研究论文

基于质子化芳胺范德华异质结构的高性能湿度传感器

候芝敏[1,2], 徐　炜[2], 贺庆国[2], 程建功[2,*]

(1. 上海师范大学 化学与材料科学学院, 上海 200234; 2. 中国科学院微系统与信息技术研究所 传感技术国家重点实验室, 上海 200050)

摘要: 湿度监测在精密制造、半导体封装、锂电池存储及人体健康监测等领域具有不可或缺的重要意义。然而, 目前大多数室温工作的湿度传感器仍面临成本较高、测试范围狭窄、抗干扰能力不足或响应恢复缓慢等问题, 难以满足物联网与柔性电子应用日益增长的需求。针对这一挑战, 本研究通过在苝二酰亚胺(PDI)分子平台接枝二苯胺单元, 并采用盐酸进行质子化调控, 与单壁碳纳米管(SWCNT)通过π-π堆叠作用在界面处原位构建一维范德华异质结构, 进而制备出化学电阻型湿度传感器。该传感器在室温条件下于10%~90%相对湿度(RH)宽区间内展现出快速可逆的响应特性, 其理论外推检测限低至0.28%, 在90% RH条件下的响应时间仅为1.68 s, 恢复时间亦维持在数秒量级, 显著优于多数商用湿度传感器。同时, 器件对水分子表现出优异的选择性, 对氨气(NH_3)、二氧化碳(CO_2)、硫化氢(H_2S)、一氧化碳(CO)及多种挥发性有机物的响应极低, 抗干扰能力强。传感机理研究表明, 质子化二苯胺侧链可增强界面极性, 协同PDI骨架的羰基氧位点实现对水分子的高效捕获与电荷转移, 从而显著提升响应性能。本研究提出的材料设计与器件构筑策略, 为发展低功耗、可集成、高性能的湿度传感系统及其在物联网环境监测、智能包装、呼吸分析等领域的规模化应用提供了重要的理论与技术支撑。

关键词: 一维范德华异质结构; 单壁碳纳米管; 苝二酰亚胺; 二苯胺; 湿度传感

中图分类号: TP212　　**文献标志码:** A

DOI: 10.3724/jfmd.2603039　　CSTR: 32180.14.jfmd.2603039

High sensitivity humidity sensor based on protonated aromatic amine van der Waals heterostructure

HOU Zhimin[1,2], XU Wei[2], HE Qingguo[2], CHENG Jiangong[2,*]

(1. School of Chemistry and Materials Science, Shanghai Normal University, Shanghai 200234; 2. State Key Lab of Transducer Technology, Shanghai Institute of Microsystem and Information Technology, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China)

Abstract: Humidity monitoring is essential in numerous fields, including precision manufacturing, semiconductor packaging, lithium battery storage, and human health monitoring. However, most existing

收稿日期: 2026−03−18;　　**修订日期:** 2026−04−14

基金项目: 国家重点研发计划(No. 2023YFB3210201); 国家自然科学基金(No. 62431026)

作者简介: 候芝敏(2001—), 女, 硕士研究生, 研究方向为气体传感器(E-mail: lioogal@163.com)

通信作者: 程建功(1968—), 男, 研究员, 研究方向为敏感材料及其传感器应用(Email: jgcheng@mail.sim.ac.cn)

room-temperature humidity sensors still face challenges such as high cost, narrow detection range, limited anti-interference capability, or slow response and recovery times, hindering their suitability for emerging Internet of Things and flexible electronics applications. To address this, we grafted diphenylamine units onto the perylene diimide (PDI) molecular platform and applied protonation regulation using hydrochloric acid. Through π-π stacking interactions with single-walled carbon nanotubes (SWCNTs), a one-dimensional van der Waals heterostructure was formed in situ at the interface, enabling the fabrication of a chemiresistive humidity sensor. This device exhibits rapid, reversible response across a wide relative humidity (RH) range of 10%-90%, with a theoretical detection limit as low as 0.28%. At 90% RH, the response time is only 1.68 seconds, and the recovery time is on the order of seconds, significantly outperforming most commercial humidity sensors. Moreover, the sensor demonstrates excellent selectivity toward water molecules, showing negligible responses to ammonia (NH3), carbon dioxide (CO_2), hydrogen sulfide (H_2S), carbon monoxide (CO), and various volatile organic compounds, confirming strong anti-interference capability. Mechanistic studies reveal that the protonated diphenylamine side chains enhance interfacial polarity, which cooperates with the carbonyl oxygen sites of the PDI backbone to enable efficient water molecule capture and charge transfer, thereby substantially improving sensing performance. The material design and device fabrication strategy presented herein provide valuable theoretical and technical foundations for developing low-power, integrable, high-performance humidity sensing systems for large-scale applications in IoT environmental monitoring, intelligent packaging, and breath analysis.

Key words: one-dimensional van der Waals heterostructure; single-walled carbon nanotube; perylene diimide; diphenylamine; humidity sensing

0 引言

湿度作为衡量环境气体中水蒸气含量的关键指标，其波动直接影响众多工业及生活场景中的质量控制与状态评估。因此，湿度传感在精密制造、仓储物流、文物与药品保存、锂电池及半导体封装可靠性保障、人体呼吸与皮肤水分检测，以及物联网终端状态感知等一系列重要场景中具有不可或缺的应用价值[1-3]。随着柔性电子与分布式传感网络的发展，对湿度传感器的性能提出了更为全面的要求：器件需在室温、低功耗条件下，在宽湿度范围内实现快速响应，同时满足低滞后、低漂移、高稳定性及良好的可集成性等指标[4-5]。然而，水分子具有强偶极性和丰富的氢键作用，其在材料表面的吸附通常经历从单分子层到多层吸附的复杂过程，易引发吸附位点分布不均、动力学迟滞及环境敏感性增强等界面问题，导致在器件中协同实现高灵敏度、高稳定性与低滞后仍面临显著挑战[6-8]。

当前，湿度传感器主要基于电容、电阻、光学及声学等原理实现[9-12]。其中，化学电阻型器件因结构简洁、读取便捷且易于与微纳工艺及柔性基底集成而受到广泛关注[13]，但其性能的突破高度依赖于敏感材料的设计。传统金属氧化物湿敏材料通常需加热再生，功耗较高[14]；聚合物/水凝胶材料虽亲水性良好，但易受溶胀与老化影响，存在显著滞后现象与长期漂移问题[15]；二维材料的低维界面虽具备较高灵敏度，但其性能对缺陷、基底及杂质过度敏感，器件一致性与抗干扰能力尚需提升[16]。

实现高性能湿度传感的核心在于以可控方式构建稳定且可逆的湿敏活性位点，并使其与电学信号传导通路高效耦合。在化学电阻型湿度传感材料中，单壁碳纳米管（single-walled carbon nanotube, SWCNT）因其高比表面积、优异电导率及良好的溶液可加工性，已成为重要的导电骨架候选材料[17-18]。然而，其本征 sp^2 碳骨架呈疏水性，对水分子的吸附能力较弱，致使在低湿度环境下信号响应显著不足[19]。常见的表面功能化策略虽可引入湿敏基团，却面临双重挑战：共价改性会破坏碳管的共轭结构，引入缺陷，从而损害其电学性能与材料一致性；而非

共价修饰则因结合界面较弱, 易导致探针分子迁移, 引发器件信号漂移, 难以满足长期稳定性要求[20-21]。因此, 在保持 SWCNT 导电网络结构完整的前提下, 实现探针分子的紧密、有序且稳定固载, 已成为突破当前湿度传感技术瓶颈的关键科学问题。

近年来, 新兴的一维范德华(van der Waals, vdW)异质结构策略为破解上述难题提供了新思路。借助 π-π 堆叠等非共价相互作用, 将具有特定识别功能的有机小分子有序组装于单壁碳纳米管表面, 可在维持碳管基础导电网络的前提下, 形成稳定、致密且功能可调控的异质界面[22-24]。相较于传统理念, 一维范德华异质结构的界面本身可作为直接传感位点, 其特有的电荷转移与能级对齐效应能够将外界分子吸附事件高效转化为电学信号, 从而显著提升响应灵敏度与信噪比[24-26]。本课题组在先前研究中, 通过有机探针与 SWCNT 构筑一维范德华异质结构, 成功实现了对挥发性有机物 N-甲基苯乙胺以及二氧化硫(SO_2)、二氧化氮(NO_2)的超高灵敏度与高特异性检测[27-29], 为界面驱动型传感技术奠定了可验证的研究基础。

在有机敏感体系的设计中, 苝二酰亚胺(perylene diimide, PDI)凭借其优异的可修饰性及扩展的 π 共轭平面, 成为理想的界面构筑单元[30-31]。该分子具有多个可修饰位点, 便于进行多样化化学修饰, 从而接枝针对水分子的识别片段; 同时, 其大尺寸共轭骨架可与 SWCNT 产生强烈的 π-π 堆积作用, 形成稳定的一维范德华异质界面。该结构从根本上解决了非共价修饰中常见的界面松散及探针分子迁移问题, 为器件性能的重复性与长期稳定性奠定了坚实的结构基础。此外, PDI 体系在电荷传输与电化学传感领域已有的良好研究基础, 也为其在传感设计中的功能拓展提供了便利。

基于上述考量, 本研究针对水分子强氢键作用与多层吸附特性, 提出一种以一维范德华异质结构为基础的高性能湿度传感策略。该策略以 PDI/SWCNT 为界面平台, 通过接枝二苯胺单元并结合盐酸质子化进行调控, 具体设计如下: 首先, 利用 PDI 与单壁碳纳米管之间的强 π-π 堆叠作用, 构建稳定且紧密的异质界面[31]; 其次, 引入二苯胺单元作为电子给体与氢键作用位点, 在界面处形成对水分子更为敏感的极性微环境[32]; 最后, 通过盐酸调控位点的质子化状态及探针聚集形貌, 在维持碳管导电网络完整的前提下, 实现结构细化、比表面积提升, 并创造更多可重复的湿敏活性位点, 从而显著增强响应强度与稳定性[33]。

依据上述设计, 本研究成功合成了 2,9-二辛基-5,6,12,13-四 (4-(苯胺基) 苯氧基) 蒽并 [2,1,9-def:6,5,10-de] 二异喹啉-1,3,8,10(2H,9H)-四酮(PD), 经质子化改性后与单壁碳纳米管复合, 制备出一维范德华异质界面的 HCl/PD-SWCNT 气体传感薄膜。该器件在室温条件下对湿度表现出快速响应特性, 响应时间低至 1.68 s, 能够实现对宽范围湿度环境的高灵敏度检测。

综上所述, 本研究针对一维 vdW 异质界面开展相对湿度传感研究。具体而言, 一方面构建了 HCl/PD-SWCNT 一维 vdW 异质结构, 并系统表征其界面耦合特征; 另一方面制备了化学电阻型湿度传感器, 全面评估其响应幅度、响应/恢复速度、滞后性及长期稳定性; 同时, 结合动力学模拟揭示水分子在异质界面处的吸附构型与电荷转移机制。本研究旨在为一维 vdW 异质结构在湿度传感领域的界面设计与性能优化提供可推广的材料策略与理论机理支撑。

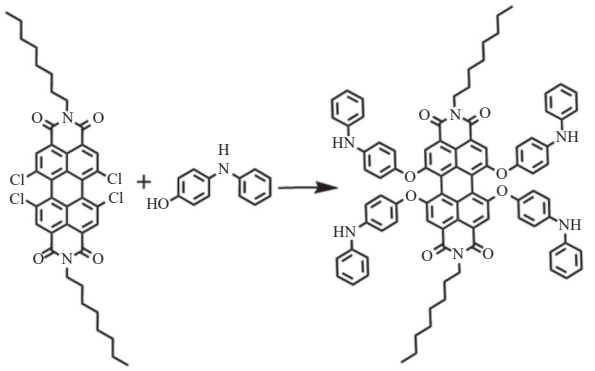
1 实验

1.1 PD 的合成

在 50 mL 圆底烧瓶中加入 10 mL N-甲基吡咯烷酮, 随后依次加入 155 mg(0.2 mmol)5,6,12,13-四氯-2,9-二辛基蒽并 [2,1,9-def:6,5,10-d'ef] 二异喹啉-1,3,8,10(2H,9H)-四酮、222 mg(1.2 mmol)4-(苯胺基)苯酚和 69.1 mg(0.5 mmol)K_2CO_3, 搅拌使上述原料完全溶解。将反应体系置于 110 ℃、Ar 气保护环境下搅拌 48 h。冷却至室温后, 将所得溶液滴加至 100 mL 甲醇和 10% 稀盐酸(1∶1)的混合物中, 生成黑色沉淀物。沉淀物经真空过滤并干燥。粗品采用 2∶1 二氯甲烷/石油醚混合溶剂经硅胶柱层析纯化, 得到墨紫色固体产物 PD, 共 45.1 mg, 产率为 14%。PD 的合成过程如图 1 所示。

1.2 HCl/PD 的合成

将干燥的 PD 浸没于 20 mL 10% 盐酸水溶液中, 室温下搅拌 1 h。所得固体经去离子水洗涤至



PD: ^{1}H NMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.58, 8.47, 8.44, 8.43, 8.27, 7.99, 7.90, 7.57, 7.51, 7.35, 7.28, 7.26, 7.24, 7.22, 7.21, 7.19, 7.17, 7.15, 7.12, 7.10, 7.08, 7.06, 7.03, 7.01, 7.00, 6.98, 6.96, 6.95, 6.93, 6.91, 6.90, 6.88, 6.86, 6.84, 6.82, 6.80, 6.78, 6.77, 6.76, 6.75, 6.62, 6.62, 4.18, 4.09, 3.66, 3.64, 3.02, 2.99, 2.90, 2.84, 2.70, 1.29, 0.88, 0.86, 0.08, −0.00.

图 1　PD 的合成过程

Fig. 1　Synthesis process of PD

洗涤液 pH 接近中性，随后在空气中自然干燥或低温烘干，所得样品记为 HCl/PD。

1.3　HCl/PD-SWCNTs 复合物的制备

称取 1.0 mg HCl/PD 于锥形瓶中，加入 10 mL DMF 溶解，制得 0.10 mg/mL HCl/PD 溶液。向该溶液中加入 0.20 mg 短单壁碳纳米管（SWCNTs），超声分散 5 min，得到 HCl/PD-SWCNTs 复合物前驱体溶液。

1.4　HCl/PD-SWCNTs 复合薄膜传感器的制备

采用标准 lift-off 工艺在 4 英寸硅片上制备 Sierpinski 分形电极，器件尺寸为 6400 μm × 3600 μm。向电极表面滴加 2.5 μL HCl/PD-SWCNTs 前驱体溶液，在真空环境中干燥溶剂，形成复合薄膜，获得化学电阻型湿度传感器。该器件由分形电极及其表面的敏感复合薄膜构成，底部设有两个引脚用于连接外部电路。

1.5　传感测试

采用 Keysight 34461A 数字万用表的两线电阻模式测试器件的湿度响应。将 HCl/PD-SWCNTs 复合薄膜传感器置于封闭真空气室内，通过引脚与万用表连接。在 25 ℃ 下，以 10 mL·s^{-1} 的流量通过玻璃注射器向测试腔注入不同相对湿度的气体。传感薄膜与气体接触后发生吸附作用，引起器件电阻变化，以电阻变化率表征气体浓度及湿度响应行为。

1.6　传感过程表征与计算模拟

基于 Materials Studio 8 软件，在 Xeon 8173M 56 核计算平台上对 PD 体系进行计算模拟，分析改性前后结构与电子性质的变化。采用原位拉曼光谱（Raman）和原位傅里叶变换红外（FTIR）光谱对 HCl/PD-SWCNTs 复合薄膜进行表征，揭示 PD 分子与 SWCNTs 之间范德华异质结构的形成，并探讨其湿度传感机理。

2　结果与讨论

基于上述敏感材料，成功制备了具有范德华异质结构的 HCl/PD-SWCNT 复合材料，并通过扫描电子显微镜（SEM）、傅里叶变换红外光谱（FTIR）及拉曼光谱（Raman）予以验证。

SEM 成像结果表明，单一的 PDI 组分在 100 nm 尺度下呈现显著的团簇形态，如图 2（a）所示。经 SWCNTs 的范德华作用有效修饰后，如图 2（b）所示，有机相 PDI-SWCNT 在 100 nm 尺度下由聚集体转变为与碳纳米管有效复合的状态，整体呈现出有

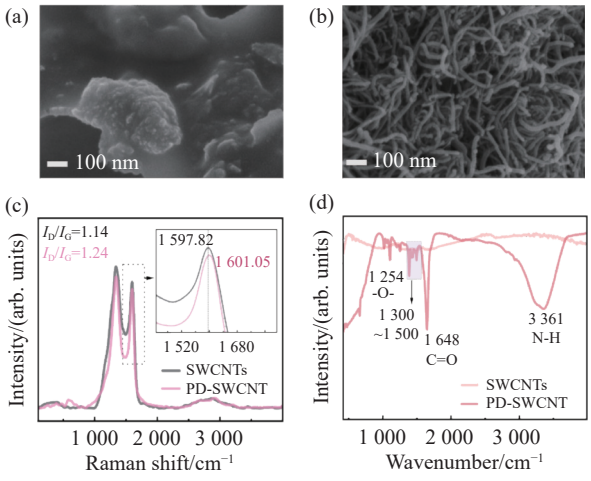


图 2　PD 与 PD-SWCNT 的形貌及光谱表征。（a）PD 团聚状态的 SEM 图像；（b）PD-SWCNT 分散状态的 SEM 图像；（c）SWCNTs 和 PD-SWCNT 的拉曼光谱；（d）SWCNTs 和 PD-SWCNT 的 FTIR 谱图

Fig. 2　Morphological and spectral characterization of PD and PD-SWCNT. (a) SEM image of PD agglomerates; (b) SEM image of dispersed PD-SWCNT; (c) Raman spectra of SWCNTs and PD-SWCNT; (d) FTIR spectra of SWCNTs and PD-SWCNT

序的线状三维网络结构。SWCNTs 相互搭接形成导电网络, 而 PDI 作为电子传输层均匀包裹于其表面, 构成理想的三维电荷传输通道, 在微观尺度上形成巨大的给体-受体界面面积, 有利于气体传感及载流子信号传输。

如图 2(c)所示, 通过拉曼光谱分析可获得敏感材料的缺陷特征。在 1350 cm^{-1} 和 1590 cm^{-1} 附近观察到两个特征峰, 分别对应碳材料的 D 带和 G 带。G 带源于碳网络中 sp^2 杂化碳原子的伸缩振动[34], 而 D 带则与碳原子的晶格缺陷相关[35]。通过对拉曼数据进行高斯拟合与光谱去卷积, 在 1180 cm^{-1} 和 1480 cm^{-1} 附近发现两个弱肩峰, 分别归因于碳链伸缩振动和 C—H 弯曲振动。I_D/I_G 比值常用于评估碳材料的无序度与石墨化程度, 其中 I_D 和 I_G 分别代表 D 带和 G 带的拉曼强度[36]。较高的 I_D/I_G 比值通常表明材料中缺陷密度较高; PD-SWCNT 样品的 I_D/I_G 值最大, 说明其具有最高的缺陷密度。拉曼光谱中 I_D/I_G 比值的逐渐增大, 直接表明材料无序程度的增加。结合图 2(c)中 SWCNT 与 PD-SWCNT 体系的拉曼信号可知: PD 作为强电子受体, 通过 π-π 堆积吸附于碳管表面, 引发电子转移, 扰动局部电子云, 略微增强拉曼信号的无序化程度; 经盐酸质子化处理后, 该现象进一步增强。此外, 薄膜拉曼光谱中 G 峰向高波数方向移动, 亦证实 PD 与 SWCNTs 之间存在较强的非共价相互作用, 表明形成了一维稳定的范德华异质结构。

范德华复合界面的形成亦可通过 FTIR 光谱验证。与单壁碳纳米管相比, PD-SWCNT 中芳环 C—H 伸缩振动强度显著增强。如图 2(d)所示, 位于 1648 cm^{-1} 和 3361 cm^{-1} 处的谱带分别归因于 C═O 和 N—H 基团的伸缩振动; 1300~1500 cm^{-1} 范围内的宽谱带主要源于 PD 芳香骨架的振动[37], 这从本质上说明 PD 通过 π-π 堆叠吸附于碳管表面。此外, 1254 cm^{-1} 处出现的 C—O—C 单键新吸收峰[38], 亦为 PD 的成功合成提供了有力证据。

基于 PD-SWCNT 复合材料, 成功制备了质子化薄膜基气体传感器, 并通过系列传感测试获得了高灵敏度的传感性能。

如图 3(a)所示, 首先对未经盐酸修饰的 PD-SWCNT 薄膜传感器进行了重复性测试。在 25 ℃ 的空气环境中连续进行 6 次 90% RH 检测, 其响应值约为 5%～8%, 平均响应与恢复周期时间约为 34.16 s。随后, 在相同环境与实验条件下测试 HCl/PD-SWCNT 薄膜传感器以评估其性能及传感器间差异, 如图 3(b)所示。结果表明, 该传感器对 90% RH 的响应值普遍高于 93.87%, 且变化趋势一致, 灵敏度波动较小(±7%), 表明 HCl/PD-SWCNT 传感器具有良好的重复性与灵敏度。

为进一步比较 HCl/PD-SWCNT 传感器在不同湿度条件下的动态性能, 在相同环境条件下对同一传感器进行了 10% RH～90% RH 范围内的测试。通过监测传感器电阻随时间的变化(图 3(c)), 可清晰划分为两个阶段: 湿度暴露阶段(电阻显著上升)与恢复阶段(恢复至基线)。随着相对湿度的增加, 电阻显著升高, 表明 HCl/PD-SWCNT 材料对水分子具有高敏感性, 能够增强载流子迁移率并改变其电导行为。传感器在湿度暴露与恢复阶段的响应曲线近乎对称, 表明其吸附-脱附过程具有良好可逆性。参照文献 [39], 响应时间定义为测量变量发生瞬时变化时达到最终值 63% 所需的时间。在 90% 相对湿度下, 传感器的响应时间快至 1.68 s, 较商用传感器提升约一倍[40]; 即使在 10% RH 下, 响应时间与恢复时间总和亦不超过 14 s, 显著优于市售常见湿度传感器。同时, 传感器的噪声水平为 0.1%, 按 3 倍信噪比(S/N, 其中 S 为信号强度, N 为噪声强度)计算, HCl/PD-SWCNT 对湿度的检测限为 0.28%。该传感器覆盖 0.28%～100% 的极宽湿度范围, 兼具低成本与便携特性, 有效弥补了现有高精度设备价格昂贵且适用区间狭窄的不足, 为大规模推广应用提供了创新解决方案。

选择性是湿度传感器最重要的特性之一。在统一测试条件下, 对 HCl/PD-SWCNT 传感器针对空气中常见气体及有毒气体的响应特性进行了表征, 以评估其选择性。图 3(d)显示了该传感器在室温下对 200 ppm 浓度的 NH_3、H_2S、N_2O、CO_2、CO、SO_2、N_2 和 NO_2 的响应。结果表明, 传感器对水蒸气的响应显著高于其他气体, 展现出优异的选择性。在其他挥发性有机物(VOCs)中, 传感器对 SO_2 的响应最高, 约为 5.87%; 对 N_2、NO_2 和 NH_3 的响应约为4.7%; 对 H_2S 的响应约为 2.9%; 值得注意的是, 该传感器对 CO_2 和 CO 的响应极微弱, 几乎可忽略不计。这种高选择性源于其敏感材料

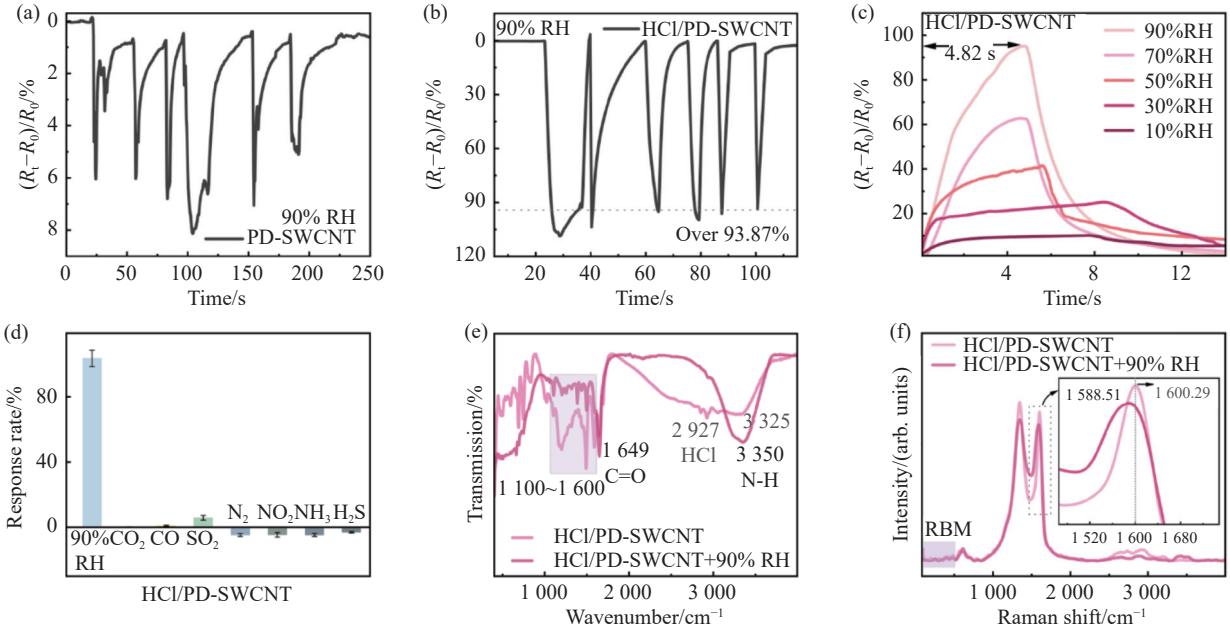


图 3　HCl/PD-SWCNT 传感器的湿度传感性能与机理表征。(a)PD-SWCNT 在 90% RH 下的电阻变化率重复性测试;(b)HCl/PD-SWCNT 在 90% RH 下的电阻变化率重复性测试;(c)HCl/PD-SWCNT 在梯度相对湿度下的电阻变化率;(d)HCl/PD-SWCNT 的选择性测试电阻变化率;(e)HCl/PD-SWCNT 在 90% RH 传感前后的 FTIR 谱图;(f)HCl/PD-SWCNT 在 90% RH 传感前后的拉曼光谱

Fig. 3 Characterization of the humidity sensing performance and mechanism of HCl/PD-SWCNT sensors. (a) Resistance change rate of PD-SWCNT at 90% RH during repeatability testing; (b) resistance change rate of HCl/PD-SWCNT at 90% RH during repeatability testing; (c) resistance change rate of HCl/PD-SWCNT under gradient relative humidity; (d) resistance change rate during HCl/PD-SWCNT selectivity testing at 90% RH; (e) FTIR spectra of HCl/PD-SWCNT before and after exposure to 90% RH; (f) Raman spectra of HCl/PD-SWCNT sensor before and after exposure to 90% RH

HCl/PD 所构建的独特活性位点：水分子因具有强偶极矩、小分子尺寸及特定空间取向，可精准嵌入该协同位点。相比之下，NH_3 等干扰分子虽具备氢键结构，但其分子取向及氢键给受体作用模式与该协同位点的构型不完全匹配；而 CO_2 等非极性线性分子与极性敏感界面的相互作用极弱，难以有效吸附。综上，HCl/PD-SWCNT 传感器具备突出的特异性识别能力。

为进一步探究其特异性识别能力的内在机制，分别采用拉曼(Raman)光谱和傅里叶变换红外(FTIR)光谱对 HCl/PD-SWCNT 的湿度传感机理进行深入分析。

复合材料的湿度感应机制主要涉及三个协同过程：水吸附、质子传导和电荷转移。在潮湿环境中，水分子首先吸附于 HCl/PD-SWCNT 复合材料表面，该过程可通过图 3(e)的 FTIR 谱图观察。高湿度条件下，HCl/PD-SWCNT 的振动模式发生约 2~25 cm^{-1} 的位移。其中，N—H 伸缩振动峰蓝移至 3355 cm^{-1}，直接表明水分子优先与 PD 中的—NH—基团配位，并在 1640 cm^{-1} 附近形成新的 N—O—H 键。1648 cm^{-1} 处的 C═O 特征峰亦发生明显偏移，进一步证实水分子与复合材料的相互作用。同时，C═O 伸缩振动峰的透射强度增强，表明邻近吸附位点的羰基受配位影响，其振动被削弱[41]。位于 2927 cm^{-1} 处的游离盐酸信号因与水分子的弱相互作用而被掩盖[42]。此外，1496 cm^{-1} 处的 C—N 伸缩振动峰位基本不变，仅强度有所变化[43]；而 1254 cm^{-1} 处的 C—O—C 键及苯环相关振动峰则发生显著改变。上述结果表明，水分子的化学吸附未破坏 PDI 共轭骨架的整体结构，主要影响敏感位点——二苯胺单元及其与 HCl 的相互作用。

图 3(f)所示拉曼光谱的显著变化进一步证实了水分子的有效吸附。与水蒸气作用后，HCl/PD-SWCNT 的径向呼吸模(RBM)峰强度明显降低[27]。同时，G 峰位置由 1600.29 cm^{-1} 红移至 1588.51 cm^{-1}，表明水分子与 HCl/PD-SWCNT 之间发生结合。该

红移可归因于水分子吸附后向 PD-SWCNT 转移电子, 引起电子云密度重新分布、键级降低, 从而导致化学键更易被拉伸或弯曲, 振动频率下降[28]。综上, FTIR 与拉曼光谱中观测到的范德华界面上极性基团振动抑制现象, 有力支持了 HCl/PD-SWCNT 界面作为协同主-客体湿敏活性中心的结论。

基于 Materials Studio 软件的动力学模拟结果同样证实, 质子化可有效提升异质结构的湿度捕获能力。PD 及经盐酸质子化的 HCl/PD 分子体系均可自发与碳纳米管复合, 形成稳定的 PD-SWCNT 及 HCl/PD-SWCNT 异质结构界面。如图 4(a)~(b)所示, 经 5 ps 分子动力学模拟后, 质子化 HCl/PD 中的二苯胺阳离子/氯离子侧链与 PDI 主链共同构成协同吸附活性区域, 其中 PDI 的羰基氧原子为主要氢键吸附位点, 与水分子结合形成稳定氢键。吸附后, 体系总能量由初始的 2391.883 kcal/mol 降至 2381.371 kcal/mol。而在图 4(c)~(d)中, 水分子与 PD-SWCNT 位点的距离由 1.007 nm 增至 3.388 nm, 未观察到明显吸附作用, 体系总能量亦由 2494.054 kcal/mol 增至 2494.420 kcal/mol。

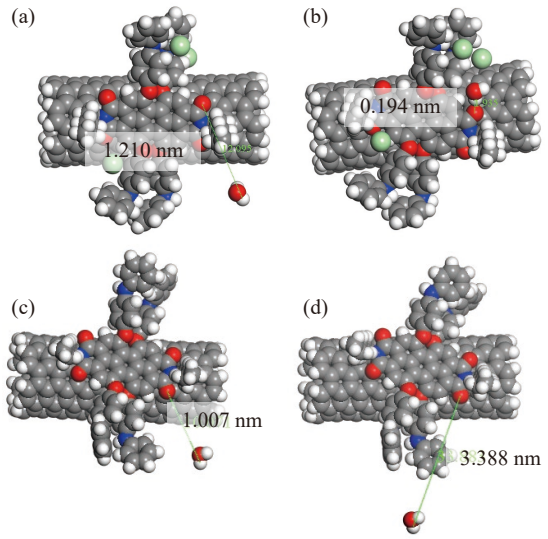


图 4　HCl/PD-SWCNT 在 5 ps 动力学过程中 (a)0 ps 和 (b)5 ps 时刻的空间结构; PD-SWCNT 在 (c)0 ps 和 (d)5 ps 时刻的空间结构

Fig. 4 Spatial structures of HCl/PD-SWCNT at (a) 0 ps and (b) 5 ps, and of PD-SWCNT at (c) 0 ps and (d) 5 ps, during the 5 ps kinetics process

此外, 图 5 的几何中心距离演化曲线显示: 在质子化异质结构中, 水分子的氧原子与氢原子受质子化敏感结构吸引, 氧原子与烷基链等正电位点发生较弱的吸附作用, 0~2 ps 区间内水分子率先迁移至烷基链区域; 随后在 2.5~3.5 ps 区间, 水分子的氢原子与 PDI 羰基氧原子的 O—H 距离在约 1 ps 内迅速缩短, 最终形成氢键并稳定在 0.194 nm。相比之下, 未经质子化的 PD-SWCNT 异质结构对水分子的吸附作用甚微, 在整个 5 ps 动力学过程中, 水分子与羰基位点的距离从 0.1 nm 持续增至 0.3 nm 以上。

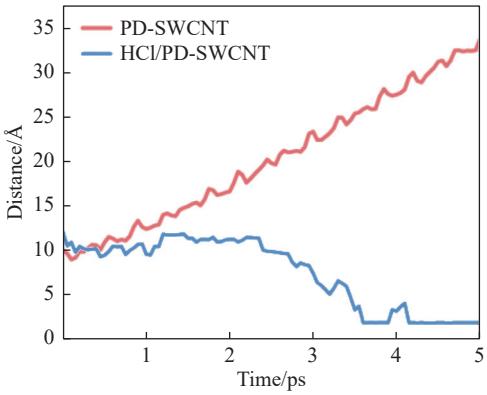


图 5　PD-SWCNT(红色曲线)与 HCl/PD-SWCNT(蓝色曲线)位点和水分子间距离的演化曲线

Fig. 5 Evolutionary distance curves between sites and water molecules for PD-SWCNT (red curve) and HCl/PD-SWCNT (blue curve)

结合测试表征与计算仿真结果, 可梳理出如下传感机制: 首先, 二苯胺侧链的质子化增强了敏感结构的整体极性, 提升了 PDI 羰基氧原子的活性, 从而有效增强对水分子的吸附能力; 同时, 质子化侧链作为阳离子位点可束缚游离氯离子。尽管该作用在空间上阻碍了阳离子位点对水分子的直接捕获, 但一方面可通过协同效应辅助水分子高效锚定, 另一方面由于 PDI 芳环平面与碳纳米管之间的耦合作用增强, 羰基氧原子与水分子形成的氢键更有利于将吸附事件转化为异质结构的载流子浓度变化, 进而有效调控复合薄膜的电阻信号, 实现对湿度变化的高灵敏响应。

3　结论

本研究通过合成 PD 并经盐酸处理制得 HCl/PD, 再将其与单壁碳纳米管复合, 滴涂于 Sierpinski 分形电极表面, 成功制备出化学电阻型湿度传感薄膜。SEM、FTIR 及拉曼光谱表征结果显示, 复合材料中形成了基于 π–π 堆叠的一维范德华异质界面,

且存在显著的电荷转移效应。该传感器在室温下可对 10%~90% 相对湿度范围实现快速检测，理论检测极限低至 0.28%；在 90% RH 条件下，响应值超过 93.9%，响应时间最快仅 1.68 s；循环测试中响应波动小于±7%，且对多种干扰气体展现出优异的选择性。机理研究表明，水分子的吸附能协同促进质子传导与电荷转移，从而显著提升湿度响应性能。本工作为开发高性能、低功耗、可集成的湿度传感器及物联网监测系统提供了切实有效的策略。

参考文献：

[1] Ku C A, Chung C K. Advances in humidity nanosensors and their application: review[J]. Sensors, 2023, 23(4): 2328.

[2] Arman Kuzubasoglu B. Recent studies on the humidity sensor: a mini review[J]. ACS Applied Electronic Materials, 2022, 4(10): 4797-4807.

[3] Duan Zaihua, Jiang Yadong, Tai Huiling. Recent advances in humidity sensors for human body related humidity detection[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2021, 9(42): 14963-14980.

[4] Xiao Cong, Liu Xin, Zhao Yuefang, et al. Flexible humidity sensors for diverse applications[J]. Microsystems & Nanoengineering, 2025, 11: 221.

[5] Wang Jingyu, Zeng Wen. Research progress on humidity-sensing properties of Cu-based humidity sensors: a review[J]. Journal of Sensors, 2022, 2022: 7749890.

[6] Alam T M, Liao Z, Nyman M, et al. Insight into hydrogen bonding of uranyl hydroxide layers and capsules by use of ^{1}H magic-angle spinning NMR spectroscopy[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2016, 120(19): 10675-10685.

[7] Dong Xiaoyuan, Li Dapeng, Chen Aobei, et al. Humidity sensing in extreme environments: mechanisms, materials, challenges, and future directions[J]. Chemosensors, 2026, 14(1): 20.

[8] Sajid M, Khattak Z J, Rahman K, et al. Progress and future of relative humidity sensors: a review from materials perspective[J]. Bulletin of Materials Science, 2022, 45(4): 238.

[9] Le M T, Pham C D, Nguyen T P T, et al. Wireless powered moisture sensors for smart agriculture and pollution prevention: opportunities, challenges, and future outlook[J]. Current Pollution Reports, 2023, 9(4): 646-659.

[10] Haque M F, Park S, Yang D. Gas sensors in harsh environments: challenges and advances in high temperature, high humidity, radiative and corrosive conditions[J]. Journal of Science: Advanced Materials and Devices, 2025, 10(4): 101049.

[11] Rao X, Zhao L, Xu L, et al. Review of optical humidity sensors[J]. Sensors, 2021, 21(23): 8049.

[12] Du Z, Chen Q, Xia J, et al. Halloysite nanotubes/$Ti_3C_2T_x$ MXene composites-based acoustic sensor for high-performance humidity detection[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2026, 37: 70.

[13] Wei T C, Ozbakir Y, Min H J, et al. Mitigating humidity interference in chemiresistive hydrogen sensors through hydrophobic surface functionalization[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2025, 444: 138335.

[14] Yu Shouwen, Jia Xiaohua, Zhang Junxuan, et al. Recent advances in different materials for moisture resistance of metal oxide-based gas sensors: a review[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 505: 159639.

[15] Sun Minna, Chen Wenyu, Wang Li, et al. Highly conductive ionohydrogels for humidity sensing[J]. Polymers, 2025, 17(3): 327.

[16] Yan Hailong, Wu Fei, Xue Yifei, et al. Water adsorption and transport on oxidized two-dimensional carbon materials[J]. Chemistry-A European Journal, 2019, 25(16): 3969-3978.

[17] Kirby T, Ali Akbar M, Tavakkoli Gilavan M, et al. Carbon nanotube-based chemiresistive sensor array for dissolved gases[J]. ACS Omega, 2024, 9(47): 46986-46996.

[18] Rohilla R, Prakash J, Dasgupta K. Review of carbon nanotube/graphene nanosheet chemiresistive gas sensors[J]. ACS Applied Nano Materials, 2025, 8(49): 23414-23465.

[19] Li Z, Noy A. Carbon nanotube nanofluidics[J]. Chemical Society Reviews, 2025, 54(19): 8582-8635.

[20] Gao C, Guo M, Liu Y, et al. Surface modification methods and mechanisms in carbon nanotubes dispersion[J]. Carbon, 2023, 212: 118133.

[21] Tulliani J M, Inserra B, Ziegler D. Carbon-based materials for humidity sensing: a short review[J]. Micromachines, 2019, 10(4): 232.

[22] Xiang Rong, Inoue T, Zheng Yongjia, et al. One-dimensional van der Waals heterostructures[J]. Science, 2020, 367(6477): 537-542.

[23] Maruyama S. (Invited) synthesis and application of one-dimensional van der Waals heterostrucures based on single-walled carbon nanotubes[J]. ECS Meeting Abstracts, 2022,

MA2022-01(9): 724.

[24] Liu Chang, Liu Fei, Li Hao, et al. One-dimensional van der Waals heterostructures as efficient metal-free oxygen electrocatalysts[J]. ACS Nano, 2021, 15(2): 3309-3319.

[25] Liu Shuai, Teng Yu, Zhang Zhen, et al. Interlayer charge transfer induced electrical behavior transition in 1D AgI@sSWCNT van der Waals heterostructures[J]. Nano Letters, 2024, 24(2): 741-747.

[26] Balandin A A, Kargar F, Salguero T T, et al. One-dimensional van der Waals quantum materials[J]. Materials Today, 2022, 55: 74-91.

[27] Zhu Zhen, Liu Huan, Ding Pengfei, et al. Direct active site at the van der Waals heterostructure interface with synthetic drug analogue *N*-methylphenethylimine ultrasensitivity[J]. ACS Sensors, 2023, 8(3): 1318-1327.

[28] Luo Wen, Liu Huan, Zhu Zhen, et al. Van der Waals heterojunction-based NO_2 chemosensor via a synergistic halogen bond site[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 522: 166906.

[29] 骆熙蒙, 徐炜, 贺庆国, 等. 基于质子化胍-碳纳米管 vdW 异质结构的超灵敏 SO_2 气体传感器 [J]. 功能材料与器件学报, 2024, 30(2): 96-103.
Luo Ximeng, Xu Wei, He Qingguo, et al. Ultrasensitive SO_2 gas sensor based on protonized guanidine-CNT vdW heterostructure[J]. Journal of Functional Materials and Devices, 2024, 30(2): 96-103.

[30] Lloret V, Nuin E, Kohring M, et al. Noncovalent functionalization and passivation of black phosphorus with optimized perylene diimides for hybrid field effect transistors[J]. Advanced Materials Interfaces, 2020, 7(23): 2001290.

[31] Schaack C, Evans A M, Ng F, et al. High-performance organic electronic materials by contorting perylene diimides[J]. Journal of the American Chemical Society, 2022, 144(1): 42-51.

[32] Solonaru A M, Grigoras M, Petrila I, et al. Self-doped N-propansulfonic acid polyaniline-polyethylene terephthalate film used as active sensor element for humidity or gas detection[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 136(27): 47743.

[33] Chappanda K N, Chaix A, Surya S G, et al. Trianglamine hydrochloride crystals for a highly sensitive and selective humidity sensor[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2019, 294: 40-47.

[34] Casiraghi C, Ferrari A C, Robertson J. Raman spectroscopy of hydrogenated amorphous carbons[J]. Physical Review B, 2005, 72(8): 085401.

[35] Zhang Chaohua, Fu Lei, Liu Nan, et al. Synthesis of nitrogen-doped graphene using embedded carbon and nitrogen sources[J]. Advanced Materials, 2011, 23(8): 1020-1024.

[36] Beckett M A, Horton P N, Hursthouse M B, et al. Structural (XRD) and thermal (DSC, TGA) and BET analysis of materials derived from non-metal cation pentaborate salts[J]. Dalton Transactions, 2010, 39(16): 3944.

[37] Bláha M, Marek F, Morávková Z, et al. Role of *p*-benzoquinone in the synthesis of a conducting polymer, polyaniline[J]. ACS Omega, 2019, 4(4): 7128-7139.

[38] Yan Guangming, Hu Quan, Zhang Gang, et al. Copolymers of poly(arylene sulfide sulfone)/poly(ether sulfone): synthesis, structure, and rheology properties[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135(29): 46534.

[39] Yang Wenxuan, Li Wenchang, Lu Huaxiang, et al. Dynamic compensation method for humidity sensors based on temperature and humidity decoupling[J]. Sensors, 2022, 22(19): 7229.

[40] Hussain M, Ali Khan N, Lin W C, et al. Ultra-sensitive low-frequency dual-mode humidity sensor using a methyl red-PVA-graphene oxide composite[J]. RSC Advances, 2026, 16(2): 1888-1899.

[41] Mahapure P D, Gangal S A, Aiyer R C, et al. Optical humidity sensor based on in situ and ex situ synthesized nAg/0.1%PVP composite coated on self supported PVP substrate[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2018, 29(15): 12543-12552.

[42] Dong Chunhua, Song Xingfu, Meijer E J, et al. Mechanism studies on thermal dissociation of tri-n-octylamine hydrochloride with FTIR, TG, DSC and quantum chemical methods[J]. Journal of Chemical Sciences, 2017, 129(9): 1431-1440.

[43] Bora Patowary B, Laskar S, Narzary R, et al. Synthesis, characterization, and study of NO_2 gas sensing behavior of CSA doped PANi-Ta_2O_5 nanocomposite[J]. IEEE Sensors Journal, 2020, 20(7): 3429-3441.