

壳聚糖/聚乙烯醇/纳米碳粉复合物涂覆光纤布拉格光栅湿度传感器

陈鹏宇¹, 钟年丙^{1*}, 何雪丰¹, 解泉华¹, 万波², 贺媛媛¹, 吴磊³, 刘洋¹, 赖东³¹重庆理工大学智能光纤感知技术重庆市高校工程研究中心重庆市光纤传感与光电检测重点实验室, 重庆 400054;²眉山三苏祠博物馆, 四川 眉山 620010;³重庆自然博物馆, 重庆 400711

摘要 为了实现相对湿度高灵敏、快速、准确的检测,本文提出了一种基于壳聚糖/聚乙烯醇/纳米碳粉复合物涂敷的光纤布拉格光栅湿度传感器。建立了传感器检测相对湿度的理论模型。实验研究了湿度敏感(简称湿敏)膜成分与厚度、温度及光辐射对传感器性能的影响。研究表明,当壳聚糖与聚乙烯醇中纳米碳粉掺杂的质量分数为10%、湿敏膜厚度为185 μm时,相对湿度在20%RH~90%RH(相对湿度单位)范围内传感器灵敏度达到57.7 pm/(%RH),响应时间为420 s,恢复时间为540 s。将传感器封装在黑色聚四氟乙烯毛细管内,且通过引入温度补偿光纤布拉格光栅(FBG-T)的方法对温度进行解耦后,在温度为5~65℃、光辐射波长为220~1200 nm、光辐射强度为50 mW/cm²时,传感器测量结果可免疫度和光辐射的影响,测量结果准确性高、重复性好,且最大相对误差小于5.8%。

关键词 光纤布拉格光栅; 湿度传感器; 灵敏度; 响应时间; 准确度

中图分类号 TN253 **文献标志码** A

DOI: 10.3788/AOS231567

1 引言

湿度是影响工业生产、农作物种植、食品加工、微生物培养、人体健康等的重要因素,因为在适宜湿度下易于细菌、真菌、病毒的生长繁殖^[1]。尤其是在高湿环境下,有机质文物(如皮革、竹木、纸张及纺织品等)表面容易滋生霉菌^[2],石质文物表面容易滋生细菌、真菌、地衣和藻类^[3]。微生物代谢产生的色素将在文物表面产生色斑,影响到文物的审美价值和历史价值^[4];同时,微生物及低等植物代谢产生的有机酸将导致文物发生酸化损毁^[5]。然而,在干燥(低湿)环境中,易造成文物干裂,甚至会导致文物氧化变质^[6]。由此可见,准确原位实时检测文物保存环境湿度,对于文物有效的预防性保护十分重要。

当前用于湿度在线检测的传感器主要有电化学湿度传感器^[7]、表面声波湿度传感器^[8]和光纤湿度传感器^[9]。其中光纤传感器具有体积小、耐高温、抗腐蚀、抗电磁干扰、可准分布式测量等优点,已成为最有前景的相对湿度在线检测传感器之一。目前国内外报道的

光纤湿度传感器有光纤光栅型湿度传感器^[10]、干涉型光纤湿度传感器^[11]、倏逝波型光纤湿度传感器^[12]。其中干涉型光纤湿度传感器和倏逝波型光纤传感器使用寿命短、机械性能差,且难以实现准分布式测量。光纤布拉格光栅(FBG)传感器因使用寿命长、机械性能高,且具备空分复用和波长复用功能,被应用于温度、应变、振动等参数的准分布式测量^[13]。同时,将FBG与各类生物化学敏感材料耦合已开发出一系列生物化学传感器,广泛地应用于分子浓度、气体浓度、微生物浓度与生物膜厚度等参数的测量^[14]。例如将湿度敏感(简称湿敏)材料涂覆在FBG表面即可实现对环境中相对湿度的准确测量。常见的湿敏材料有聚乙烯醇^[15]、聚酰亚胺^[16]、羧甲基纤维素^[17]等。但涂覆有上述湿敏材料的FBG灵敏度较低,为了提高传感器的灵敏度,向湿敏材料中掺杂氧化石墨烯、纳米锌、量子点等纳米颗粒得到广泛的研究^[18-20];因为向聚乙烯醇等材料中加入纳米颗粒,可提高湿敏膜的比表面与吸水量,进而提高湿敏膜的膨胀量,从而提升湿度传感器的灵敏度。虽然现有FBG湿敏传感器的灵敏度得到了很

收稿日期: 2023-09-18; 修回日期: 2023-11-09; 录用日期: 2023-12-07; 网络首发日期: 2023-12-12

基金项目: 眉山市科技计划重点项目(2022ZYZF13)、国家自然科学基金面上项目(52176178)、重庆市自然科学基金创新发展联合基金(市教委)重点项目(CSTB2022NSCQ-LZX0059)、重庆市教委重大科技研究项目(KJZD-M202201101)、重庆市人才项目(CSTC0222YCJH-bgzxm0241)、重庆市高校创新研究群体项目(CXQT21035)、四川省科技计划重点研发项目(2023YFS0455)、重庆理工大学研究生创新项目(gzlcx20233158)

通信作者: *zhongnianbing@163.com

大提升,但仍然面临灵敏度低、响应时间长、准确性低等问题。

为了提高FBG湿度传感器的性能,本文构建了一种新的湿敏材料,该湿敏材料由壳聚糖(CS)、聚乙烯醇(PVA)以及碳纳米颗粒(CNP)构成;制作了FBG湿度传感器;分析了传感器检测湿度的原理;采用扫描电子显微镜(SEM)及傅里叶红外光谱(FT-IR)对样品表面形貌及成分进行了表征;实验研究了传感器制备条件以及环境对其性能的影响,测试了传感器的输出光谱、灵敏度、响应时间、准确度等。

2 测量原理

壳聚糖与聚乙烯醇复合湿敏膜中含有大量的羟基和氨基亲水基团,亲水基团可以与水分子形成氢键,进而吸收环境中的水分子^[21]。复合湿敏膜吸附水分子后将发生体积膨胀,在一定湿度范围内,复合湿敏膜体积膨胀率随着环境湿度的增大而增大^[22]。当向壳聚糖与聚乙烯醇复合湿敏膜中添加纳米碳粉后,由于纳米碳粉具有大比表面积将进一步提升其对水分子的吸附能力,增大湿敏膜的体积膨胀率^[23]。因此,将壳聚糖/聚乙烯醇/纳米碳粉复合物涂敷在FBG表面后,由复合物形成的湿敏膜吸收空气中的水分子发生膨胀,从而对FBG的布拉格栅区产生轴向应力,引起FBG谐振中心波长发生漂移;因此通过检测FBG谐振中心波长漂移量即可实现对环境相对湿度的测量。FBG谐振中心波长 λ_B 与光纤有效折射率 n_{eff} 和光栅周期 Λ 满足^[24-25]:

$$\lambda_B = 2n_{\text{eff}}\Lambda. \quad (1)$$

对于正规FBG,即未对FBG进行任何处理和涂敷任何湿敏材料时,FBG只受温度的影响,FBG谐振中心波长漂移量 $\Delta\lambda_T$ 与温度变化量间的关系可描述为

$$\Delta\lambda_T = \lambda_B(\alpha + \xi)\Delta T = K_{T1}\Delta T, \quad (2)$$

式中: α 为光纤的热膨胀系数; ξ 为光纤的热光系数; K_{T1} 为FBG的温度灵敏度系数; ΔT 为温度变化。

当FBG表面涂敷湿敏材料后,FBG谐振将同时受到温度和湿敏薄膜吸收水分子后发生体积膨胀产生轴向应力的双重影响,即FBG同时受到温度和湿度(应力)变化的影响,造成中心波长 λ_B 漂移,对于涂敷有湿敏材料的FBG谐振中心波长漂移 $\Delta\lambda_B$ 可以定义为

$$\frac{\Delta\lambda_B}{\lambda_B} = (1 - P_e)\epsilon + (\alpha + \xi)\Delta T, \quad (3)$$

式中: P_e 为光纤的弹光系数; ϵ 为作用在光栅上的轴向应变。光纤轴向应变 ϵ ^[26]可进一步描述为

$$\epsilon = \left[\frac{A_p E_p}{A_p E_p + A_f E_f} \right] [\alpha_p - \alpha_f] \cdot \Delta R_H, \quad (4)$$

式中: A_p 为薄膜横截面积; A_f 为光纤横截面积; E_p 为湿敏膜杨氏模量; E_f 为光纤杨氏模量; α_p 为湿敏膜膨胀系

数; α_f 为光纤膨胀系数; ΔR_H 为湿度变化量。利用式(3)和式(4)可以得到

$$\Delta\lambda_{RH} = \lambda(1 - P_e) \left[\frac{A_p E_p}{A_p E_p + A_f E_f} \right] [\alpha_p - \alpha_f] \cdot \Delta R_H + \lambda_B(\alpha' + \xi')\Delta T, \quad (5)$$

式中: $\Delta\lambda_{RH}$ 为湿敏膜引起的波长漂移量; ΔR_H 为湿度变化量; α' 和 ξ' 分别为涂敷有湿敏膜后光纤的热膨胀系数与热光系数; $\lambda_B(\alpha' + \xi')$ 为涂敷有湿敏膜后FBG的

温度灵敏度系数 K_{T2} ; $\lambda(1 - P_e) \left[\frac{A_p E_p}{A_p E_p + A_f E_f} \right] [\alpha_p - \alpha_f]$ 为湿度灵敏度系数 K_{RH} 。所以式(4)可以进一步表示为

$$\Delta\lambda_{RH} = K_{RH}\Delta R_H + K_{T2}\Delta T. \quad (6)$$

实验过程中,为了消除温度对湿度测量结果产生的负面影响,将正规FBG(FBG-T)作为涂敷湿敏材料FBG的温度补偿单元,因此,利用式(2)和式(6),可以建立以下矩阵模型:

$$\begin{pmatrix} \Delta\lambda_{RH} \\ \Delta\lambda_T \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} K_{RH} & K_{T2} \\ 0 & K_{T1} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta R_H \\ \Delta T \end{pmatrix}. \quad (7)$$

在实验过程中,利用FBG-T测量环境温度,涂敷有湿敏材料的FBG也同时测量环境湿度和温度,然后将测量的结果利用式(7)进行计算,即可实现对环境湿度的准确测量。

3 实验材料与方法

3.1 实验材料及仪器

壳聚糖(脱乙酰度纯度 $\geq 95\%$)、聚乙烯醇(醇解度摩尔分数为 $98.0\% \sim 99.0\%$)、纳米碳粉(纯度为 99.5% ,直径为 40 nm)、冰醋酸(纯度为 99.8%)、乙醇(纯度 $\geq 99.5\%$),均为分析纯,购置于上海阿拉丁生化科技股份有限公司。解胶剂(GT-163)购置于东莞谷云科技公司。 γ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550)购置于康锦新材料有限公司。实验用水均为超纯水。光纤光栅采用石英单模光纤(直径为 $125 \mu\text{m}$,栅区长度为 10 mm ,中心波长为 1512.0 nm ,边模抑制比为 27 dB , 3 dB 带宽为 0.24 dB)购自北京通为科技有限公司。其他仪器有磁力搅拌器(MS-H260D,常州苏瑞仪器有限公司)、超声振荡器(F-040S,深圳福洋科技集团有限公司)、真空干燥箱(HG-9055,北京亚泰科技隆仪器有限公司)、质量流量计(CS200,七星流量计)、等离子清洗机(PT-2S,深圳三和波达机电科技有限公司)、光纤光栅解调仪(TV12,运行波段为 $1510 \sim 1590 \text{ nm}$,扫描频率为 $0.5 \sim 2 \text{ Hz}$,分辨率为 1 pm)、温湿度计(TH20R-EX,深圳华汉维科技有限公司)。

3.2 FBG湿度传感器的制备

FBG湿度传感器的制备主要有以下7个步骤,制备流程如图1所示。

1)FBG 去除涂覆层:为了提升传感器对湿度响应的灵敏度,利用解胶剂(GT-163)将光纤光栅区的高折丙烯酸酯涂覆层去除,接着用乙醇与超纯水清洗干净备用。

2)壳聚糖/聚乙烯醇湿敏聚合物溶胶配制:首先取一定质量的壳聚糖粉末添加到质量分数为 2% 的乙酸溶液中,室温下搅拌 5 h(磁力搅拌器转速为 1500 r/min),得到质量分数为 5% 的壳聚糖溶液。然后取一定质量的聚乙烯醇粉末添加到 100 °C 的热水中溶解,搅拌 2 h(磁力搅拌器转速为 1500 r/min),得到质量分数为 10% 的清澈溶液。再将配置好的聚乙烯醇与壳聚糖溶液以质量比为 1:10 混合,在室温下搅拌 5 h(磁力搅拌器转速为 1500 r/min)后得到壳聚糖与聚乙烯醇复合湿敏溶胶。

3)壳聚糖/聚乙烯醇/纳米碳粉复合湿敏溶胶配制:为了进一步提升传感器对湿度的响应灵敏度及响应时间,将一定质量的纳米碳粉添加到制备好的壳聚糖/聚乙烯醇中,溶液中纳米碳粉所占的质量分数分别为 5%、10%、15%。再将混合溶液剧烈搅拌 12 h,并置于超声振荡器中振荡 4 h,盖上保鲜膜常温放置 12 h(脱去溶液中气泡),即得到添加了纳米碳粉的壳聚糖/聚乙烯醇/纳米碳粉复合湿敏溶胶。

4)FBG 表面硅烷处理:为了提升湿敏薄膜在光纤

表面的黏附强度,本文利用硅烷偶联剂对光纤光栅的栅区进行硅烷处理。先将去除涂覆层后的光纤光栅置于等离子清洗机中,将功率调至 60 W,进行表面等离子改性处理 10 min。接着将等离子改性处理的光纤栅区放入体积分数为 10% 的 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷的乙醇溶液中浸泡 40 min,然后取出光纤先利用乙醇冲洗后再用去离子水清洗,最后置于真空干燥箱中在 90 °C 下干燥 15 min 后取出备用。

5)FBG 湿度传感器制备:采用提拉法将湿敏聚合物涂敷到光纤栅区表面。先利用镊子夹取少量的湿敏材料,控制镊子尖端的湿敏聚合物沿着光纤光栅区进行缓慢提拉,提拉完成后将光纤置于真空干燥箱中在 65 °C 下干燥 45 min。在实验中通过控制提拉次数实现对光纤光栅表面涂覆湿敏膜厚度的控制。

6)温度补偿单元:为消除温度变化对湿度测量准确度产生的影响,引入未涂覆湿敏材料的 FBG-T 作为温度补偿单元。将温度补偿 FBG-T 和湿敏 FBG 熔接在一起,即获得具有温度补偿的 FBG 湿度传感器。

7)毛细管封装湿度传感器:为了增强传感器在光照环境下运行的稳定性,将 FBG 湿度传感器封装在紫外-可见光透过率低与光反射能强的内径为 1.4 mm、长度为 15 mm 的黑色聚四氟乙烯毛细管内。

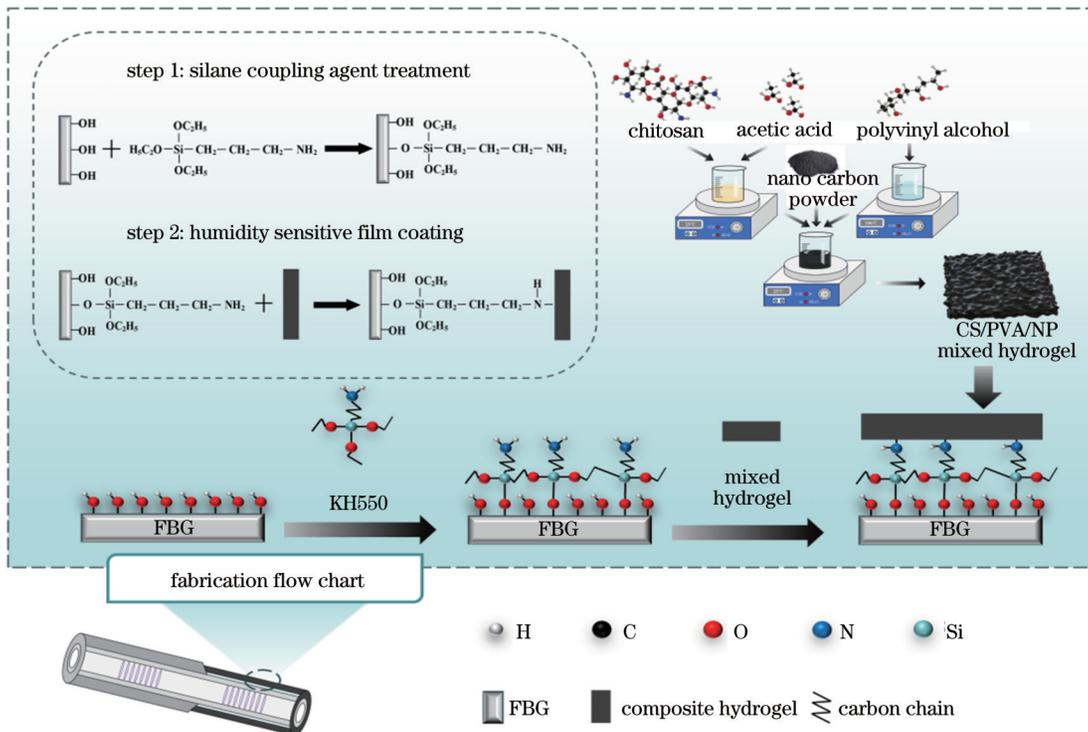


图 1 湿度传感器制备流程示意图

Fig. 1 Humidity sensor preparation process diagram

3.3 湿度测量系统及运行

湿度测量系统结构示意图,如图 2 所示。该系统主要由 FBG 温湿度传感器、氮气气瓶、质量流量计、光

纤光栅解调仪、温湿度计组成。

图 2 中,涂敷有湿敏膜的 FBG 及 FBG-T 放置在测试气室中,测试气室的湿度采用饱和 K_2SO_4 溶液控制。

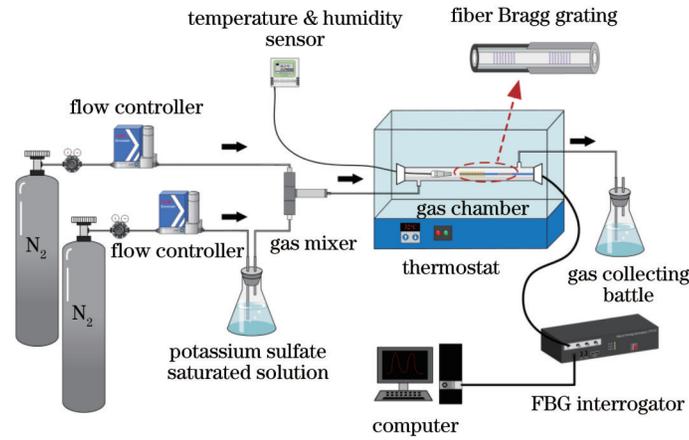


图 2 湿度检测系统结构示意图

Fig. 2 Structure diagram of humidity detection system

为了控制测试气室内的湿度,采用了2个存储有氮气的气瓶构成了2个气路。其中一个存储有氮气的气瓶通过气路与混合气室相连,持续稳定地为测试气室提供干燥的氮气。另一个气瓶通过气路经过装有饱和 K_2SO_4 溶液的锥形瓶后,再接入混合气室为其提供潮湿氮气。通过质量流量计控制两气瓶流量,从而实现相对湿度的控制。利用光纤光栅解调仪与计算机对FBG湿度传感器测量的数据进行采集和分析。为了标定FBG温湿度测量结果,温湿度计探头放置在测试室内中央,在线监测测试气室内的湿度和温度。环境温度由外部恒温箱提供。

3.4 材料表征

FBG栅区直径及其表面形貌由热场发射扫描电子显微镜(Gemini300,能谱为牛津X-MAX)进行表征测量,湿敏膜成分采用傅里叶变换红外吸收光谱仪(IS10 FT-IR spectrometer,波数范围为 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$,光谱仪分辨率为 4 cm^{-1} ,信噪比为50000:1,扫描32次)进行表征。

4 分析与讨论

4.1 共混聚合物膜表面形貌表征

图3(a)显示,纯壳聚糖/聚乙烯醇复合湿敏膜(纳米碳粉掺杂的质量分数为0%)表面均匀光滑,未观察到纳米碳粉结构。图3(b)~(d)显示,随着纳米碳粉掺杂比例的增加,其膜表面出现的颗粒状结构越明显;当纳米碳粉掺杂的质量分数从5%增加至15%时,颗粒直径从 $2.3\text{ }\mu\text{m}$ 增大至 $4.9\text{ }\mu\text{m}$ 。其原因是随着纳米碳粉掺杂含量的增加,壳聚糖无法均匀覆盖纳米碳粉,因此出现了颗粒状结构。图3(e)~(i)显示,采用提拉法在FBG表面涂覆湿敏聚合物膜时,经过扫描电子显微镜观察可知刮涂次数与涂层厚度间的关系分别为 $25\text{ }\mu\text{m}$ (1次)、 $67\text{ }\mu\text{m}$ (2次)、 $121\text{ }\mu\text{m}$ (3次)、 $185\text{ }\mu\text{m}$ (4次)。

图3(i)中,CS/PVA和CS/PVA/CNP-5%在 $3500\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 光谱范围内出现的吸收峰为壳聚糖

与聚乙烯醇N—H/O—H的特征吸收峰^[27]; $3000\sim 2800\text{ cm}^{-1}$ 光谱范围内出现的吸收峰为壳聚糖与聚乙烯醇C—H基团的特征吸收峰^[28]; $1600\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ 处的峰是由壳聚糖与聚乙烯醇N—H键弯曲和C—N键拉伸振动共同引起。 $1410\sim 1320\text{ cm}^{-1}$ 处的峰值与壳聚糖与聚乙烯醇CH—CH₂和CH—OH的弯曲振动有关。 $1070\sim 1030\text{ cm}^{-1}$ 处的峰是壳聚糖的特征结构C—O—C键的特征吸收峰^[29]。由于纳米碳粉缺乏此类基团,随着纳米碳粉含量的增加各个基团所占百分比含量逐渐减少,各个吸收峰也随之减小。图3表明壳聚糖/聚乙烯醇/纳米碳粉复合湿敏材料被成功合成,并成功涂敷在FBG表面。

4.2 纳米碳粉掺杂比例对传感器响应特性的影响

为了提高传感器的灵敏度,实验研究了在温度 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 和环境光照下湿敏膜材料中纳米碳粉掺杂质量分数对传感器湿度灵敏度的影响。在该实验中,首先分别以0%、5%、10%、15%的纳米碳粉掺比配置壳聚糖/聚乙烯醇/纳米碳粉复合溶胶,并分别涂敷在FBG表面,由于3次提拉涂敷所得传感器性能最好(湿敏膜厚度为 $116\text{ }\mu\text{m}\pm 5\text{ }\mu\text{m}$),为了更好地研究掺杂质量分数对传感器湿度灵敏度的影响,统一对提拉3次后的传感器进行研究对比,实验结果如图4所示。

图4(a)显示,相对湿度在20%RH~90%RH(相对湿度单位)范围内,传感器谐振中心波长漂移量随着湿度的不断增加而增加。图4(b)为传感器在不同湿度条件下的最大波长漂移拟合曲线,且显示传感器波长漂移量与湿度间呈现出线性关系。当向湿敏材料中掺杂纳米碳粉时,传感器量程从20%RH~80%RH提升到20%RH~90%RH;因为纳米碳粉有助于改善壳聚糖/聚乙烯醇聚合物的机械性能,提升吸湿溶胀率,使其具有更大的测量范围^[30]。同时图4(b)~(c)显示,当纳米碳粉在壳聚糖/聚乙烯醇聚合物中参比为0%~10%时,传感器谐振中心波长漂移量随着纳米碳粉掺杂含量的增加而增加,因为壳聚糖/聚乙烯醇/纳米碳

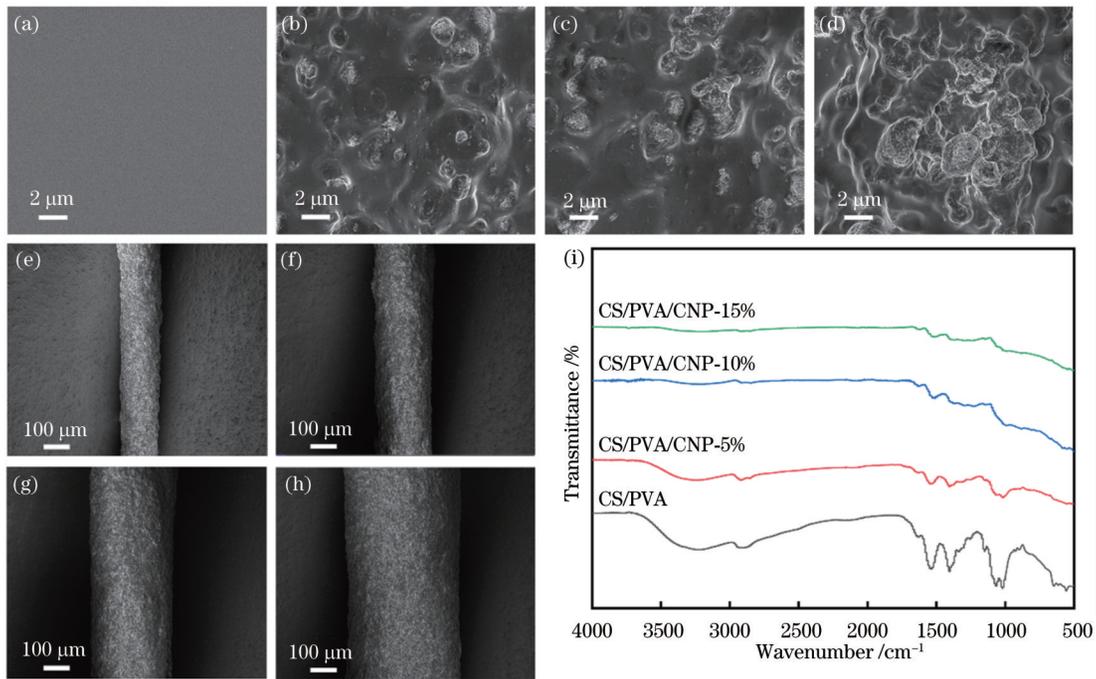


图3 不同掺杂壳聚糖/聚乙烯醇/纳米碳粉聚合物涂覆光纤表面形貌的场发射扫描电子显微镜(FESEM)图及湿敏膜傅里叶变换红外吸收光谱图。(a) CS/PVA; (b) CS/PVA/CNP-5%; (c) CS/PVA/CNP-10%; (d) CS/PVA/CNP-15%; (e)一次涂敷; (f)二次涂敷; (g)三次涂敷; (h)四次涂敷; (i)不同壳聚糖/聚乙烯醇/纳米碳粉聚合物的FT-IR吸收光谱

Fig. 3 Field emission scanning electron microscope (FESEM) maps of surface morphology and Fourier transform infrared absorption spectra of humidity-sensitive film of differently doped chitosan/polyvinyl alcohol/nanocarbon powder polymer-coated optical fibers. (a) CS/PVA; (b) CS/PVA/CNP-5%; (c) CS/PVA/CNP-10%; (d) CS/PVA/CNP-15%; (e) primary coating; (f) secondary coating; (g) tertiary coating; (h) quaternary coating; (i) FT-IR absorption spectra of different chitosan/polyvinyl alcohol/nanocarbon powder polymers

粉聚合物湿敏膜的吸湿性随着纳米碳粉掺杂含量的增加而增强。当湿敏膜中纳米碳粉掺杂质量分数为10%时,传感器灵敏度达到最高,为42.6 pm/(%RH) (线性度 $R^2=0.9991$)。当纳米碳粉掺杂质量分数进一步提升至15%时,传感器谐振中心波长漂移量降低,其原因在于过量的纳米碳粉加入导致了纳米粉体团聚,削弱了纳米碳粉与壳聚糖/聚乙烯醇聚合物网络间的协同相互作用,从而降低复合湿敏膜的溶胀率^[31]。由于湿敏膜中纳米碳粉质量分数为10%时,响应灵敏度最佳,所以选其继续测试湿度变化时谐振中心波长的变化信息。

图4(d)~(f)显示,在25℃时,当相对湿度从20%RH上升至90%RH时,传感器谐振中心波长发生红移(线性度为 $R^2=0.9991$);当相对湿度从90%RH下降至20%RH,传感器谐振中心波长出现了蓝移(线性度 $R^2=0.9988$)。传感器谐振中心波长出现红移是因为随着湿度升高,湿敏膜吸收水分子后会产生溶胀效应,从而产生轴向应力,光纤栅区受到的应力增大。传感器谐振中心波长出现蓝移是因为随着湿度降低,湿敏膜失去水分子后,其形变逐渐恢复,光纤光栅区受到的应力逐渐减弱。湿度上升和下降导致的传感器谐振中心波长漂移产生的最大相对误差为4.5%,表明湿度上升和下降时传感器的总波长变化量与灵敏度较

为相近,具有较好的重复性。因此选取纳米碳粉所占的质量分数为10%的壳聚糖/聚乙烯醇/纳米碳粉复合湿敏膜继续后续的实验研究。

4.3 湿敏膜厚度对传感器响应特性的影响

湿敏膜的厚度不仅会影响到传感器的灵敏度,还将影响到传感器的响应时间。为了研究湿敏膜厚度对传感器响应特性的影响,利用提拉镀膜法,通过控制镀膜提拉次数,制作出光纤表面湿敏膜厚度分别为25、67、121、185 μm的湿度传感器。然后利用图2所示的实验系统在恒定25℃、环境光照条件下测试传感器对湿度的响应特性,如图5所示。

图5(a)显示,当传感器敏感膜厚度由25 μm增加至185 μm时,传感器谐振中心波长漂移量和响应时间也随之增加,这是由于相同条件下较厚的复合湿敏膜吸收水产生的轴向应力更大;同时较厚的湿敏膜会影响水分子在膜中的传质阻力,延长湿敏膜对水分子吸附饱和的时间,导致传感器达到响应稳定的时间增加。

图5(b)显示,湿度在20%RH~90%RH范围,传感器具有高的重复性。当湿度从20%RH增加至90%RH、湿敏膜厚度为25 μm时,传感器响应达到稳定的时间为30 s;当湿敏膜厚度增加至185 μm时,传感器响应达到稳定的时间增加至420 s。对于湿敏膜厚度为185 μm的传感器,当湿度从90%RH降低为

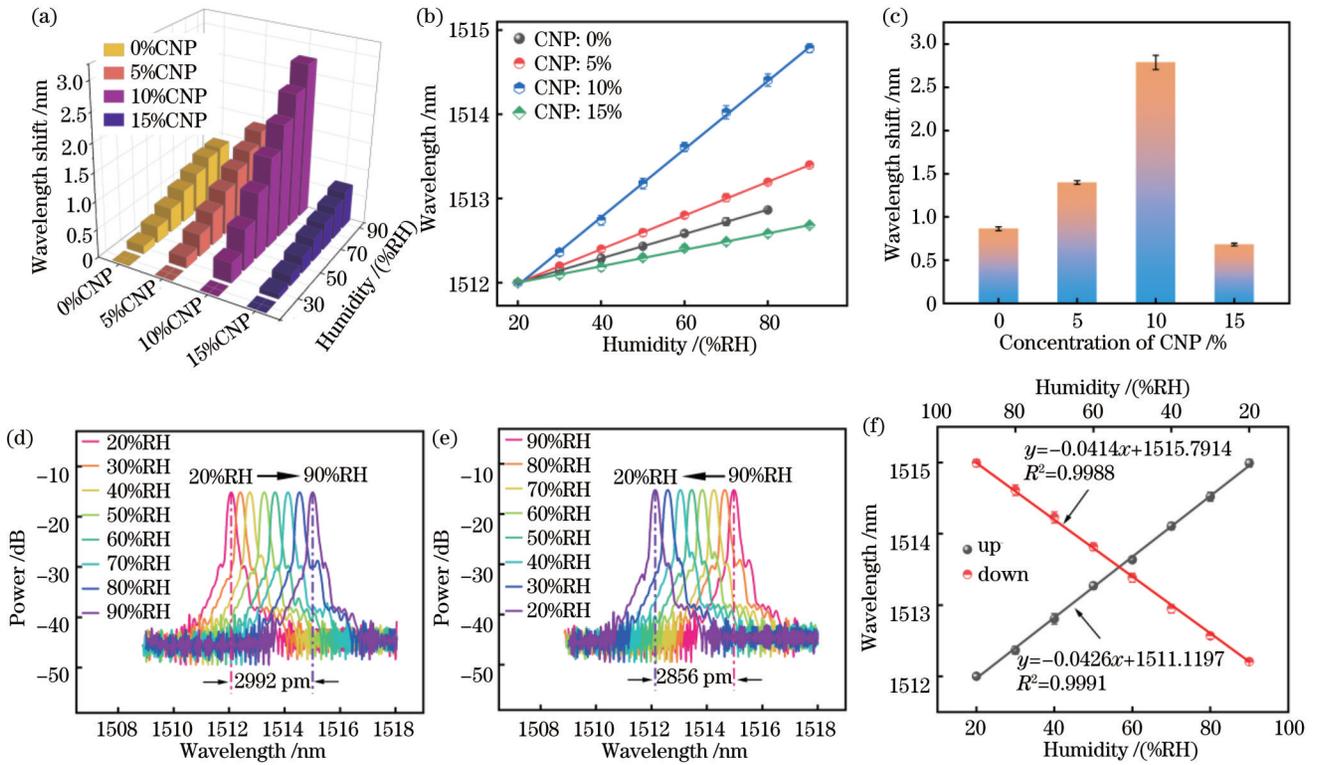


图 4 纳米碳掺杂含量对传感器响应特性的影响。(a) 掺杂不同纳米碳时传感器在不同湿度下的波长总漂移;(b) 传感器的湿度响应特性;(c) 传感器最大响应;(d) 湿度上升时湿度传感器的反射光谱图;(e) 湿度下降时湿度传感器的反射光谱图;(f) 湿度上升与下降时传感器的湿度响应特性。图(d)~(f)中纳米碳粉掺杂的质量分数为 10%

Fig. 4 Effect of nanocarbon content on response characteristics of sensor. (a) Total wavelength drift of sensor at different humidity levels with different nanocarbon doping; (b) humidity response characteristics of sensor; (c) maximum sensor response; (d) reflectance spectra plots of sensor at increasing humidity; (e) reflectance spectra plots of sensor at decreasing humidity; (f) humidity response characteristics of sensor at increasing and decreasing humidities. Doping mass fraction of nanocarbon powder in (d)-(f) is 10%

20%RH时,传感器仍然能恢复到初始状态,表明传感器在 25 °C下具有良好的可逆性和可重复性。由于湿敏膜厚度为 185 μm 的传感器展现出高灵敏度、可逆性和可重复性,因此选择湿敏膜厚度为 185 μm 的传感器进行后续实验研究。

图 5(c)显示,当湿度从 20%RH 上升至 90%RH 时,传感器谐振中心波长随湿度的增加逐渐增大,响应时间也随着湿度上升而逐渐增加。最大响应时间为 420 s,最大恢复时间为 540 s,总响应恢复时间为 960 s;传感器表现出快的响应速率,其原因在于纳米碳粉加入,增大了湿敏膜表面水分子的附着点位,加速了水分子向湿敏膜的扩散,从而缩短了湿敏膜的响应时间。

图 5(d)显示,湿敏膜为 185 μm 的湿度传感器对湿度增加过程的响应灵敏度为 57.9 $\text{pm}/(\%RH)$,湿度响应线性度 R^2 为 0.9991;传感器对湿度降低过程的响应灵敏度为 56.6 $\text{pm}/(\%RH)$,湿度响应线性度 R^2 为 0.9989。传感器对湿度上升过程和下降过程响应灵敏度最大偏差为 2.3%,表明在 25 °C 和环境光照下,采用纳米碳粉掺杂质量分数为 10% 的壳聚糖/聚乙烯醇/

纳米碳粉复合材料涂覆的 FBG,且涂覆厚度为 185 μm 时,传感器可实现对环境相对湿度的高灵敏、准确测量。

4.4 环境因素对传感器响应特性的影响

温度是影响湿敏膜发生膨胀效应的重要因素,当检测环境温度和湿度二元参数同时发生变化时会对传感器谐振中心波长产生交叉影响,即温度会对湿度检测产生干扰。为了提高传感器在变温条件检测的准确性,引入温度补偿光纤布拉格光栅(FBG-T),用于消除温度对湿度测量的影响。实验过程中,首先对湿敏 FBG 和 FBG-T 进行温度标定,温度标定曲线如图 6(a)所示。湿敏 FBG 和 FBG-T 的温度灵敏度系数分别为 14.9 $\text{pm}/^\circ\text{C}$ 和 10.6 $\text{pm}/^\circ\text{C}$,即对应式(7)中的 K_{T_2} 和 K_{T_1} 。此外,根据图 6(b)可以知道,CS/PVA/CNP-FBG 湿度传感器的湿度灵敏度为 57.9 $\text{pm}/(\%RH)$,即 K_{RH} ,因此有

$$\begin{pmatrix} \Delta\lambda_{RH} \\ \Delta\lambda_T \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 57.9 & 14.9 \\ 0 & 10.6 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Delta R_H \\ \Delta T \end{pmatrix}, \quad (8)$$

为了验证具有温度补偿单元的 CS/PVA/CNP-FBG 湿度传感器能实现变温下湿度的准确测量,实验

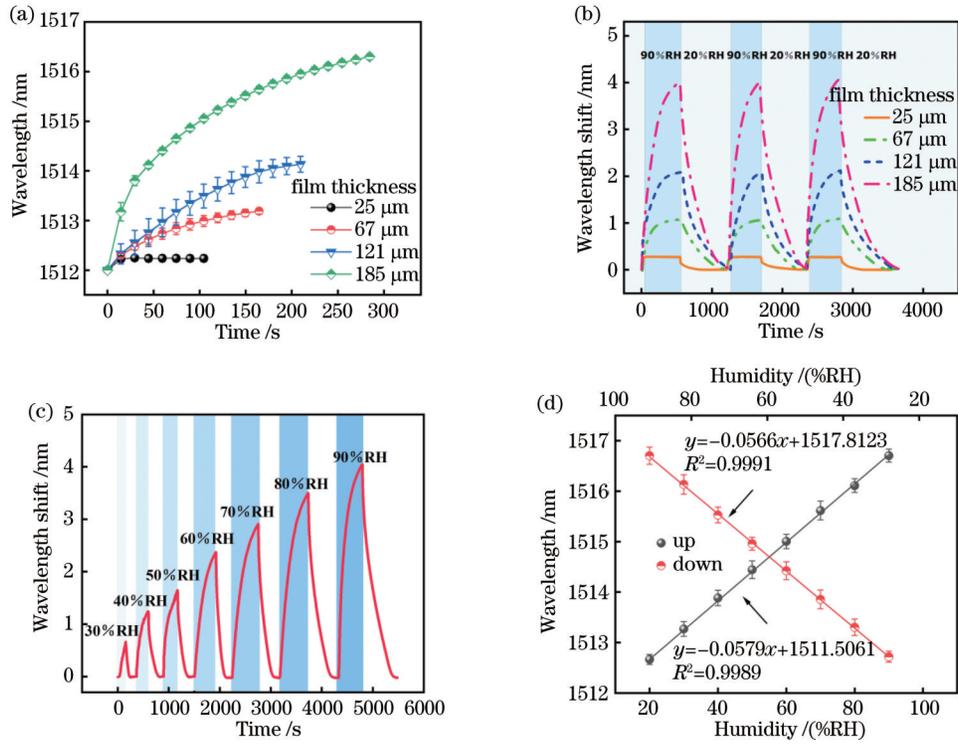


图5 湿敏膜厚度对传感器响应特性的影响。(a)敏感膜厚度对传感器响应灵敏度的影响;(b)不同敏感膜厚度传感器的循环响应特性;(c)传感器对湿度的响应特性;(d)湿度上升与下降时传感器湿度响应特性。图(c)~(d)中湿敏膜厚度为185 μm
 Fig. 5 Effect of humidity sensitive film thickness on sensor response characteristics. (a) Effect of sensitive film thickness on response sensitivity of sensor; (b) cyclic response characteristics of sensor with different sensitive film thicknesses; (c) humidity response characteristics of sensor; (d) humidity response characteristics of sensor when humidity rises and falls. Humidity sensitive film thicknesses in (c)-(d) are 185 μm

研究了5~65℃范围内湿度传感器谐振中心波长漂移量与湿度变化的关系,如图6(b)所示。在此基础上,通过FBG-T对CS/PVA/CNP-FBG温度信息进行补偿,得到补偿后不同温度下传感器对湿度的响应特性,如图6(c)所示。

图6(b)显示,在5℃时,CS/PVA/CNP-FBG对湿度的响应灵敏度为56.2 pm/(%RH);当温度升高至65℃时,传感器对湿度的响应灵敏度提升至58.4 pm/(%RH)。低温下传感器对湿度的响应灵敏度低于高温下的灵敏度,其原因在于低温导致湿敏复合膜发生皱缩,导致湿敏膜对湿度应变产生的弹性形变减小,从而引起传感器灵敏度随着温度的下降而降低。在5~65℃范围内,传感器测量最大相对偏差达到20.3%,表明传感器难以实现变温环境中湿度的准确测量。

图6(c)显示,在5~65℃温度范围内,采用FBG-T对CS/PVA/CNP-FBG进行温度补偿后,传感器对湿度的灵敏度为57.7 pm/(%RH),线性度达到 $R^2=0.998$,最大相对误差降低为5.8%,满足湿度测量的实际需求。表明CS/PVA/CNP-FBG经过FBG-T温度补偿后,可实现对湿度的准确测量。

在实际使用过程中,光辐射将使湿敏膜产生光老化,最终影响到传感器的性能。因此,本文使用氙灯

(CEL-S500)作为辐射源(光波长为220~1200 nm,辐照强度为50 mW/cm²),对封装有黑色聚四氟乙烯毛细管和未经封装的传感器进行光老化,经过不同时间光老化后传感器对湿度(20%RH~90%RH)的响应特性如图6(d)~(f)所示。

图6(d)~(e)显示,未封装有聚四氟乙烯毛细管的湿度传感器经光辐射后,传感器谐振中心波长漂移量开始迅速降低,随后缓慢降低。当未封装有聚四氟乙烯毛细管的湿度传感器经光辐射120 h后,相对湿度从20%RH上升至90%RH,传感器谐振中心波长漂移量降低为未经光辐射时的83.3%。其原因在于:纳米碳粉具有高光吸收率^[32],当壳聚糖/聚乙烯醇复合物中加入纳米碳粉时,制备出的湿敏膜同样具有高吸收率;湿敏膜吸收光后将产生光热转换,加速湿敏膜内部水分的蒸发,湿敏膜失水皱缩,从而导致传感器谐振中心波长漂移量减小。由此可见,对于未封装有聚四氟乙烯毛细管的湿度传感器,经过光辐射后,传感器测量结果最大相对误差达到16.7%,难以实现对湿度的准确测量。此外,湿敏膜中有机聚合物链受紫外光辐射会发生断裂^[33-34],导致湿敏膜溶胀性能下降^[35],难以在实际工程中应用。

图6(d)和图6(f)显示,当湿度传感器封装于聚四氟乙烯毛细管后,经过相同光辐射后,湿度传感器谐振

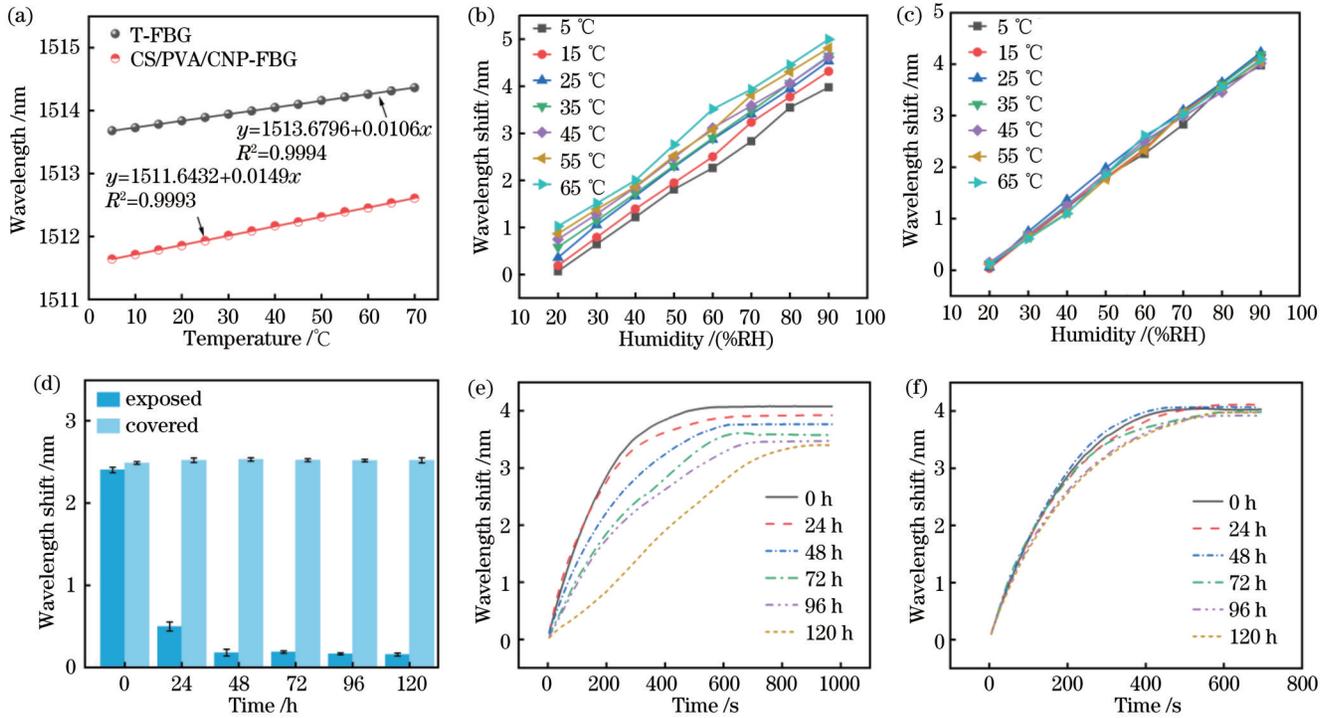


图 6 温度及光照对传感器性能的影响。(a)传感器温度响应特性;(b)传感器在不同温度下的湿度响应特性;(c)温度补偿后传感器湿度响应特性;(d)持续光照对传感器的影响;(e)光照对传感器灵敏度的影响;(f)光照对聚四氟乙烯毛细管封装传感器灵敏度的影响

Fig. 6 Effects of temperature and illumination on sensor performance. (a) Temperature response characteristics; (b) humidity response characteristics of sensor at different temperatures; (c) humidity response characteristics of sensor after temperature compensation; (d) effect of continuous light on sensor; (e) effect of light on sensitivity of sensor; (f) effect of light on sensitivity of PTFE capillary encapsulated sensor

中心波长总漂移量未发生较大变化,最大相对误差降低至 4.6%;其原因是黑色聚四氟乙烯具有不透明、高反射的特性,能够很好地阻挡光辐射对湿敏膜产生光老化的影响。图 6(d)显示,当湿敏 FBG 传感器封装黑色聚四氟乙烯管后,可实现变温、光辐射条件下相对湿度的准确测量。

5 结 论

本文提出了并制备了一种新的基于壳聚糖/聚乙烯醇/纳米碳粉复合有机物薄膜的光纤布拉格光栅湿度传感器,壳聚糖/聚乙烯醇复合物中存在大量羟基和氨基亲水基团,亲水基团吸收空气中的水蒸气使薄膜发生溶胀效应,从而产生拉伸应力,使得 FBG 中心波长发生漂移,进而实现对湿度的测量。在此基础上,在壳聚糖/聚乙烯醇复合物中添加纳米碳粉,纳米碳粉具有大的比表面积,有助于增强对水的吸附,从而提升传感器的灵敏度;同时纳米碳有助于增强湿敏膜对水分子的脱吸附速率,提高传感器对相对湿度变化信息的响应速度。引入温度补偿单元用于消除温度对湿度传感器测量结果产生的干扰;使用黑色聚四氟乙烯毛细管封装光纤湿度传感器,用于消除 FBG 湿度传感器的光照影响。实验结果表明:当湿敏膜中纳米碳粉掺杂

质量分数为 10%、湿敏膜厚度为 185 μm 时,在 5~65 $^{\circ}\text{C}$ 温度范围、光辐射源波长为 220~1200 nm、光辐射强度为 50 mW/cm^2 的条件下,该传感器能在相对湿度为 20%RH~90%RH 范围内进行高灵敏、快速、准确的检测;传感器灵敏度湿度达到 57.7 $\text{pm}/(\%RH)$,响应时间为 420 s、恢复时间为 540 s,最大相对误差为 5.8%。本文研究成果有助于推动光纤湿度检测技术及智能光纤感知技术的发展与应用。

参 考 文 献

- [1] Xu C H, Chen H, Liu Z, et al. The decay of airborne bacteria and fungi in a constant temperature and humidity test chamber [J]. *Environment International*, 2021, 157: 106816.
- [2] Chang B, Liu X, Luo X L, et al. Mold growth under near-saturated preservation environment of unearthed relics within archaeological museums [J]. *Sustainable Cities and Society*, 2023, 93: 104517.
- [3] Cozzolino A, Adamo P, Bonanomi G, et al. The role of lichens, mosses, and vascular plants in the biodeterioration of historic buildings: a review [J]. *Plants*, 2022, 11(24): 3429.
- [4] Branysova T, Demnerova K, Durovic M, et al. Microbial biodeterioration of cultural heritage and identification of the active agents over the last two decades [J]. *Journal of Cultural Heritage*, 2022, 55: 245-260.
- [5] Chen X P, Bai F Y, Huang J Z, et al. The organisms on rock cultural heritages: growth and weathering [J]. *Geoheritage*, 2021, 13(3): 56.

- [6] Ma T, Liu X D, Zhu H Y, et al. Study on the conservation and restoration of marine archaeological porcelains—a instructive case of traditional crafts from Yue kiln[J]. Tobacco Regulatory Science, 2021, 7(5): 3777-3786.
- [7] Zhang M X, Duan Z H, Zhang B Y, et al. Electrochemical humidity sensor enabled self-powered wireless humidity detection system[J]. Nano Energy, 2023, 115: 108745.
- [8] Zheng F, Li M J, Li C P, et al. Wireless surface acoustic wave humidity sensor with chitosan/porous cyclodextrin-TiO₂ composites for monitoring air and human respiration[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2023, 379: 133235.
- [9] Zhang Z X, Gong H P, Yu C G, et al. An optical fiber humidity sensor based on femtosecond laser micromachining Fabry-Perot cavity with composite film[J]. Optics & Laser Technology, 2022, 150: 107949.
- [10] Zhang Y, Yang J D, Zhang M, et al. Long-period fiber grating humidity sensor based on spider silks[J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2022, 342: 113660.
- [11] 孙萌萌, 葛益娴, 沈令闻, 等. 基于电弧放电优化的光纤法珀湿度传感器[J]. 光学学报, 2022, 42(10): 1006002.
Sun M M, Ge Y X, Shen L W, et al. Optical fiber Fabry-Perot humidity sensor based on arc discharge optimization[J]. Acta Optica Sinica, 2022, 42(10): 1006002.
- [12] Lai Z C, Zhang Y, Chen W D, et al. High-sensitive and millisecond-response all-nanofiber-optic humidity sensor using evanescent coupling[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2023, 379: 133211.
- [13] Sahota J K, Gupta N, Dhawan D. Fiber Bragg grating sensors for monitoring of physical parameters: a comprehensive review [J]. Optical Engineering, 2020, 59(6): 060901.
- [14] Shadab A, Raghuvanshi S K, Kumar S. Advances in micro-fabricated fiber Bragg grating for detection of physical, chemical, and biological parameters: a review[J]. IEEE Sensors Journal, 2022, 22(16): 15650-15660.
- [15] Sun D D, Chen J G, Fu Y M, et al. A real-time response relative humidity sensor based on a loop microfiber coated with polyvinyl alcohol film[J]. Measurement, 2022, 187: 110359.
- [16] Wang N, Tong J H, Wang J J, et al. Polyimide-sputtered and polymerized films with ultrahigh moisture sensitivity for respiratory monitoring and contactless sensing[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(9): 11842-11853.
- [17] Kotresh S, Ravikiran Y T, Raj Prakash H G, et al. Humidity sensing performance of spin coated polyaniline-carboxymethyl cellulose composite at room temperature[J]. Cellulose, 2016, 23(5): 3177-3186.
- [18] 鲁志琪, 董锐敏, 刘昌宁. 基于涂覆石墨烯量子点-聚乙烯醇的拉锥细芯光纤的温湿度传感器[J]. 中国激光, 2023, 50(1): 0113020.
Lu Z Q, Dong R M, Liu C N. Temperature and humidity sensor based on tapered thin-core fiber coated with graphene quantum dots-polyvinyl alcohol[J]. Chinese Journal of Lasers, 2023, 50(1): 0113020.
- [19] Riza M A, Go Y I, Maier R R J, et al. Hygroscopicity enhancement of low temperature hydrothermally synthesized zinc oxide nanostructure with heterocyclic organic compound for humidity sensitization[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2021, 345: 130010.
- [20] 彭敏, 鲁志琪, 刘昌宁. FP腔与MZI级联的三参量同时测量的光纤传感器[J]. 光学学报, 2023, 43(1): 0106003.
Peng M, Lu Z Q, Liu C N. Fiber optic sensor for simultaneous measurement of three parameters in FP cavity and MZI cascade [J]. Acta Optica Sinica, 2023, 43(1): 0106003.
- [21] Lusiana R A, Nuryanto R, Dayanti D, et al. Synthesis and characterization of chitosan/polyvinyl alcohol immersed in sodium hydroxide thin film as a heterogeneous catalyst in biodiesel production[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2023, 251: 126378.
- [22] Li X J, Cheng Y, Zhang J F, et al. A programmable bilayer hydrogel actuator based on the asymmetric distribution of crystalline regions[J]. Journal of Materials Chemistry B, 2022, 10(1): 120-130.
- [23] Alam A, Zhang Y J, Kuan H C, et al. Polymer composite hydrogels containing carbon nanomaterials: morphology and mechanical and functional performance[J]. Progress in Polymer Science, 2018, 77: 1-18.
- [24] 马丽娜, 尚凡, 戚悦, 等. 湿端结构极简的低噪声低串扰光纤光栅水听器阵列[J]. 光学学报, 2023, 43(5): 0506004.
Ma L N, Shang F, Qi Y, et al. Low-noise and low-crosstalk In-line interferometric fiber Bragg grating hydrophone array with only FBGs at wet end[J]. Acta Optica Sinica, 2023, 43(5): 0506004.
- [25] 余文成, 欧维, 朱万旭, 等. 光纤光栅型钢绞线成品拉索的研制[J/OL]. 激光与光电子学进展, 2024, 61(15): 1506001. https://www.opticsjournal.net/Articles/HPAbstract?manu_number=L231569.
- [26] Yu W C, Ou W, Zhu W X, et al. Development of finished fiber-optic grating type steel strand ties[J/OL]. Laser & Optoelectronics Progress, 2024, 61(15): 1506001. https://www.opticsjournal.net/Articles/HPAbstract?manu_number=L231569.
- [27] Li Z W, Dong B, Chen E Q, et al. High sensitivity FBG humidity sensor coated with graphene and polyimide films[J]. Optical Fiber Technology, 2021, 66: 102635.
- [28] Garnica-Palafox I M, Estrella-Monroy H O, Vázquez-Torres N A, et al. Influence of multi-walled carbon nanotubes on the physico-chemical and biological responses of chitosan-based hybrid hydrogels[J]. Carbohydrate Polymers, 2020, 236: 115971.
- [29] Qi P J, Xu Z W, Zhang T, et al. Chitosan wrapped multiwalled carbon nanotubes as quartz crystal microbalance sensing material for humidity detection[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2020, 560: 284-292.
- [30] Panda P K, Yang J M, Chang Y H, et al. Modification of different molecular weights of chitosan by p-Coumaric acid: preparation, characterization and effect of molecular weight on its water solubility and antioxidant property[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 136: 661-667.
- [31] Shakeri A, Nakhjiri M T, Salehi H, et al. Preparation of polymer-carbon nanotubes composite hydrogel and its application as forward osmosis draw agent[J]. Journal of Water Process Engineering, 2018, 24: 42-48.
- [32] Huang Y W, Zeng M, Ren J, et al. Preparation and swelling properties of graphene oxide/poly(acrylic acid-co-acrylamide) super-absorbent hydrogel nanocomposites[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2012, 401: 97-106.
- [33] Zhu M Y, Liu X J, Tian Y P, et al. Dome-arrayed chitosan/PVA hydrogel-based solar evaporator for steam generation[J]. Scientific Reports, 2022, 12: 4403.
- [34] Sionkowska A, Kaczmarek B, Gnatowska M, et al. The influence of UV-irradiation on chitosan modified by the tannic acid addition[J]. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology, 2015, 148: 333-339.
- [35] Yang H, Chen X, Sun B N, et al. Fracture tolerance induced by dynamic bonds in hydrogels[J]. Journal of the Mechanics and Physics of Solids, 2022, 169: 105083.
- [36] Nguyen N T, Liu J H. Fabrication and characterization of poly(vinyl alcohol)/chitosan hydrogel thin films via UV irradiation[J]. European Polymer Journal, 2013, 49(12): 4201-4211.

Chitosan/Polyvinyl Alcohol/Nanocarbon Powder Composite Coated Fiber Bragg Grating Humidity Sensor

Chen Pengyu¹, Zhong Nianbing^{1*}, He Xuefeng¹, Xie Quanhua¹, Wan Bo², He Yuanyuan¹,
Wu Lei³, Liu Yang¹, Lai Dong³

¹Chongqing Key Laboratory of Optical Fiber Sensor and Photoelectric Detection, Chongqing Engineering Research Center of Intelligent Optical Fiber Sensing Technology, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China;

²Meishan San Su Shrine Museum, Meishan 620010, Sichuan, China;

³Chongqing Natural History Museum, Chongqing 400711, China

Abstract

Objective Humidity is an important factor affecting industrial production, crop planting, food processing, microbial culture, human health, and cultural relics preservation because it is easy for bacteria, fungi, and viruses to grow and reproduce under appropriate humidity. Especially in the high humidity environment, the surface of organic cultural relics (such as leather, bamboo, paper, and textiles) is prone to breed mold. However, in a dry (low humidity) environment, it is subject to cause dry cracking of cultural relics, and even result in oxidation and deterioration of cultural relics. Therefore, accurate *in-situ* real-time detection of environmental humidity of cultural relics preservation is vital for effective preventive protection of cultural relics. At present, the main sensors adopted for on-line humidity detection are electrochemical humidity sensor, surface acoustic wave humidity sensor, and fiber optic humidity sensor. Optical fiber sensors feature small size, high temperature resistance, corrosion resistance, electromagnetic interference resistance, and quasi-distributed measurement, and have become one of the most promising sensors for online relative humidity detection. However, it still faces the problems of low sensitivity, long response time, and low accuracy. Therefore, it is necessary to develop a fiber optic humidity sensor with high sensitivity, short response time, and high accuracy.

Methods To improve the performance of fiber Bragg grating (FBG) humidity sensors, firstly, we construct a new humidity-sensitive material composed of chitosan, polyvinyl alcohol, and nanocarbon powder. Secondly, the FBG humidity sensor is made. Thirdly, the principle of humidity detection by sensor is analyzed. Fourthly, the humidity measurement system is set up. Fifthly, the surface morphology and composition of the samples are characterized by scanning electron microscopy (SEM) and Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy. Additionally, the influence of the preparation conditions and the environment on the sensor performance is studied experimentally, and the output spectrum, sensitivity, response time, and accuracy of the sensor are tested.

Results and Discussions We develop an FBG humidity sensor based on nanochitosan/polyvinyl alcohol/nanocarbon powder composite organic film. The research results show that the humidity sensor yields the best performance when the nanocarbon powder doping mass fraction in the humidity sensitive film is 10% (Fig. 4) and the thickness of the humidity sensitive film is 185 μm (Fig. 5). The best performance sensor can perform highly sensitive, fast, and accurate detection of relative humidity (20%RH–90% RH) in the temperature range of 5–65 $^{\circ}\text{C}$, when the wavelength of the optical radiation source is 220–1200 nm and the light irradiation intensity is 50 mW/cm^2 . Sensor sensitivity humidity reaches 57.7 $\text{pm}/(\% \text{RH})$ [Fig. 5(d)], response time is 420 s, and recovery time is 540 s [Fig. 5(b)].

Conclusions We develop a new FBG humidity sensor based on nanochitosan/polyvinyl alcohol/nanocarbon powder composite organic film. The presence of a large number of hydroxyl and amino groups in the chitosan/polyvinyl alcohol complex enhances the swelling effect of the polymer. Additionally, the nanocarbon powder with a larger surface area to the chitosan/polyvinyl alcohol complex enhances the water adsorption, greatly improving the sensitivity and response rate of the sensor to humidity. The reference grating is employed to decouple the temperature. The creative utilization of black PTFE capillary packaging structure eliminates the light interference on the FBG humidity sensor coated with humidity sensitive materials. Our research has application significance in *in-situ*, real-time, and online humidity detection, and also provides a new solution for humidity detection and sensing.

Key words fiber Bragg grating; humidity sensor; sensitivity; response time; accuracy