8c则表示上述相应涂层从低湿到高湿再到低湿的频率响应曲线。这是由于在吸湿过程中,水分子逐渐进入到PVAL高分子链内部之中,分子链被拉伸,间距增大,从而产生内应



(a) Humidity lag curve of PVAL/PCNFs composite nanofiber coating



(b) Humidity lag curve of PVAL/Sn@PCNFs composite nanofiber



(c) Adsorption and desorption curves of pure PVAL/PCNFs and PVAL/Sn@PCNFs coatings from 11% RH to 98% RH and then back to 11% RH

图8 复合纳米纤维涂层的湿度滞后曲线与吸脱附曲线

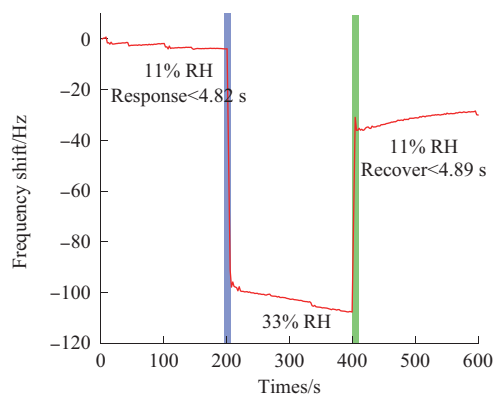
Fig. 8 Humidity lag curves and adsorption-desorption curves of composite nanofiber coat

力。而在脱湿过程中,水分子从PVAL链中脱附,但高分子链的松弛回复需要一定时间,从而导致解吸过程相对缓慢,与吸湿过程的速率不同,从而产生湿滞现象。可以看出,两种湿敏涂层的最大湿滞发生在75% RH左右,当金属离子 Sn^{2+} 引入到PCNFs湿敏层后,最大湿滞He从6.43% RH降到3.98% RH。证明Sn@PVAL/PCNFs复合纳米纤维能在湿敏层中起到良好的支撑作用,同时承受大部分PVAL溶胀过程中产生的应力,使该湿度传感器表

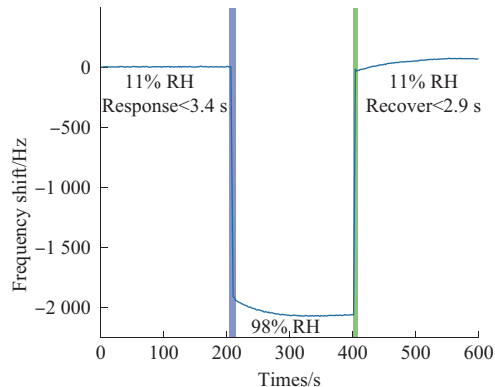
现出较好的湿滞特性。

2.9 PVAL/Sn@PCNFs 湿敏涂层动态响应回复特性

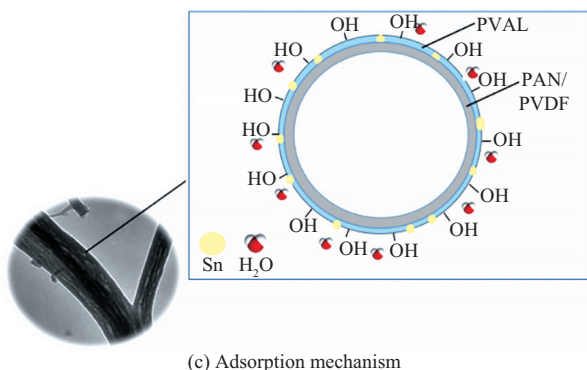
QCM湿度传感器的响应回复特性是指传感器在受到湿度变化刺激时,其频率响应随时间的变化情况,以及在湿度恢复到初始状态时,传感器恢复到初始频率的能力。图9为PVAL/Sn@PCNFs复合涂层在15 MHz泛频下的低湿度和高湿度环境下响应恢复性曲线。如图9a所示,在11%RH-33%RH-



(a) Low humidity environment
(11%RH-33%RH-11%RH)



(b) High humidity environment
(11%RH-98%RH-11%RH)



(c) Adsorption mechanism

图9 PVAL/Sn@PCNFs复合涂层的响应恢复时间
Fig. 9 Response recovery time of PVAL/Sn@PCNFs composite coating

11%RH过程中,其响应时间小于4.82 s,回复时间小于4.89 s,在11%RH-98%RH-11%RH过程中,响应时间小于3.4 s,回复时间小于2.9 s。造成这种差异的原因在于低相对湿度环境中水分子能够与PVAL中的亲水基团快速结合以至于响应时间十分短暂;而在高相对湿度环境中,水分子吸附过程更为复杂,除了要与亲水基团结合外,还要进一步吸附在PCNFs上,更为重要的是, Sn^{2+} 与水分子之间存在的配位相互作用为水分子提供了高活性的结合位点^[28],从而导致饱和吸附时间延长。图9c显示了PVAL/Sn@PCNFs复合纳米纤维与水分子作用的机理,即PVAL的羟基与 Sn^{2+} 能够与水分子发生结合作用。尽管如此,本实验所制备的PAN/PVDF/Sn复合涂层的QCM晶片依旧拥有比较短暂的响应回复时间,且湿度传感性能良好。

3 结论

(1)以PAN和PVDF为原料制备的PCNFs可有效增加孔隙数量,相较于纯PAN/PVDF,掺杂 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 后的纳米纤维涂层的QCM频率响应显著提升。

(2)随着 Sn^{2+} 浓度的提高,QCM频率变化也随之提高,但是到达一定浓度之后其频率响应性降低,当Sn@PCNFs浓度为0.15 mg/mL时,频率响应效果最佳。

(3)相较于其他湿度传感器,PVAL/Sn@PCNFs复合纤维的QCM传感器表现出极佳的拟合相关度,为制备低成本、高性能、环境友好的湿度传感器提供解决方案。

参考文献

- [1] DING X, LI J, TANG K, et al. A highly linear and sensitive QCM humidity sensor based on high-frequency quartz crystal transducer [J]. IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement, 2024, 73. DOI:10.1109/tim.2023.3347786.
- [2] CHEN W, DENG F F, XU M, et al. GO/ Cu_2O nanocomposite based QCM gas sensor for trimethylamine detection under low concentrations[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2018, 273: 498-504.
- [3] YAO Y, HUANG X H, CHEN Q, et al. High sensitivity and high stability QCM humidity sensors based on polydopamine coated cellulose nanocrystals/graphene oxide nanocomposite[J]. Nanomaterials, 2020, 10(11). DOI:10.3390/nano10112210.
- [4] TEMEL F. One novel calix[4] arene based QCM sensor for sensitive, selective and high performance-sensing of formaldehyde at room temperature[J]. Talanta, 2020, 211. DOI: 10.1016/j.

- talanta.2020.120725.
- [5] 何显运,徐勇军,原波. 功能性聚氨酯表面层层自组装透明质酸和胶原[J]. 工程塑料应用,2022,50(2):50–54.
HE Xianyun, XU Yongjun, YUAN Bo. Layer-by-layer assembly of hyaluronic acid and collagen on functional polyurethane surface[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(2):50–54.
- [6] 柳承德,张杨阳,程习彤,等. 杂萘联苯聚芳醚酮的表面化学改性及成骨活性[J]. 工程塑料应用,2022,50(5):1–7.
LIU Chengde, ZHANG Yangyang, CHENG Xitong, et al. Surface Chemical Modification of Poly(phthalazinone ether ketone) and Osteogenic Activity[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(5):1–7.
- [7] DING X, CHEN X D, CHEN X P, et al. A QCM humidity sensor based on fullerene/graphene oxide nanocomposites with high quality factor[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2018, 266: 534–542.
- [8] YUAN Z, TAI H L, BAO X H, et al. Enhanced humidity-sensing properties of novel graphene oxide/zinc oxide nanoparticles layered thin film QCM sensor[J]. Materials Letters, 2016, 174:28–31.
- [9] WANG L Y, XU J, WANG X H, et al. Facile preparation of N-rich functional polymer with porous framework as QCM sensing material for rapid humidity detection[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2019, 288:289–297.
- [10] WANG P T, SU J W, SU C F, et al. An ultrasensitive quartz crystal microbalance-micropillars based sensor for humidity detection[J]. Journal of Applied Physics, 2014, 115(22). DOI: 10.1063/1.4880316.
- [11] ZHENG X Y, FAN R R, LI C R, et al. A fast-response and highly linear humidity sensor based on quartz crystal microbalance[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2019, 283:659–665.
- [12] DEY A. Semiconductor metal oxide gas sensors: A review[J]. Materials Science and Engineering: B, 2018, 229:206–217.
- [13] RIANJANU A, FAUZI F, TRIYANA K, et al. Electrospun nanofibers for quartz crystal microbalance gas sensors: A review[J]. ACS Applied Nano Materials, 2021, 4(10):9 957–9 975.
- [14] YAGMURCUKARDES N, INCE YARDIMCI A, YAGMURCUKARDES M, et al. Electrospun polyacrylonitrile (PAN)/polypyrrole (PPy) nanofiber-coated quartz crystal microbalance for sensing volatile organic compounds[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2023, 34(27). DOI: 10.1007/s10854-023-11281-1.
- [15] RIANJANU A, JULIAN T, HIDAYAT S N, et al. Quartz crystal microbalance humidity sensors integrated with hydrophilic polyethyleneimine-grafted polyacrylonitrile nanofibers[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2020, 319. DOI: 10.1016/j.snb.2020.128286.
- [16] TANG L R, CHEN W X, CHEN B, et al. Sensitive and renewable quartz crystal microbalance humidity sensor based on nitrocellulose nanocrystals[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2021, 327. DOI: 10.1016/j.snb.2020.128944.
- [17] BHARDWAJ N, KUNDU S C. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique[J]. Biotechnology Advances, 2010, 28(3):325–347.
- [18] CAVALIERE S, SUBIANTO S, SAVYCH I, et al. Electrospinning: Designed architectures for energy conversion and storage devices[J]. Energy & Environmental Science, 2011, 4(12):4 761–4 785.
- [19] LIU Z W, AKBAS M M, GRIES T, et al. Investigation of the influence of fiber stretching on N₂-pretreated PAN-fibers and development of a shortened stabilization process meeting the requirements of the carbon fiber industry[J]. Journal of Polymer Science, 2025, 63(7):1 592–1 605.
- [20] GUI C, ZHANG Y K, JIN R, et al. Fabrication of hierarchically porous carbon nanofibers from immiscible PAN/PVDF polymer blends as electrode materials[J]. Fibers and Polymers, 2021, 22(4): 972–980.
- [21] WANG D, WAN K C, ZHANG M L, et al. Constructing hierarchical SnO₂ nanofiber/nanosheets for efficient formaldehyde detection[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2019, 283:714–723.
- [22] KANG Z J, ZHANG D Z, LI T T, et al. Polydopamine-modified SnO₂ nanofiber composite coated QCM gas sensor for high-performance formaldehyde sensing[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2021, 345. DOI: 10.1016/j.snb.2021.130299.
- [23] SUN Y J, YANG H Y, ZHAO Z T, et al. Fabrication of ZnO quantum dots@SnO₂ hollow nanospheres hybrid hierarchical structures for effectively detecting formaldehyde[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2020, 318. DOI: 10.1016/j.snb.2020.128222.
- [24] ZHANG P J, MU J L, XIE M Y, et al. Synergistic cationic co-doping and electrolyte engineering enables stable anionic redox in P2-Type layered cathodes for sodium-ion batteries[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 515. DOI: 10.1016/j.cej.2025.163389.
- [25] ZHANG W Y, LIU S W, SUN Q H, et al. Synthesis of covalent organic framework materials and their application in the field of sensing[J]. Nano Research, 2024, 17(1):162–195.
- [26] 吴银秋,傅涛,高洪鑫,等. PAM/CS/GO水凝胶的制备及其吸湿行为[J]. 功能高分子学报, 2021, 34(4):394–400.
WU Yinqiu, FU Tao, GAO Hongxin, et al. Preparation and moisture absorption behavior of PAM/CS/GO hydrogels[J]. Journal of Functional Polymers, 2021, 34(4):394–400.
- [27] 罗自力,黄蓓,曹峥,等. 基于PAM/CS/MoS₂复合水凝胶的QCM湿度传感器制备及应用[J]. 功能高分子学报, 2023, 36(1):86–94.
LUO Zili, HUANG Bei, CAO Zheng, et al. Preparation and application of QCM humidity sensor based on PAM/CS/MoS₂ composite hydrogel[J]. Journal of Functional Polymers, 2023, 36(1): 86–94.
- [28] VOJISLAVLJEVIĆ D Z, JANJIC G V, NINKOVIĆ D B, et al. The influence of water molecule coordination onto the water – aromatic interaction. Strong interactions of water coordinating to a metal ion[J]. Cryst Eng Comm, 2013, 15(11):2 099–2 105.