

· 研究论文 ·

## 基于蒸腾驱动的柞蚕超纤纸电化学传感器的设计、制备及其溶剂在线鉴别应用研究

孙奕<sup>1</sup> 吴伟<sup>2</sup> 文飘<sup>1</sup> 任婧<sup>1</sup> 郑可<sup>2\*</sup> 高文丽<sup>1\*</sup> 凌盛杰<sup>1,3,4\*</sup>

(<sup>1</sup>上海科技大学物质科学与技术学院 上海 201210)

(<sup>2</sup>安徽农业大学材料与化学学院 合肥 230023)

(<sup>3</sup>先进医用材料与医疗器械全国重点实验室(上海科技大学) <sup>4</sup>上海临床医学中心 上海 201210)

**摘要** 以具有优异耐溶剂性能的柞蚕超纤纸为基材, 结合二硫化钼(MoS<sub>2</sub>)功能单元, 成功开发出一种可持续、高灵敏的柞蚕超纤纸电化学传感器. 该传感器的电化学传感原理源于蒸腾驱动的发电机制. 由于不同溶剂与传感器产生不同的相互作用, 从而产生具有差异性的蒸腾驱动电信号. 虽然这些电信号具有谱带形状的复杂性, 缺乏尖锐峰或特异性的突变点, 但对特定溶剂体系展现出高度可重复的变化趋势. 因此, 进一步采用前馈神经网络构建了基于柞蚕超纤纸电化学传感器的溶剂识别模型, 以处理和分析这些复杂但重复性高的电信号. 所构建的AI驱动的柞蚕超纤纸电化学传感器不仅能准确鉴别化学结构和性质高度相似的溶剂如甲醇、乙醇、异丙醇和去离子水等, 还能识别化学性质相似的混合溶剂体系, 如不同比例的乙醇和水的混合溶剂体系. 在100次的识别测试中, 准确率为100%. 本研究所开发的AI驱动的柞蚕超纤纸电化学传感器为实现快速、准确的溶剂检测提供了一种便捷、经济有效的方法, 在酒精检测、环境监测和化学分析等领域具有重要意义.

**关键词** 柞蚕超纤纸, 共熔溶剂, 分子解聚, 电化学传感器, 深度学习

**引用:** 孙奕, 吴伟, 文飘, 任婧, 郑可, 高文丽, 凌盛杰. 基于蒸腾驱动的柞蚕超纤纸电化学传感器的设计、制备及其溶剂在线鉴别应用研究. 高分子学报, doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2024.24050

**Citation:** Sun, Y.; Wu, W.; Wen, P.; Ren, J.; Zheng, K.; Gao, W. L.; Ling, S. J. Design, preparation, and solvent identification application of *antheraea pernyi* silk paper-based electrochemical sensor. *Acta Polymerica Sinica*, doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2024.24050

溶剂的迅速且精确检测对环境监控、食品安全、生物医学以及化学工业领域至关重要<sup>[1,2]</sup>. 目前, 主要的溶剂检测技术包括色谱法<sup>[3]</sup>、质谱法<sup>[4]</sup>和光谱法<sup>[5-7]</sup>. 例如, 气相色谱法基于物质在气相中的运动速度差异来分离溶液, 适合挥发性和半挥发性有机溶剂的检测. 而高效液相色谱法通过高压将溶液推过固定相, 依据组分在移动相和固定相中的分配系数差异来识别溶剂类型, 适用于检测无法挥发或热不稳定的溶剂. 尽管这些

方法在精度和可靠性方面表现卓越, 但它们通常涉及高昂的测试成本、复杂的操作流程和较长的分析时间. 这些限制在需要快速现场检测或连续监测的情况下变得尤为明显, 例如, 在环境污染事故的紧急响应或食品安全的快速检测中, 这些传统方法往往无法满足需求.

鉴于此, 近年来研究者们已开发出多种基于小分子的荧光<sup>[8]</sup>、发光<sup>[9]</sup>和比色传感器<sup>[10]</sup>, 旨在弥补传统溶剂检测技术在灵敏度、快速响应、成

高分子优秀青年学者专辑特约论文; 2024-02-20收稿, 2024-04-01录用,

网络出版; 国家自然科学基金(基金

金号 21935002、52322305 和 22105003)资助项目.

\* 通信联系人, E-mail: zhengke@ahau.edu.cn; gaowl@shanghaitech.edu.cn; lingshj@shanghaitech.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2024.24050

本效率和便携性方面的不足. 这些化学传感器主要基于质子转移、水诱导染料与阴离子解离、水诱导质子化、水诱导聚集和水配体交换等原理<sup>[11]</sup>, 均依赖于水分子的化学性质. 因此, 它们主要适用于检测有机溶剂中的水分含量, 而不适用于其他类型的溶剂. 尽管如此, 这些化学传感器大多存在诸如高成本、不可逆性、复杂的合成步骤、较低的灵敏度和慢反应时间等问题. 因此, 开发出一种简单、快速且可靠的化学传感器, 用于有机溶剂的识别和筛选, 仍是一项迫切的实际需求.

最近开发的蒸腾驱动电动发电机(TEPG)展现了成为一种理想解决方案的潜力, 尽管其在溶剂检测领域的应用研究尚处于初步阶段. TEPG产生电压的过程可以简要描述为极性溶剂在电能转换材料(ECM)上的部分渗透现象, 即TEPG的非对称性润湿作用, 进而促成电子液压流的生成<sup>[12]</sup>. 在这种非对称润湿环境下, 极性溶剂与ECM接触面会形成电双层, 降低湿润区域的表面能. 电双层在湿润和干燥界面处诱导质子积聚, 从而在湿端和干端之间产生电势差. 此外, 溶剂浓度梯度在两侧驱动质子沿着毛细管流动, 产生类似于流动的电流.

在之前的研究中, TEPG主要应用于纳米发电机领域<sup>[13-15]</sup>. 这些研究集中于优化极性溶剂(特别是水)与TEPG之间的溶剂化作用, 目标是提高设备的输出电流和电压. 然而, 往往忽视了TEPG对极性溶剂蒸腾过程的高度敏感性. TEPG产生电压的机理基于极性溶剂的部分渗透, 这一过程可以通过选用适当的基底材料来加速, 从而达到秒级甚至更快的渗透速率. 因此, TEPG具备极高的时间分辨率, 这使得其能够快速检测不同的溶剂. 由于不同溶剂(具有不同介电常数)在TEPG系统中的蒸腾速率不同, 所产生的电流或电压的持续时间和形态也会有所差异, 这为通过TEPG实现溶剂的精准识别提供了可能性<sup>[16]</sup>. 此外, 由于非极性溶剂缺乏极性并且不能解离离子来降低ECM的表面能, 它们在TEPG中无法产生电压, 从而为极性和非极性有机溶剂的分类提供了一种新的方法<sup>[16]</sup>.

本研究致力于开发一种基于TEPG技术的电化学传感器, 目标是实现对不同溶剂类型的快速且准确识别. 在电化学传感器的众多类型中, 纸

基传感器因其便携性和易于批量生产的优势而受到关注<sup>[17-19]</sup>. 这些传感器通常采用棉花、木材等材料制成的纸张作为基质, 其主要由植物纤维构成<sup>[20]</sup>. 然而, 由于这些材料对溶液的耐受性较差, 它们并不适合应用于多样性、精确性和稳定性要求较高的溶剂电化学传感领域. 为此, 本研究采用耐溶剂的柞蚕丝作为原料, 通过绿色环保的自上而下超纤剥离技术和抄纸工艺, 制备出多孔、力学性能优异且具有高极性溶剂亲和性的柞蚕丝超纤纸. 进一步采用液相沉积法, 将具备高表面积、卓越的表面活性和可调的电导率等优点的ECM材料——二硫化钼( $\text{MoS}_2$ )沉积到超纤纸表面, 制得耐溶液且稳定性高的纸基溶剂检测传感器. 为了提升传感器的智能化和灵敏度, 我们将柞蚕丝超纤纸基溶剂检测传感器与在线检测平台通过物联网技术整合, 并构建了基于深度学习的分类模型, 实现对传感器电压信号的实时在线分析处理. 这种方法能够根据电压信号的幅度和波形特征, 快速准确地识别4种常见极性溶剂(如甲醇、乙醇、异丙醇和水). 在100次独立测试中, 该传感器展现了100%的识别准确性. 考虑到其在检测效率、准确性以及成本、便携性和环境友好性方面的显著优势, 该柞蚕丝超纤纸电化学传感器预期将广泛应用于酒精检测、环境监测、化工生产检测和食品加工等领域.

## 1 实验部分

### 1.1 原料与试剂

柞蚕茧购自森林生态农业有限公司; 碳酸钠、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF), 均为分析纯(AR), 购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 四水合钼酸钠、硫脲、甜菜碱、草酸, 均为分析纯(AR), 购自上海麦克林生化科技有限公司; 甲醇、乙醇、异丙醇, 均为分析纯(AR), 购自国药集团化学试剂有限公司. 所有试剂均为市售, 并在没有进一步纯化情况下使用.

### 1.2 柞蚕丝超纤纸的制备

取20 g柞蚕茧, 置于0.02 mol/L的碳酸钠水溶液中, 煮沸30 min做脱胶处理, 该脱胶过程重复两次. 脱胶完成后, 在蒸馏水中充分洗涤, 在室温下风干备用. 随后, 将甜菜碱、草酸、去离子水按照1:1:10的摩尔比在封口瓶中搅拌均匀, 于100 °C的温度下溶解至透明状态制备低共熔溶剂

(DES); 脱胶后的柞蚕丝纤维以1:30的固液比加入上述低共熔溶剂中, 在90 °C下疏解6 h, 混合体系在9000 r/min的条件下匀浆均质5 min, 过滤后得到浆状丝纤维水分散液体. 将500 mL丝纤维水分散液通过造纸框架(100目, 宽×长为210 mm × 300 mm, 时光匠人有限公司, 中国)抄造柞蚕超纤纸张, 制备得到40 g/m<sup>2</sup>的柞蚕超纤纸, 于室温下干燥成型.

### 1.3 二硫化钼的制备

将1.359 g 四水合钼酸铵(1.1 mmol)和2.512 g 硫脲(3.3 mmol)溶于38 mL的去离子水中, 再将混合溶液加入50 mL以特氟龙为内衬的水热釜中, 在180 °C下反应24 h. 待水热釜自然冷却至室温后, 通过真空抽滤法收集上述反应的产物, 并依次用去离子水和乙醇对其洗涤, 充分洗涤后放置在60 °C烘箱中进行干燥处理, 得到二硫化钼粉末.

### 1.4 柞蚕超纤纸电化学传感器的制备

将1 g二硫化钼粉末分散在1 g去离子水中, 超声处理1 h, 使其分散均匀. 将1.2节中制备得到的柞蚕超纤纸裁剪成1 cm × 4 cm的方形片状, 再将其浸入分散均匀的二硫化钼水溶液中, 在60 °C烘箱中干燥2 h, 制备得到柞蚕超纤纸电化学传感器.

### 1.5 材料表征

在温度21 °C、湿度RH60%的环境中, 采用JSM-7800F Prim扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)对样品的表面形貌和微观结构进行表征分析, 同时采集样品的能量色散X射线谱图(energy dispersive X-ray spectroscopy, EDS), 分析样品表面的元素分布. 采用Bruker Tensor 27傅里叶变换红外光谱分析仪(FTIR)采集原始柞蚕丝纤维以及处理后的微、纳纤维的红外图谱; 采用Bruker D8 Advance采集样品的X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)图, 对样品进行表征分析, 探究原始柞蚕丝纤维以及处理后的微、纳纤维的结晶峰变化情况以及传感器中二硫化钼的晶体结构.

### 1.6 电压信号的特征分析

首先进行溶剂扩散速率分析: 将传感器固定于直尺上, 依次浸入甲醇(MeOH)、乙醇(EtOH)、异丙醇(IPA)和去离子水(DI)中, 记录不同时间下溶液在传感器上的扩散距离. 接下来分析溶液体积对电压信号的影响: 在传感器表面滴加不同体

积(3、5、7、10 μL)的去离子水, 使用电化学工作站采集所产生的电压信号. 此外, 研究盐溶液浓度对电压信号的影响: 在传感器表面滴加不同浓度(0.01、0.1、1、5 mol/L)的氯化钠溶液(各10 μL), 并同样采集电压信号. 进一步分析不同体积分数乙醇溶液(体积分数范围为10%~100%)对电压信号的影响. 最后, 研究不同类型溶剂(甲醇、乙醇、异丙醇、去离子水)对电压信号的影响, 每种溶剂滴加10 μL. 为了评估传感器的重复性, 对水、甲醇、乙醇溶液各滴加10 μL进行3次连续测试.

### 1.7 深度学习模型的构建

本研究首先构建了用于模型训练的数据集, 包含甲醇、乙醇、异丙醇和去离子水在柞蚕超纤纸电化学传感器中产生的电压信号. 为确保数据的一致性, 每种溶剂的滴加量均为10 μL, 并对每种溶剂采集20组电压信号以增加数据的可靠性. 以每组溶液前40 s产生的电压信号为数据集, 即每个样本包含400个信号点. 数据集随机分为训练集和测试集, 比例为8:2. 在深度学习算法的基础上, 构建了一种典型的前馈神经网络模型: 含有3个密集层的密集连接神经网络(dense neural network). 模型的第一层包含256个神经元, 第二层包含128个神经元, 均采用ReLU (rectified linear unit)作为激活函数. 最后一层与溶剂类别数量相等的神经元层使用Softmax激活函数, 以适应多类别输出的需求. 在模型训练过程中, 标签数据被转换成独热编码格式(one-hot encoding), 并采用Adam优化器以及分类交叉熵(categorical crossentropy)作为损失函数. 模型在Python 4.12环境下完成构建, 并在200个训练周期(epochs)中进行学习.

模型的性能评估依据2个关键指标: 准确率(accuracy)和损失(loss). 准确率是一个直观的性能衡量指标, 定义为正确预测的样本数占总样本数的比例, 计算公式如下:

$$\text{Accuracy} = \frac{\text{正确预测的样本数}}{\text{总样本数}} \quad (1)$$

损失函数则用于评估模型预测值与真实值之间的差异. 在分类问题中, 采用交叉熵损失(cross-entropy loss)函数, 其计算公式如下:

$$\text{Loss} = -\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{c=1}^C y_{ic} \lg(\widehat{y}_{ic}) \quad (2)$$

### 1.8 溶剂识别在线检测平台的建立

利用Python的Tkinter图形用户界面(GUI)库



和物联网技术(IoT), 我们开发了一个先进的溶剂识别在线检测平台. 该平台主要用于收集和在线分析基于 TEPG 技术在柞蚕超纤纸电化学传感器上产生的溶剂电压信号. 在此系统中, 电压模块首先捕获待测溶剂的电压信号, 然后通过 IoT 技术实时将数据传输至电脑端. 电脑端接收到的信号数据随后被送入预先构建的深度学习模型进行分析和处理. 最终, 实时的检测结果将直观地显示在用户界面上, 实现了对溶剂类型的快速且准确识别.

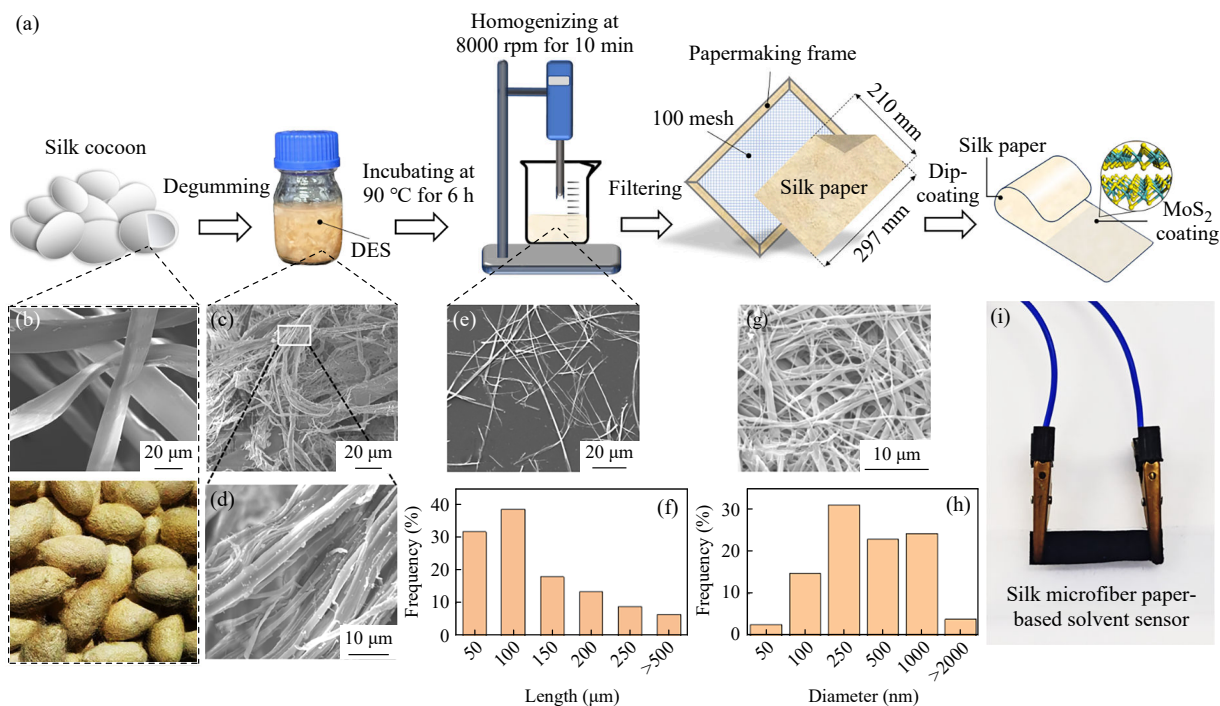
## 2 结果与讨论

### 2.1 柞蚕丝超纤纸基溶剂电化学传感器的制备

本研究选择柞蚕丝作为溶剂电化学传感器的基材, 主要是因为其具有出色的耐溶剂性和对极性溶剂的良好浸润能力. 柞蚕丝能够耐受多数极性溶剂, 如水、醇类、*N,N*-二甲基甲酰胺等, 并与这些溶剂保持良好的浸润性<sup>[21]</sup>. 为了提升传感器基材的浸润性, 发展了一套环保且可放大的工艺来提取柞蚕丝的超细微纳纤维(简称为超纤). 具体而言, 通过甜菜碱/草酸/水体系建立的低

共熔溶剂(DES)成功地破坏了柞蚕丝纤维间的非共价相互作用, 实现了高效且可控的超纤提取(图 1(a)). 如图 1(b)所示, 原始柞蚕丝纤维呈现绸带状结构, 直径约 30~50  $\mu\text{m}$ . 经过 90  $^{\circ}\text{C}$  下 DES 处理 6 h 后, 这些纤维被疏解为直径约 2~6  $\mu\text{m}$  的更细小纤维(图 1(c)和 1(d)), 展现了显著的分散性. 随后, 经过短时间(5 min)且轻微的机械处理(8000 r/min), 获得了单一分散的柞蚕丝超纤. 这些纤维大部分长度分布在数百微米至数毫米, 长径比超过 200 (图 1(e)和 1(f)).

在制备超纤纸张方面, 采用了简单的纸张抄造方法, 将这些柞蚕丝纤维转变为传感器的基底材料. 尽管抄造过程中使用的过滤框架孔隙为 100 目(150  $\mu\text{m}$ ), 但如图 1(g)和 1(h)所示, 所得超纤纸张中包含了大量直径在数百纳米的极细柞蚕丝纤维. 进一步的分析表明, 超纤纸张中 90% 以上的纤维直径分布在 100~1000 nm 的范围内(图 1(h)). 这归功于高长径比的柞蚕丝纤维在过滤抄造过程中能有效缠结, 形成纤维网络结构. 这种结构使得更细小的纤维(如直径 50~100 nm)也能被有效截留在纤维网络中, 实现了层级毛细通道的构造.

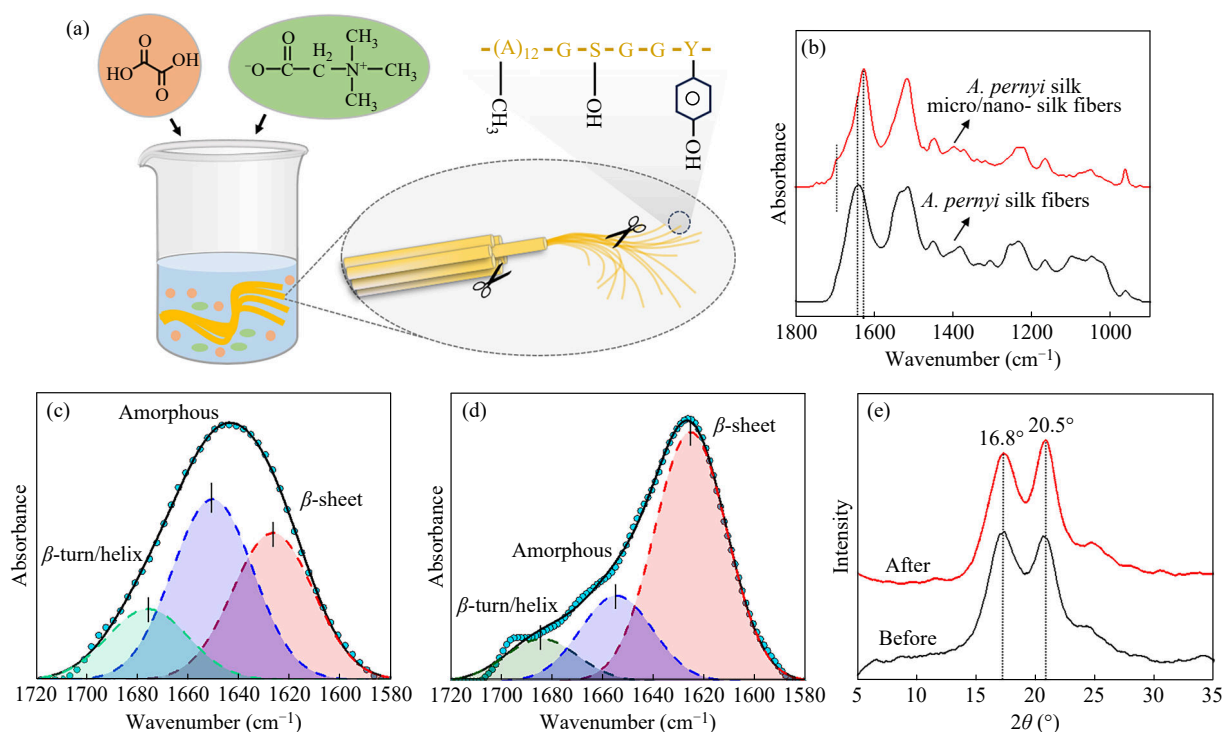


**Fig. 1** The strategy of *A. pernyi* silk micro-/nano-fibers isolation to prepare silk-based paper. (a) The route of *A. pernyi* silk-based paper preparation. (b) The SEM image of *A. pernyi* silk fibers and the silk cocoon. (c, d) The SEM images of the disassembled *A. pernyi* silk microfibers after DES treated at 90  $^{\circ}\text{C}$  for 6 h. The morphology (e) and the length distribution (f) of *A. pernyi* silk micro/nano-fibers after homogenizing at 8000 r/min for 5 min. The surface morphology (g) of *A. pernyi* silk-based paper and the diameter distribution (h) of these micro/nano-fibers in *A. pernyi* silk-based paper. (i) The *A. pernyi* silk paper-based electrochemical sensor.

在制备过程的最后阶段, 将柞蚕丝超纤纸张浸入二硫化钼水分散液中. 利用柞蚕丝超纤特有的超细结构效应, 二硫化钼得以在纸张构成的层级网络中均匀分散. 这一步骤是关键, 因为它确保了二硫化钼的有效渗透和分布, 从而增强了传感器的性能. 随后, 将纸张烘干, 得到了柞蚕丝超纤纸基的溶剂电化学传感器(图1(i)). 这一过程不仅简单高效, 而且能够确保传感器材料具有良好的电化学性能和结构稳定性, 从而为精确和可靠的溶剂检测提供了重要基础.

## 2.2 低共熔溶剂体系解聚丝超纤的分子机制

为探究低共熔溶剂体系对柞蚕丝纤维结构解聚的具体作用, 本研究借助红外光谱技术, 对丝纤维在不同处理阶段的分子构象进行了分析. 研究表明, 低共熔溶剂体系(由草酸和甜菜碱构成, 其中草酸为氢键供体, 甜菜碱为氢键受体)中丰富的氢键网络, 可以破坏柞蚕丝蛋白分子间的氢键, 在柞蚕丝蛋白间形成溶剂化层, 进而将柞蚕丝纤维的原始绸带状结构逐渐解聚, 进而形成微米至纳米尺度的超纤(如图2(a)所示).



**Fig. 2** The conformation of *A. pernyi* silk protein after isolation. (a) The treatment of DES to disassemble *A. pernyi* silk fibers. (b) The IR spectra of original *A. pernyi* silk fibers and *A. pernyi* silk micro/nano-fibers. The deconvolution results of original *A. pernyi* silk fibers (c) and *A. pernyi* silk micro/nano-fibers (d). (e) The XRD patterns of original *A. pernyi* silk fibers and *A. pernyi* silk micro/nano-fibers.

红外光谱数据(图2(b))显示, 处理后的柞蚕丝超纤在1650 cm<sup>-1</sup>波数处出现与蛋白质无定形区域相对应的峰, 同时在1621 cm<sup>-1</sup>波数处出现与β-折叠构象相关的峰. 进一步对红外图谱中的酰胺I区域进行分峰分析(详见图2(c)和2(d)), 发现处理后纤维中的β-折叠含量显著上升, 由原始的23.6%增加至42.4%, 并在1698 cm<sup>-1</sup>出现与反平行β折叠和β转角相关的峰. 考虑到处理后微、纳纤维的得率高达95%以上, 这一变化尤为显著.

此现象表明, 在低共熔溶剂处理过程中, 主

要受到影响的是处于无定形构象的丝蛋白分子网络, 而非高度有序的β-折叠区域. 从高分子物理学的视角来看, 这一发现具有合理性. 由于无定形丝蛋白分子网络具有更大的自由体积, 溶剂分子更容易通过这些自由体积渗透到丝蛋白分子网络中, 进而破坏丝蛋白分子间的氢键. 这导致无定形丝蛋白分子周围形成溶剂化层, 加剧了无定形丝蛋白分子的溶胀和溶解程度. 相反, β-折叠结构由于其高度有序、致密且疏水的特性, 在低共熔溶剂处理过程中保持相对稳定, 无论是水分子还是其他溶剂分子都难以对其造成破坏. 因



此, 解聚后获得的超细纤维展现出比原始丝纤维更高的 $\beta$ -折叠含量.

与此同时, 研究还发现处理后纤维中螺旋及转角构象的蛋白质含量由26.2%降低至12.7%. 基于这些观察结果, 可以合理推测低共熔溶剂能够渗透到柞蚕丝蛋白的螺旋构象, 并破坏螺旋构象. 此外, 从图2(e)中可见, 处理前后的柞蚕丝超纤的结晶峰并未出现显著变化, 微纤处理前的柞蚕丝超纤结晶度为47.66%, 微纤处理后的柞蚕丝超纤结晶度为47.60%. 这表明该低共熔溶剂体系在有效削弱纤维间界面相互作用的同时, 并未对纤维内部的介观结构造成明显破坏. 这一发现进一步证实了低共熔溶剂体系对丝纤维的解聚过程并未对丝蛋白的 $\beta$ -折叠结构产生实质性影响.

### 2.3 传感器的结构表征

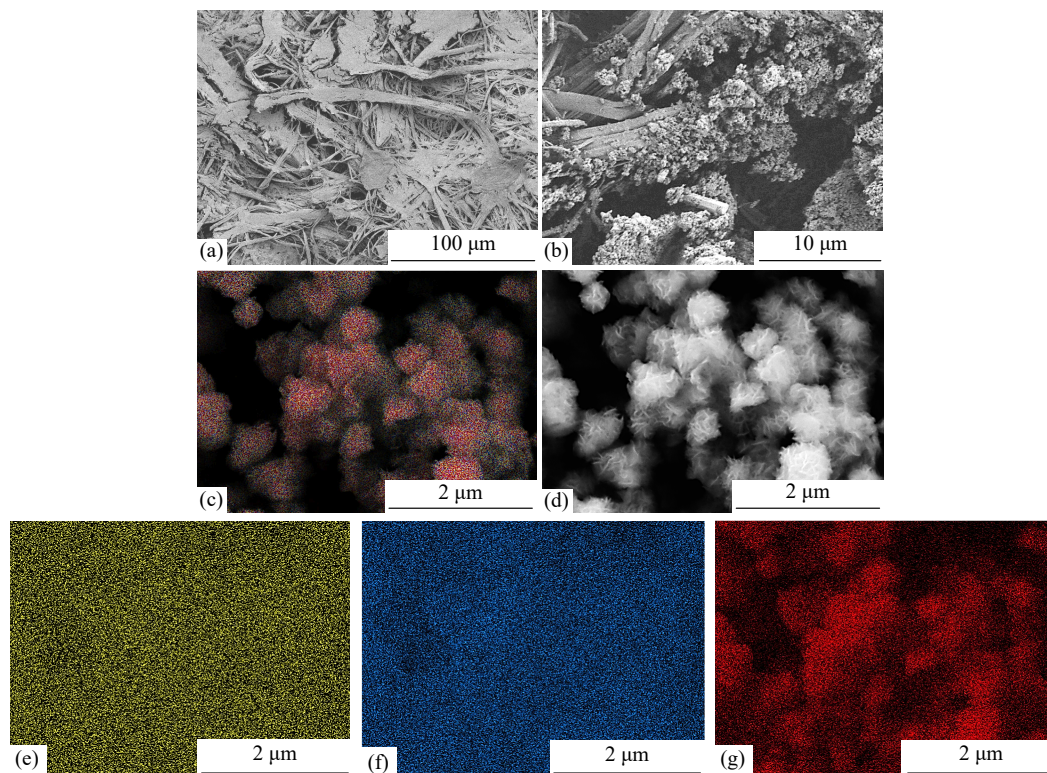
#### 2.3.1 表面形貌和元素分布分析

扫描电子显微镜(SEM)图像清晰地揭示了柞蚕丝超纤纸张的微观结构, 如图3(a)和3(b)所示. 图像显示, 纸张是由不同尺寸的纤维交织形成的, 其中二硫化钼在纤维上密集沉积, 并展现出独特的花朵状形貌. 这些纳米结构的直径大约在

200~500 nm之间, 具有显著的表面粗糙度. 这一特点导致比表面积的增加和离子亲和力的提升, 从而显著提高了传感器的灵敏度和电化学活性<sup>[22]</sup>. 同时, 能量色散X射线谱图(EDS, 图3(c)~3(g))进一步证实了钼(Mo)和硫(S)元素在柞蚕丝纤维上的均匀分布, 表明二硫化钼粉末在纤维上实现了均匀涂覆. 此外, 氧(O)元素在纤维上的均匀分布表明了氧掺杂的发生. 这种掺杂能够改变电荷传输路径和电化学活性位点, 有效增强柞蚕丝超纤纸张表面二硫化钼的亲水性和导电性.

#### 2.3.2 X-射线衍射分析

二硫化钼主要存在于1T和2H这2种晶相形式. 这2种晶相对传感器的电化学活性和灵敏度产生显著影响. 具体来说, 1T相的二硫化钼是一种金属相, 而2H相则表现为半导体相, 两者在晶体结构上有显著区别<sup>[23]</sup>. 通常, 2H相呈现六角晶系特征, 而1T相则表现为三方晶系. 为了分析本研究所制备的二硫化钼的晶态结构, 我们采用了X射线衍射技术(XRD). 如图4所示, 二硫化钼样品在 $2\theta=9.2^\circ$ 和 $18.4^\circ$ 处分别显示出(001)和(003)具有2倍数关系的衍射峰. 这2个衍射峰的特征与



**Fig. 3** (a) SEM image of *A. pernyi* silk-based paper; (b) SEM image of *A. pernyi* silk paper-based electrochemical sensor deposited with  $\text{MoS}_2$ ; (c) EDS layered image; (d) Electron image. Elemental mapping of S (e), Mo (f), and O (g) on the *A. pernyi* silk-based paper electrochemical sensor deposited with  $\text{MoS}_2$ .

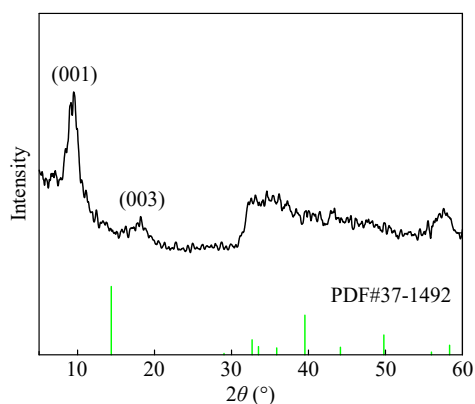


Fig. 4 XRD patterns of  $\text{MoS}_2$  in *A. pernyi* silk paper-based electrochemical sensor.

1T相一致<sup>[22,24,25]</sup>,表明传感器表面的二硫化钼主要由1T相组成.在1T相中,层间距较大,通常导致较低角度处的衍射峰出现.此外,这种2倍数关系通常标志着晶体中特定晶面间的对称性和重复性,进一步证实了1T相的存在.而在 $2\theta=14.2^\circ$ 处没有观察到衍射峰,这表明样品中缺乏2H相的二硫化钼或者2H相含量非常低.因此,XRD结果表明柞蚕丝超纤纸电化学传感器表面的二硫化钼主要由1T相构成.1T相的二硫化钼因其较高的电导率和较低的能隙,在提高传感器的电化学活性和灵敏度方面起到了积极的促进作用.

#### 2.4 溶剂扩散速率评估

在本研究中,我们选择了4种常见的极性溶剂——甲醇、乙醇、异丙醇和去离子水,来评估它们在柞蚕丝超纤纸基电化学传感器中的扩散情况.如图5所示,实验结果表明甲醇的扩散速率最快,其次是乙醇和去离子水,而异丙醇的扩散速率相对较慢.这些观察结果可归因于柞蚕纤维

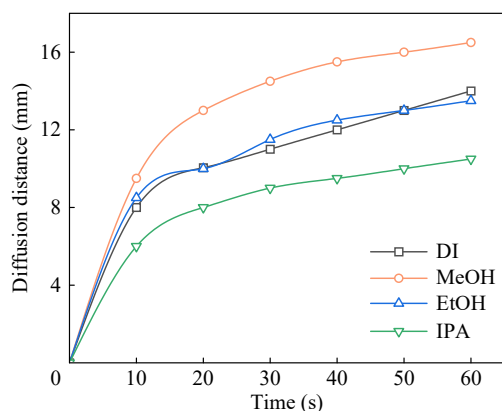


Fig. 5 Diffusion distance of methanol (MeOH), ethanol (EtOH), isopropanol (IPA) and deionized water (DI) in *A. pernyi* silk paper-based electrochemical sensor.

的特性.柞蚕纤维主要由丝蛋白构成,并且在经过化学处理和超声处理后,纤维表面会暴露出大量极性含氧基团,从而增强其亲水性和极性<sup>[21]</sup>.

这种化学特性导致柞蚕超纤纸基体与不同溶剂接触后,会在毛细管张力和亲疏水力的驱动下发生溶剂的扩散.随着从异丙醇到乙醇再到甲醇,碳链长度逐渐变短,极性逐渐减弱.因此,甲醇在与柞蚕超纤纸接触时表现出最快的扩散速率.溶剂的快速扩散有助于其更容易被吸收和渗透,从而能显著提高电化学传感器的电压响应.这说明不同溶剂的扩散速率可能会导致传感器对不同溶剂的响应时间和灵敏度存在差异,这对于传感器的设计和应用具有重要意义.

#### 2.5 电压信号影响因素分析

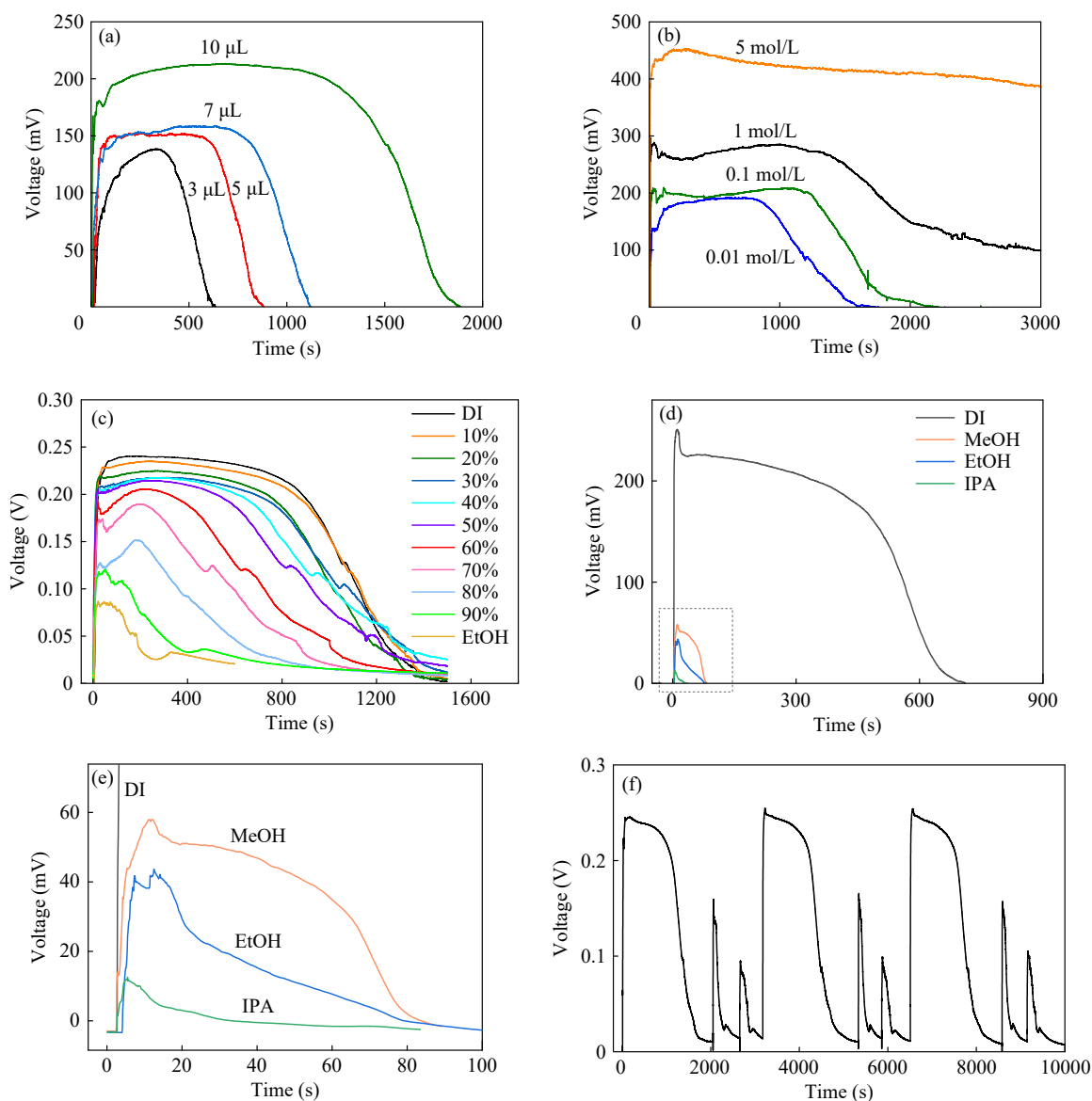
我们分析了溶剂的3个主要性质——体积、离子浓度,以及溶液的极性——对柞蚕丝超纤纸基电化学传感器电压信号的影响.具体而言,在室温( $21^\circ\text{C}$ , 80% RH)下分别滴加不同体积的去离子水到柞蚕丝超纤纸基电化学传感器表面.如图6(a)所示,观察到电压信号的强度随着滴加体积的增加而提升,同时电压信号持续的时间也随之延长.这一现象可归因于传感器接触面积的固定性质,导致较大体积的溶液完全蒸发所需时间更长,从而电压信号持续时间相应增长.

进一步,为了探索离子浓度对电压信号的影响,向传感器表面分别滴加了 $10\ \mu\text{L}$ 不同浓度的氯化钠溶液.如图6(b)所示,随着氯化钠溶液浓度的提升,电压信号的强度也相应增加.这是因为氯化钠溶液比纯水更易于电离,电离后的离子与带负电的二硫化钼形成双电层,并向低阳离子浓度的干燥区域扩散<sup>[26]</sup>.因此,随着溶液中离子浓度的增加,电压信号的强度也随之增强.

最后,为了评估溶液极性对电压信号的影响,研究了不同体积分数乙醇溶液对传感器产生的电压信号特性.在室温下滴加了 $10\ \mu\text{L}$ 不同体积分数的乙醇溶液后,如图6(c)所示,发现乙醇溶液的体积分数越低(即极性越强),产生的电压信号和持续时间越长.随着乙醇溶液体积分数的减少,溶液中水的比例增加,导致电压信号的特征逐渐趋近于去离子水的特性.

#### 2.6 对不同溶剂响应的差异性分析

在室温条件下,分别滴加 $10\ \mu\text{L}$ 的甲醇、乙醇、异丙醇和去离子水到柞蚕丝超纤纸基电化学



**Fig. 6** Voltage signals generated by different dropping amounts of deionized water (DI) (a), voltage signals generated by sodium chloride solutions of different concentrations (b), and voltage signals generated by ethanol (EtOH) solutions with different volume fractions (c). (d, e) The generation of voltage signals from deionized water (DI), methanol (MeOH), ethanol (EtOH), and isopropanol (IPA) solutions on an electrochemical sensor. (f) Repeatability testing of signals from *A. pernyi* silk paper-based electrochemical sensor. (The online version is colorful.)

传感器表面，并记录相应的电压信号(图6(d)和6(e)). 实验结果显示，不同溶液在传感器表面的蒸腾过程中产生的电压信号表现出显著的差异. 这些差异主要源于各溶液所固有的物理化学特性，例如溶液的黏度、表面张力、电导率、介电常数等，以及它们在传感器表面形成的接触角的不同.

理论上，流动电位与溶液的物理化学属性，如表面张力和介电常数，呈正相关关系，而与溶液的黏度、接触角和电导率呈负相关<sup>[27]</sup>. 这种关

系意味着，这些属性对于电压信号的响应有着显著的影响. 例如，具有较高表面张力的溶液可能导致更强的电压信号，反映出其与传感器材料的强烈相互作用. 相反，较高的黏度会降低电压响应，因为黏度较高的溶液在传感器表面扩散较慢，影响了电压信号的生成.

这种相关性对于设计和优化电化学传感器极为重要，尤其是在区分不同类型的溶剂方面. 通过理解不同溶剂的物理化学性质如何影响电压信号，可以更精准地调节传感器的性能，以识别和



区分各类溶剂. 例如, 设计传感器时可以特别考虑溶剂的表面张力和黏度等参数, 以确保传感器能够有效地区分具有不同物理化学特性的溶剂. 这样的设计思路不仅提高了传感器的灵敏度, 也增强了其对特定溶剂的选择性.

## 2.7 对不同溶剂响应差异的可重复性分析

为了进一步验证本研究开发的电化学传感器在进行多次重复测试时信号的重复性, 在传感器表面有序地滴加水、甲醇、乙醇溶液, 并重复3次该测试过程, 同时记录相应的电压信号. 实验结果如图6(f)所示, 观察到在连续多次使用不同溶剂的测试中, 电压信号的特征基本保持一致. 尽管每次测试中存在轻微的信号波动, 但整体来看, 每次测试产生的信号强度、信号特征以及持续时间在各次重复实验中都显示了较高的一致性.

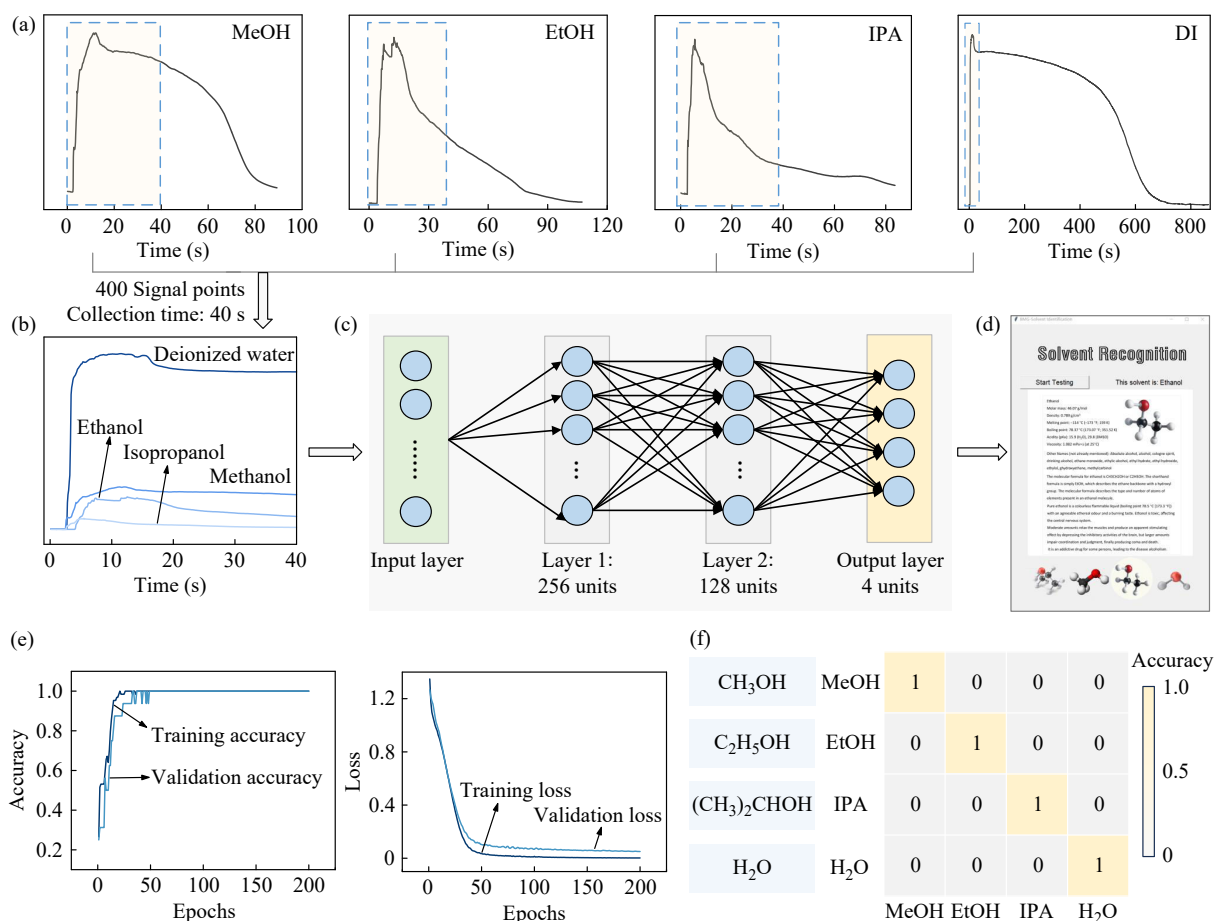
这一实验结果不仅证实了该传感器具有良好的稳定性, 也表明该传感器能够承受多次重复使

用而不失效. 这种重复性对于实际应用而言极为重要, 因为它意味着单个传感器可以在多次实验中提供可靠且一致的性能, 从而降低了使用成本并提高了操作效率. 这一点对于需要频繁或长期监测溶剂的应用场景尤其重要, 如环境监测、化工生产等领域.

## 2.8 在线检测平台的搭建与溶剂识别的实现

为了实现柞蚕丝超纤纸基溶剂传感器的在线检测功能, 基于Tkinter库、物联网技术和深度学习算法, 成功搭建了一个溶剂识别的在线检测平台. 该平台的核心组成部分包括柞蚕丝超纤纸基电化学传感器、电压模块和电脑端的GUI界面. 电压模块负责接收传感器表面在溶剂蒸腾过程中产生的电压信号, 并将这些信号实时传输至电脑端(图7(a)~7(d)).

在电脑端, 利用Tkinter库设计构建了一个易于操作的GUI界面(图7(d)), 该界面不仅提供了控制检测过程的功能, 还能实时显示溶剂识别结



**Fig. 7** (a) The voltage signals from MeOH, EtOH, IPA, and DI as detected by the electrochemical sensors, (b) Model input: signals collected within 40 s. Structure of deep learning model (c) and GUI developed by tkinter library (d). (e) The accuracy and loss of the deep learning model. (f) 100 test Results of the solvent identification online monitoring platform.

果. 而溶剂的电压信号识别主要依赖于我们设计的基于密集连接神经网络(dense neural network)的深度学习模型. 该模型的架构包括三层密集连接层(图7(c)), 前两层分别配备了256和128个神经元, 并采用ReLU激活函数, 以增强处理非线性问题的能力. 最后一层是输出层, 使用Softmax激活函数, 使模型能够将输出结果转化为概率分布, 从而实现对不同溶剂类型的有效分类.

为了训练和验证该深度学习模型, 采集了甲醇、乙醇、异丙醇和去离子水在柞蚕丝超纤纸基电化学传感器上产生的电压信号作为训练数据集. 为提高模型的识别效率, 仅使用了前40 s内的400个信号点作为训练数据(图7(a)和7(b)). 在训练过程中, 采用了Adam优化器和分类交叉熵损失函数. 模型在经过60个训练周期后, 达到了100%的测试集准确率(图7(e)), 这表明该模型能够快速准确地识别不同类型的溶剂. 在实际应用中, 当电脑端接收到400个信号点的电压信号后, 这些信号作为输入变量传递给深度学习模型进行处理和分析. 模型随后输出每种溶剂作为识别结果的概率, 并在GUI界面展示概率最高者作为最终的溶剂识别结果. 如图7(f)所示, 经过100次的测试, 该平台的识别准确率保持在100%, 证明了其高效和可靠的性能. 同时, 该模型在不同的湿度环境下(RH 30%、RH 50%、RH 80%)

分别测试, 准确率均保持在100%, 未受到湿度变化的影响.

### 3 结论

在本研究中, 我们开发了一种新型纸基的电化学传感器, 其基材为柞蚕丝超纤纸, 而功能单元则采用二硫化钼. 通过XRD、SEM和EDS表征, 证实了以1T晶相存在且发生氧掺杂的二硫化钼在柞蚕丝超纤纸表面上的均匀且密集分布. 这一集成使得传感器不仅具备高灵敏度, 还拥有优异的耐溶剂性, 并能持续重复使用. 该传感器的电化学传感原理基于蒸腾驱动电动发电机(TEPG)概念, 使其能够响应不同类型的溶剂, 并生成独特且高度可重复的电信号. 利用前馈神经网络, 我们能够高效处理和分析这些复杂的电信号, 准确地识别化学结构和性质高度相似的溶剂, 并有望通过扩大训练数据、优化模型以及提升传感器灵敏度等方法将该溶剂识别方法应用于它们的混合溶剂体系的识别. 基于这一原理, 结合深度学习和物联网(IoT)技术, 成功搭建了一个在线溶剂识别检测平台. 该平台能够在线识别甲醇、乙醇、异丙醇和去离子水等溶剂. 在进行100次溶剂识别测试中, 这一AI驱动的柞蚕丝超纤纸电化学传感器保持了100%的准确率, 充分证明了其在实际应用中的可靠性和有效性.

### REFERENCES

- 1 Pradhan, B.; Kumar, G. S.; Dalui, A.; Khan, A. H.; Satpati, B.; Ji, Q. M.; Shrestha, L. K.; Ariga, K.; Acharya, S. Shape-controlled cobalt phosphide nanoparticles as volatile organic solvent sensor. *J. Mater. Chem. C*, **2016**, 4(22), 4967–4977.
- 2 Park, D. H.; Heo, J. M.; Jeong, W.; Yoo, Y. H.; Park, B. J.; Kim, J. M. Smartphone-based VOC sensor using colorimetric polydiacetylenes. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**, 10(5), 5014–5021.
- 3 Novák, J. Quantitative analysis by gas chromatography. *Advances in Chromatography*. Boca Raton: CRC Press, **2021**, 1–71.
- 4 Samaras, V. G.; Thomaidis, N. S.; Stasinakis, A. S.; Lekkas, T. D. An analytical method for the simultaneous trace determination of acidic pharmaceuticals and phenolic endocrine disrupting chemicals in wastewater and sewage sludge by gas chromatography-mass spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.*, **2011**, 399(7), 2549.
- 5 Haas, J.; Mizaiikoff, B. Advances in mid-infrared spectroscopy for chemical analysis. *Annual Rev. Anal. Chem.*, **2016**, 9, 45–68.
- 6 Yu, B. R.; Ge, M. H.; Li, P.; Xie, Q. W.; Yang, L. B. Development of surface-enhanced Raman spectroscopy application for determination of illicit drugs: towards a practical sensor. *Talanta*, **2019**, 191, 1–10.
- 7 Valeur, B.; Brochon, J. C. *New Trends in Fluorescence Spectroscopy: Applications to Chemical and Life Sciences*. Berlin, Heidelberg: Springer Science & Business Media, **2012**, 35–38.
- 8 Wang, G. D.; Li, Y. Z.; Shi, W. J.; Zhang, B.; Hou, L.; Wang, Y. Y. A robust cluster-based Eu-MOF as multi-functional fluorescence sensor for detection of antibiotics and pesticides in water. *Sens. Actuat. B Chem.*, **2021**, 331, 129377.

- 9 Li, P. P.; Luo, L.; Cheng, D.; Sun, Y.; Zhang, Y. Y.; Liu, M. L.; Yao, S. Z. Regulation of the structure of zirconium-based porphyrinic metal-organic framework as highly electrochemiluminescence sensing platform for thrombin. *Anal. Chem.*, **2022**, 94(14), 5707–5714.
- 10 Xiao, J. Y.; Liu, Y.; Su, L.; Zhao, D.; Zhao, L.; Zhang, X. J. Microfluidic chip-based wearable colorimetric sensor for simple and facile detection of sweat glucose. *Anal. Chem.*, **2019**, 91(23), 14803–14807.
- 11 Liang, H. R.; Ma, H. X.; Duan, X. R.; Yu, J.; Wang, H. M.; Li, S.; Zhu, M. J.; Chen, A. B.; Zheng, H.; Zhang, Y. Y. Flexible electrochemical sensors and their applications in noninvasive medical detection. *Acta Chim. Sin.*, **2023**, 81(10), 1402.
- 12 Yaroshchuk, A. Evaporation-driven electrokinetic energy conversion: critical review, parametric analysis and perspectives. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2022**, 305, 102708.
- 13 Bae, J.; Yun, T. G.; Suh, B. L.; Kim, J.; Kim, I. D. Self-operating transpiration-driven electrokinetic power generator with an artificial hydrological cycle. *Energy Environ. Sci.*, **2020**, 13(2), 527–534.
- 14 Bae, J.; Kim, M. S.; Oh, T.; Suh, B. L.; Yun, T. G.; Lee, S.; Hur, K.; Gogotsi, Y.; Koo, C. M.; Kim, I. D. Towards Watt-scale hydroelectric energy harvesting by  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ -based transpiration-driven electrokinetic power generators. *Energy Environ. Sci.*, **2022**, 15(1), 123–135.
- 15 Chen, J. Y.; Li, Y. H.; Zhang, Y. Z.; Ye, D. D.; Lei, C. X.; Wu, K.; Fu, Q. Knittable composite fiber allows constant and tremendous self-powering based on the transpiration-driven electrokinetic effect. *Adv. Funct. Mater.*, **2022**, 32(30), 2203666.
- 16 Yun, T. G.; Bae, J.; Rothschild, A.; Kim, I. D. Transpiration driven electrokinetic power generator. *ACS Nano*, **2019**, 13(11), 12703–12709.
- 17 Suphchocksoonthorn, P.; Hanchaina, R.; Sinoy, M. C. A.; de Luna, M. D. G.; Kangsamaksin, T.; Paoprasert, P. Novel solution- and paper-based sensors based on label-free fluorescent carbon dots for the selective detection of pyrimethanil. *Appl. Surf. Sci.*, **2021**, 564, 150372.
- 18 Lewińska, I.; Speichert, M.; Granica, M.; Tymecki, L. Colorimetric point-of-care paper-based sensors for urinary creatinine with smartphone readout. *Sens. Actuat. B Chem.*, **2021**, 340, 129915.
- 19 Deng, Y. F.; Li, Q. Z.; Zhou, Y. H.; Qian, J. Fully inkjet printing preparation of a carbon dots multichannel microfluidic paper-based sensor and its application in food additive detection. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2021**, 13(48), 57084–57091.
- 20 Noviana, E.; McCord, C. P.; Clark, K. M.; Jang, I.; Henry, C. S. Electrochemical paper-based devices: sensing approaches and progress toward practical applications. *Lab. Chip*, **2020**, 20(1), 9–34.
- 21 Zheng, K.; Zhong, J. J.; Qi, Z. M.; Ling, S. J.; Kaplan, D. L. Isolation of silk mesostructures for electronic and environmental applications. *Adv. Funct. Mater.*, **2018**, 28(51), 1806380.
- 22 Geng, X. M.; Zhang, Y. L.; Han, Y.; Li, J. X.; Yang, L.; Benamara, M.; Chen, L.; Zhu, H. L. Two-dimensional water-coupled metallic  $\text{MoS}_2$  with nanochannels for ultrafast supercapacitors. *Nano Lett.*, **2017**, 17(3), 1825–1832.
- 23 Mutalik, C.; Okoro, G.; Chou, H. L.; Lin, I. H.; Yougbaré, S.; Chang, C. C.; Kuo, T. R. Phase-dependent 1T/2H- $\text{MoS}_2$  nanosheets for effective photothermal killing of bacteria. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2022**, 10(27), 8949–8957.
- 24 Li, S. W.; Liu, Y. C.; Zhao, X. D.; Cui, K. X.; Shen, Q. Y.; Li, P.; Qu, X. H.; Jiao, L. F. Molecular engineering on  $\text{MoS}_2$  enables large interlayers and unlocked basal planes for high-performance aqueous Zn-ion storage. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, 60(37), 20286–20293.
- 25 Wang, X. S.; Feng, H. B.; Wu, Y. M.; Jiao, L. Y. Controlled synthesis of highly crystalline  $\text{MoS}_2$  flakes by chemical vapor deposition. *J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, 135(14), 5304–5307.
- 26 Zhang, J. J.; Cui, P.; Wang, J. J.; Meng, H.; Ge, Y.; Feng, C.; Liu, H. M.; Meng, Y.; Zhou, Z. K.; Xuan, N. N.; Zhang, B.; Cheng, G.; Du, Z. L. Paper-based hydroelectric generators for water evaporation-induced electricity generation. *Adv. Sci.*, **2023**, 10(31), 2304482.
- 27 Olthuis, W.; Schippers, B.; Eijkel, J.; van den Berg, A. Energy from streaming current and potential. *Sens. Actuat. B Chem.*, **2005**, 111–112, 385–389.



## Design, Preparation, and Solvent Identification Application of *Antheraea pernyi* Silk Paper-based Electrochemical Sensor

Yi Sun<sup>1</sup>, Wei Wu<sup>2</sup>, Piao Wen<sup>1</sup>, Jing Ren<sup>1</sup>, Ke Zheng<sup>2\*</sup>, Wen-li Gao<sup>1\*</sup>, Sheng-jie Ling<sup>1,3,4\*</sup>

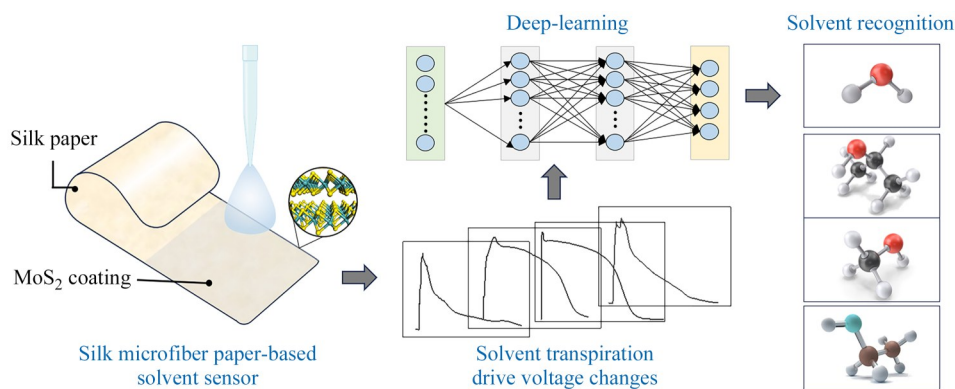
(<sup>1</sup>School of Physical Science and Technology, ShanghaiTech University, Shanghai 201210)

(<sup>2</sup>School of Material Science and Chemistry, Anhui Agricultural University, Hefei 230023)

(<sup>3</sup>State Key Laboratory of Advanced Medical Materials and Devices, ShanghaiTech University,

<sup>4</sup>Shanghai Clinical Research and Trial Center, Shanghai 201210)

**Abstract** This study focuses on the development of a sustainable and highly sensitive *Antheraea pernyi* (*A. pernyi*) silk paper-based electrochemical sensor, utilizing the excellent solvent resistance of silk paper as the substrate and incorporating molybdenum disulfide (MoS<sub>2</sub>) functional units. The electrochemical sensing principle of this sensor is based on a transpiration-driven electricity generation mechanism. Different solvents interact distinctly with the sensor, resulting in transpiration-driven electrical signals with varying characteristics. Although these electrical signals display complex band-shaped patterns lacking sharp peaks or specific mutation points, they exhibit highly reproducible trends for specific solvent systems. Consequently, this study further employs a feedforward neural network to construct a solvent identification model based on the oak silk fibroin ultrafine paper electrochemical sensor. This model processes and analyzes these complex yet highly repetitive electrical signals. The AI-driven *A. pernyi* silk paper-based electrochemical sensor not only accurately identifies solvents with highly similar chemical structures and properties, such as methanol, ethanol, isopropanol, and deionized water, but also recognizes chemically similar mixed solvent systems, like varying proportions of ethanol-water mixtures. In 100 identification tests, the accuracy was 100%. The development of this AI-driven *A. pernyi* silk paper-based electrochemical sensor offers a convenient, cost-effective method for rapid and accurate solvent detection, holding significant implications in fields such as alcohol testing, environmental monitoring, and chemical analysis.



**Keywords** Silk paper, Eutectic solvent, Depolymerization, Electrochemical sensor, Deep learning

\* Corresponding authors: Ke Zheng, E-mail: zhengke@ahau.edu.cn

Wen-li Gao, E-mail: gaowl@shanghaitech.edu.cn

Sheng-jie Ling, E-mail: lingshj@shanghaitech.edu.cn