

基于硅酸铝纤维的柔性氧敏感元件的制备和性能

赵雅文¹, 屈发进², 汪岩屹², 王智文², 陈初升¹

(中国科学技术大学 1. 材料科学与工程系; 2. 先进技术研究院, 合肥 230026)

摘要: 柔性传感器可以适应各种复杂环境和曲面形状, 在生物医学、环境监测和智能可穿戴设备等领域具有广泛的应用前景。本研究旨在研发高稳定性的荧光淬灭型柔性氧敏感元件。采用硅酸铝纤维作为载体, 聚二甲基硅氧烷 (Polydimethylsiloxane, PDMS) 作为基质, 四(五氟苯基)卟啉铂 (Platinum(II)-5,10,15,20-tetrakis-(2,3,4,5,6-pentafluorophenyl)-porphyrin, PtTFPP) 荧光分子作为氧探针, 制备了柔性氧敏感元件。该元件的水接触角高达 152°, 显示出超疏水性, 这有助于提升其在潮湿气氛和水溶液中的稳定性。元件对气相氧和溶解氧均表现出荧光淬灭效应, 荧光强度与氧含量之间的关系符合 Stern-Volmer 方程, 其气相 Stern-Volmer 常数 K_{SV} 为 $0.020 \text{ h} \cdot \text{Pa}^{-1}$, 水相 Stern-Volmer 常数 K_{SV} 为 $2.94 \text{ L} \cdot \text{mmol}^{-1}$ 。该氧敏感元件具有出色的循环可恢复性和响应性能: 从氮气切换至氧气的响应时间为 0.9 s, 从氧气切换至氮气为 2.7 s。此外, PtTFPP-PDMS 膜具有出色的稳定性, 暴露于 100 °C 水蒸气 15 h、在 pH 1~10 的水溶液中浸泡和经历 400 次的弯曲循环后, 其相对荧光强度和水接触角均无明显变化。以硅酸铝纤维为载体的 PtTFPP-PDMS 柔性元件具有优异的荧光氧敏感性和稳定性, 有望用于苛刻条件下气相氧和溶解氧的测定。

关键词: 硅酸铝纤维; PDMS; PtTFPP; 柔性氧敏感元件; 超疏水性

中图分类号: TB34 文献标志码: A 文章编号: 1000-324X(2024)10-1084-07

Preparation and Properties of Aluminum Silicate Fiber Supported PtTFPP-PDMS Flexible Oxygen Sensing Components

ZHAO Yawen¹, QU Fajin², WANG Yanyi², WANG Zhiwen², CHEN Chusheng¹

(1. Department of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China;
2. Institute of Advanced Technology, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: Flexible sensors have wide applications in various fields such as biomedicine, environmental monitoring and smart wearable devices, as they can adapt to diverse complex environments and curved surfaces. This study aimed to develop resilient and flexible oxygen sensors based on fluorescence quenching. A flexible oxygen sensing component was prepared, comprising aluminum silicate fibers as the support, polydimethylsiloxane (PDMS) as the matrix, and platinum tetrakis pentafluorophenyl porphyrin (PtTFPP) as the oxygen probe. The component exhibited superhydrophobicity with a water contact angle of 152°, which was beneficial for maintaining integrity in humid atmospheres and aqueous solutions. It showed the fluorescence quenching effect towards gaseous oxygen and dissolved oxygen in water, which could be well fitted by the Stern-Volmer equation with K_{SV} constants of $0.020 \text{ h} \cdot \text{Pa}^{-1}$ for

收稿日期: 2024-03-01; 收到修改稿日期: 2024-05-06; 网络出版日期: 2024-06-24

基金项目: 国家自然科学基金 (21271164) National Natural Science Foundation of China (21271164)

作者简介: 赵雅文(1996-), 女, 博士研究生. E-mail: zyw051@mail.ustc.edu.cn

ZHAO Yawen (1996-), female, PhD candidate. E-mail: zyw051@mail.ustc.edu.cn

通信作者: 陈初升, 教授. E-mail: ccsn@ustc.edu.cn

CHEN Chusheng, professor. E-mail: ccsn@ustc.edu.cn

the gaseous oxygen and $2.94 \text{ L} \cdot \text{mmol}^{-1}$ for the dissolved oxygen. The component also demonstrated good reversibility and fast response in rapidly altered atmosphere, with a response time of 0.9 s from nitrogen switching to oxygen and a recovery time of 2.7 s from oxygen switching to nitrogen. Additionally, the PtTFPP-PDMS component displayed remarkable stability concerning its relative fluorescence intensity and water contact angle even after exposure to 100°C steam for 15 h, soaking in pH 1–10 aqueous solutions, and enduring 400 bending cycles. The aluminum silicate fiber-supported PtTFPP-PDMS film developed in this study exhibited excellent fluorescent oxygen sensing properties and stability, making it a promising candidate for oxygen sensors, and suitable for determination of gaseous and dissolved oxygen in challenging environments.

Key words: aluminum silicate fiber; PDMS; PtTFPP; flexible oxygen sensing component; superhydrophobicity

氧浓度监测在食品和药物的生产与存储、石油炼制和生物医学等诸多领域具有重要应用^[1-6]。目前存在多种测定氧气浓度的方法,如温克勒滴定法^[7]、电化学分析法^[8]、光学法^[9-10]等。其中,基于荧光淬灭原理的氧传感器因其响应快速、灵敏度高、不消耗氧、能够长期连续运行等优点,受到广泛关注^[9-12]。这类光学氧传感器的核心是氧敏感膜,其制备方法是将荧光淬灭型氧敏感探针分散在聚合物或溶胶中,然后将其涂敷在玻璃、硅片等硬质载体上^[13-15]。鉴于传感器可能需要附着在曲面上,或在操作过程中受到弯曲或拉伸等,以柔性材料为载体的氧传感器具有明显优势^[16]。近年来柔性氧传感器在可穿戴设备^[17-19]、食品包装^[16]、血氧测量^[20]等方面开始得到应用,这些应用场景对其耐久性提出了更高要求。

聚合物材料因其柔韧性和便于加工等优点,常被用作柔性传感器的载体。例如,Chen 等^[21]采用聚苯乙烯微球光子晶体制备了一种柔性传感器,以实现高灵敏度和准确的氧监测。还有报道使用喷墨印刷工艺将氧敏感油墨沉积在羊皮纸^[18]或聚对苯二甲酸乙二醇酯等载体^[19]上,制成柔性氧敏感贴片。然而,聚合物载体在防潮性能和长期稳定性等方面存在局限性,因此研究者们开始探索新型载体材料以弥补这些不足。陶瓷纤维作为一种潜在的载体材料具有独特优势。相较于聚合物,陶瓷纤维更适合在高温高湿等条件下使用^[22-26]。陶瓷纤维展现出柔韧性,作为载体能够适配各种形状和曲面^[27],其轻质特性尤其适合移动和可穿戴设备^[28]。

聚二甲基硅氧烷(Polydimethylsiloxane, PDMS)是一种常用的基质材料,具有高透氧性、高透明度、良好的疏水性和化学稳定性^[29-30]。此外,PDMS 还具有出色的柔软性和可塑性,将其与硅酸铝纤维结合更为匹配。四(五氟苯基)卟啉铂(Platinum(II)-5,10,15,20-tetrakis-(2,3,4,5,6-pentafluorophenyl)-porphyrin, PtTFPP)是一种最常见的荧光淬灭型氧敏感探针,

灵敏度高,能快速响应氧气浓度变化,同时具有较高的选择性和稳定性^[31-32]。此外, PtTFPP 可以很好地分散在 PDMS 基质中。

本研究采用硅酸铝纤维作为载体, PDMS 为基质, PtTFPP 为探针,制备柔性氧敏感元件,研究其荧光强度与气相氧和溶解氧浓度的关系,考察其在高温蒸气、酸碱溶液以及循环弯曲条件下的氧敏感性能和水接触角的变化。

1 实验方法

1.1 氧敏感膜制备

在正庚烷(化学纯,国药集团化学试剂有限公司,中国)溶剂中分别加入质量分数 3%正硅酸四乙酯(化学纯,国药集团化学试剂有限公司,中国)、20% PDMS(分子量 14000,黏度 100 cSt,百灵威公司,美国)和 1%二月桂酸二丁基锡(化学纯,国药集团化学试剂有限公司,中国),在室温下磁力搅拌 30 min 以确保正硅酸四乙酯充分水解,得到均匀的 PDMS 溶胶。将 PtTFPP(分析纯,Frontier Scientific 公司,美国)溶解于四氢呋喃(化学纯,国药集团化学试剂有限公司,中国),制得 PtTFPP 浓度为 2 mmol/L 的溶液。

将硅酸铝纤维(浙江德汇电子陶瓷有限公司,中国)分别用丙酮、乙醇和去离子水依次超声清洗并干燥。然后将硅酸铝纤维浸入 PtTFPP 和 PDMS 混合液(体积比 1 : 9),停留 20 min 后取出,置于管式炉中,通入 H_2 和 Ar 混合气(流量比 10 : 90),以 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率加热至 150°C ,保温 2 h,然后随炉冷却至室温,制得柔性氧敏感膜。

1.2 表征方法

采用扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM, ZEISS GeminiSEM500,德国)和能谱分析仪(Energy Dispersive X-ray Spectrometer,

EDS)观察硅酸铝纤维和 PtTFPP-PDMS 膜的显微结构; 采用 X 射线衍射仪(X-ray Diffractometer, XRD, Bruker D2phaser, 美国)分析硅酸铝纤维的晶化程度; 使用接触角仪(SL200B, 中国)测量水接触角, 液滴体积为 4 μL ; 通过共聚焦激光扫描显微镜(Confocal Laser Scanning Microscope, CLSM, Leica SP-5, 德国)观察 PtTFPP-PDMS 膜的发光行为; 采用傅里叶变换红外光谱仪(Fourier Transform Infrared Spectrometer, FT-IR, Thermo Nicolet 8700, 美国)分析材料的化学键和官能团。

将 PtTFPP-PDMS 膜置于密封的比色皿内, 通入氮氧混合气, 其配比由质量流量计调控。使用分光光度计(F-4600, Hitachi, 日本)记录膜的荧光发射光谱, 激发波长为 389 nm。另外, 将氧敏感膜置于水中, 通入不同比例的氮氧混合气, 以测量不同溶解氧浓度下的荧光强度。

为评估 PtTFPP-PDMS 膜的稳定性, 将其暴露在 100 $^{\circ}\text{C}$ 的热蒸气和不同 pH 的水溶液中, 监测其

荧光强度和水接触角随处理时间的变化。此外, 采用弯曲法评估膜的柔韧性, 将膜 180 $^{\circ}$ 折叠, 然后展开, 计为一次弯曲, 如此循环, 监测荧光强度和水接触角随弯曲次数的变化。

2 结果与讨论

2.1 显微结构和疏水性能

图 1(a)是硅酸铝载体的 SEM 照片, 显示其是由纤维交错堆积连接而成的。XRD 分析发现在低角度区出现一个宽峰, 表明硅酸铝纤维为无定型结构(图 S1)。将 PtTFPP-PDMS 凝胶负载在硅酸铝纤维上, 其形貌如图 1(b)所示, EDS 分析结果见图 1(c)。只有硅酸铝纤维含有 Al 元素, 因此图 1(c)中出现该元素的区域即为载体; 只有 PtTFPP-PDMS 凝胶含有 Pt 和 C 元素, 因此图 1(c)中出现这两种元素的区域即为凝胶。载体和凝胶均含 Si 和 O 元素, 故未出现这两种元素的区域为空洞。

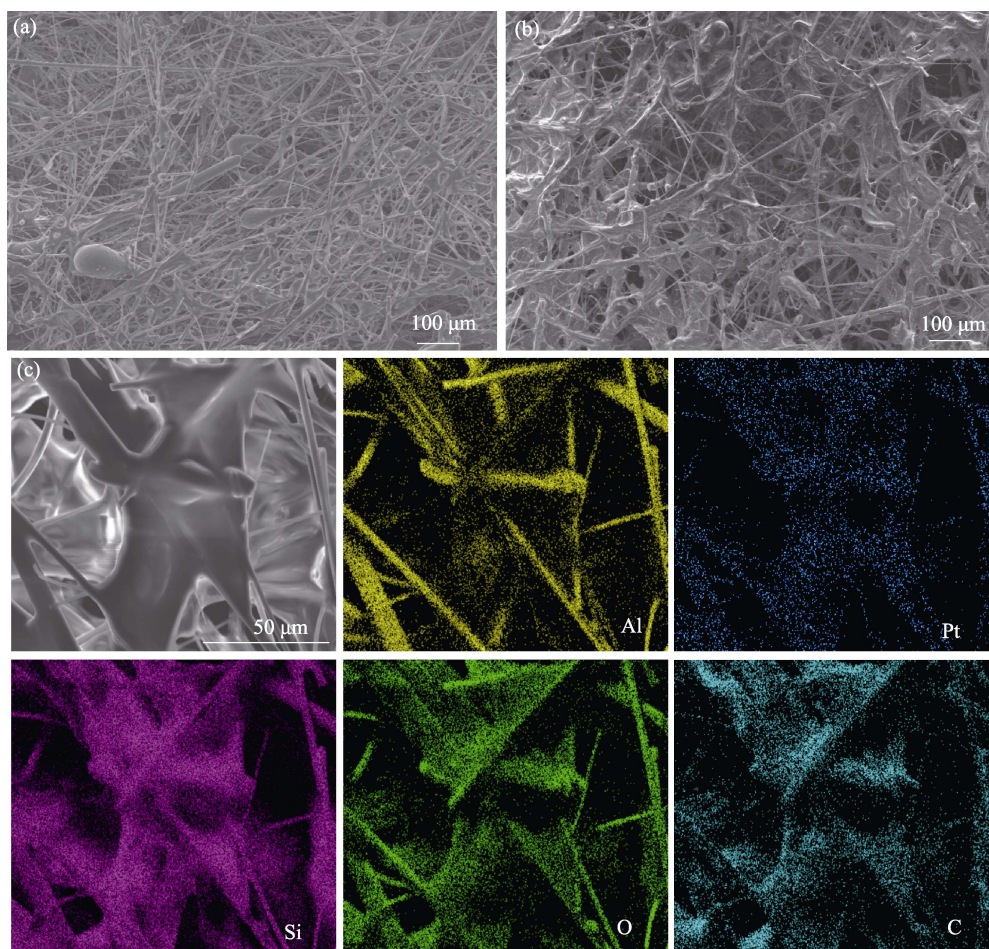


图 1 以硅酸铝纤维为载体的 PtTFPP-PDMS 膜的显微结构

Fig. 1 Microstructure of the PtTFPP-PDMS film supported by the aluminum silicate fiber
(a) SEM image of the aluminum silicate fiber; (b) SEM image of the supported PtTFPP-PDMS film;
(c) EDS mappings of the supported PtTFPP-PDMS film

样品在日光下呈粉色, 在紫外光照射下发出红色荧光(图 2(a)), 这表明 PDMS 作为基质很好地分散了 PtTFPP 荧光分子, 同时还表明硅酸铝纤维作为载体有效负载了 PtTFPP-PDMS 凝胶。图 2(b, c)为样品的共聚焦荧光显微镜图像, 可见每根纤维都均匀发光, 表明 PtTFPP-PDMS 已均匀地负载在硅酸铝纤维上。

图 3 为硅酸铝纤维和负载 PtTFPP-PDMS 凝胶后的水接触角照片。硅酸铝纤维本身呈疏水性, 疏水角为 130° , 而负载 PtTFPP-PDMS 后变为超疏水物质, 疏水角高达 152° 。

材料的亲疏水性与其表面化学组成和结构有关。图 4 为硅酸铝纤维和负载 PtTFPP-PDMS 凝胶后的 FT-IR 图谱。2960 和 1260 cm^{-1} 处的吸收峰分别对应于不对称的 C-H 的伸缩和 Si-CH₃ 的变形, 1010 cm^{-1} 处的吸收峰是由对称 O-Si-O 键的伸缩引起的, 800 cm^{-1} 处对应于 CH₃-Si-CH₃ 的伸缩, 而 1730 cm^{-1} 处的吸收峰与 C=O 的伸缩振动有关。硅酸铝纤维的疏水性来自于其表面存在的非极性基团 -CH₃, 同时其堆积结构也强化了疏水性。负载 PtTFPP-PDMS 凝胶后, 由于 PDMS 含有更多的甲基, 疏水性更强, 形成超疏水结构。

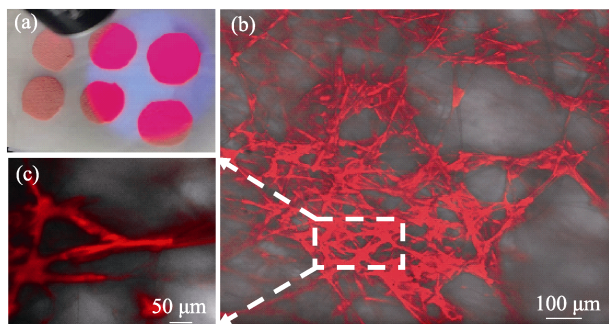


图 2 以硅酸铝纤维为载体的 PtTFPP-PDMS 膜的照片和 CLSM 图像

Fig. 2 Photo and CLSM images of the PtTFPP-PDMS film supported on the aluminum silicate fiber

(a) Photo under sunlight and UV lamp; (b, c) CLSM images

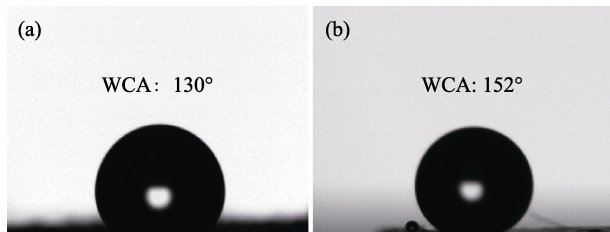


图 3 样品的水接触角照片

Fig. 3 Water contact angle images of the samples

(a) Aluminum silicate fiber; (b) Fiber-supported PtTFPP-PDMS film

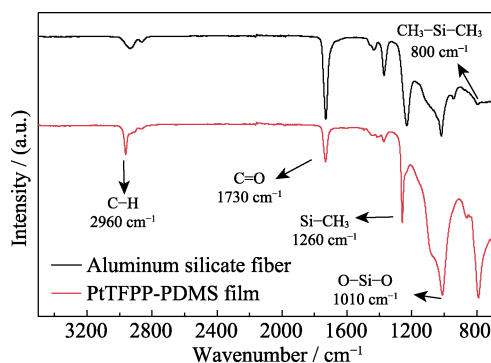


图 4 硅酸铝纤维载体和负载 PtTFPP-PDMS 后的 FT-IR 图谱
Fig. 4 FT-IR spectra of aluminum silicate fiber and the supported PtTFPP-PDMS film

2.2 氧敏感性能

处于激发态的荧光分子与三重态氧分子碰撞, 发生能量转移, 致使后者转变为单线态氧, 同时导致前者的荧光发射强度降低, 即出现荧光淬灭效应^[32]。荧光强度与氧含量之间的关系符合 Stern-Volmer 方程:

$$\frac{I_0}{I} = 1 + K_{SV} p_{O_2} \quad (1)$$

其中, I_0 和 I 分别是无氧和有氧条件下的荧光强度, K_{SV} 是 Stern-Volmer 常数, p_{O_2} 是氧分压。

图 5(a)显示了 PtTFPP-PDMS 膜的荧光发射光谱随气相氧含量的变化。当气相氧体积分数从 0 (即纯氮)逐步提高至 100%(即纯氧)时, 荧光强度相应降低。图 5(b)为 Stern-Volmer 图, 可见相对荧光强度 I_0/I 与 p_{O_2} 之间呈良好的线性关系, 其确定系数 R^2 (R -squared)为 0.997。 K_{SV} 数值大小直接反映荧光淬灭效应的强弱和对氧的敏感性。以硅酸铝纤维为载体、PDMS 为基质的 PtTFPP 氧敏感膜, 其 K_{SV} 为 $0.020\text{ h}\cdot\text{Pa}^{-1}$, 这表明气相中的分子氧能够轻松进入 PtTFPP-PDMS 膜, 与荧光分子发生碰撞, 导致荧光强度降低。

图 5(c)为室温下 PtTFPP-PDMS 膜在水中的发射光谱, 可观察到随着溶解氧浓度增大, 荧光强度逐渐降低。图 5(d)为 Stern-Volmer 图, 显示相对荧光强度 I_0/I 与溶解氧浓度呈线性关系 ($R^2=0.992$), K_{SV} 为 $2.94\text{ L}\cdot\text{mmol}^{-1}$ 。以硅酸铝纤维为载体的 PtTFPP-PDMS 膜对溶解氧表现出良好的敏感性, 这与其超疏水性密切相关。之前的研究指出, 亲水性氧敏感膜易于在表面凝结和吸附水分, 阻碍氧分子与荧光分子的接触和碰撞, 从而抑制了荧光淬灭效应^[33]。而以硅酸铝纤维为载体、PDMS 为基质的氧敏感膜具有超疏水性, 使得水中的氧分子能够自由进入膜内并与

荧光分子发生碰撞, 致使荧光淬灭。

图 6(a)显示了 PtTFPP-PDMS 氧敏感膜在纯氮和纯氧气氛之间来回切换时荧光强度的变化。当气氛由纯氮切换为纯氧时, 荧光强度下降, 而切回纯氮后荧光强度又完全恢复(图 6(a))。氧敏感膜从纯氮到纯氧的响应时间(t_{95} , 即荧光强度总变化的 95% 所需时间)为 0.9 s, 而从纯氧到纯氮的恢复时间为 2.7 s(图 6(b))。这些结果表明, 以硅酸铝纤维为载体的 PtTFPP-PDMS 氧敏感膜具有出色的循环可恢复性和响应性能, 这对需要长期连续监测氧气浓度变

化的应用场景无疑是十分重要的。

2.3 稳定性

为了检验 PtTFPP-PDMS 膜在高湿高温环境下的稳定性, 将其暴露在 100 °C 的水蒸气中, 检测其水接触角和氧敏感性能的变化。对于荧光淬灭型氧传感器, 常用 I_0 / I_{100} (氧气体积分数为 0 和 100% 时的荧光强度比值) 作为灵敏度指标。图 7(a)显示, 在 15 h 内, 水接触角保持在 151°, I_0 / I_{100} 也基本保持不变。由此可以推测, PtTFPP-PDMS 膜有望用于高湿高温气氛的氧浓度监测。

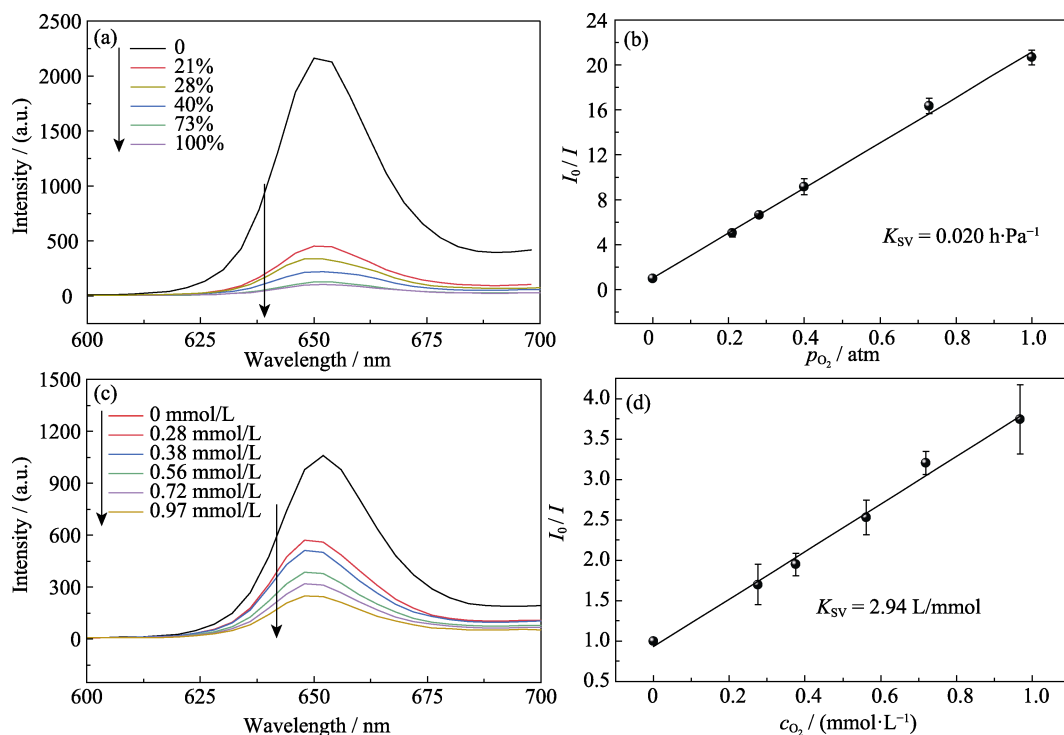


图 5 PtTFPP-PDMS 膜的荧光发射光谱图和 Stern-Volmer 曲线

Fig. 5 Emission spectra and Stern-Volmer curves of the PtTFPP-PDMS film

(a) Emission spectra of the PtTFPP-PDMS film in gaseous phase with oxygen concentrations of 0, 21%, 28%, 40%, 73%, and 100%; (b) Stern-Volmer plots for the gaseous oxygen; (c) Emission spectra of the PtTFPP-PDMS film in liquid water with dissolved oxygen concentrations of 0, 0.28, 0.38, 0.56, 0.72, and 0.97 mmol/L; (d) Stern-Volmer plots for the dissolved oxygen. 1 atm = 1.013×10^5 Pa

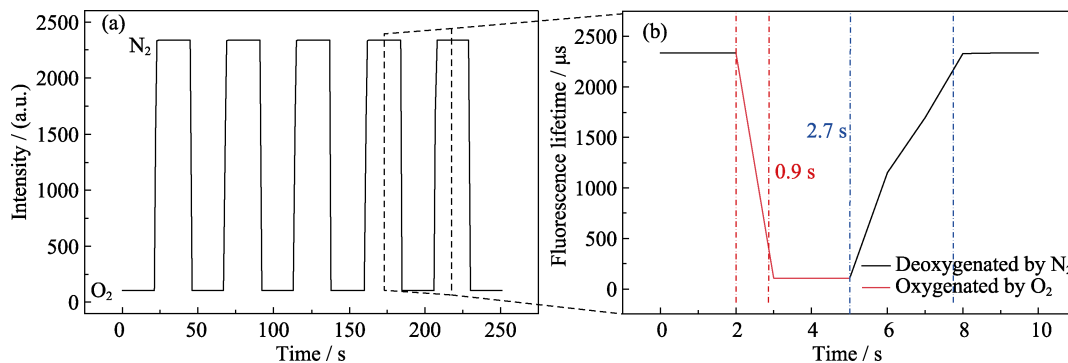


图 6 PtTFPP-PDMS 膜对氧气-氮气交替的响应

Fig. 6 Response of the PtTFPP-PDMS film to switching between oxygen and nitrogen

(a) Fluorescence intensity variation; (b) Response time; Colorful figures are available on website

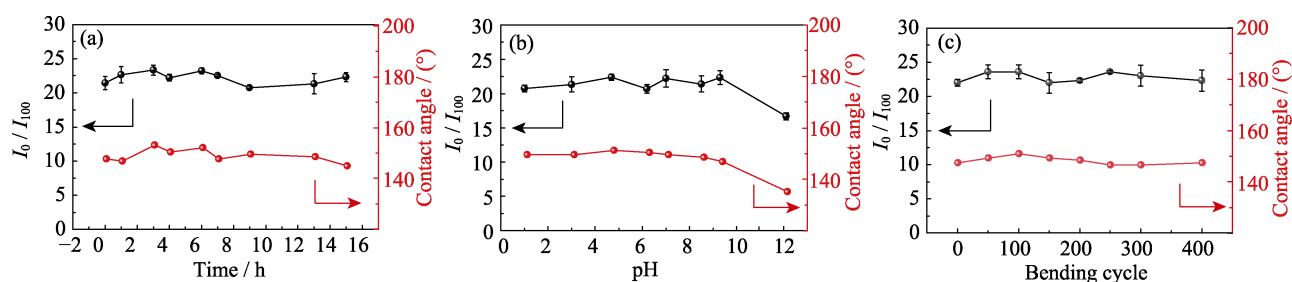


图 7 环境和机械弯曲对 PtTFPP-PDMS 膜的氧灵敏度(I_0/I_{100})和水接触角的影响

Fig. 7 Effects of environments and mechanical bending on the oxygen sensitivity (I_0/I_{100}) and water contact angle of the PtTFPP-PDMS film

(a) 100 °C steam; (b) Acidic and alkaline solutions; (c) Bending cycles

为了考察 PtTFPP-PDMS 膜在酸碱溶液中的稳定性, 将其置于不同 pH 的水溶液(pH 1~12)中, 监测其水接触角和氧敏感性能的变化。图 7(b)显示, 在 pH 1~10 的范围内, 水接触角保持不变, 氧灵敏度(I_0/I_{100})的变化幅度小于 6.5%。PtTFPP-PDMS 氧敏感膜在酸碱溶液中良好的稳定性也与其超疏水性有关。超疏水表面使溶液在材料表面难以附着, 从而减少了其与酸碱溶液的接触和反应。同时, 纤维载体的微结构可以将空气限制在表面的微小区域内, 阻止了溶液的侵蚀。当 pH 达到 12 时, I_0/I_{100} 从 22.29 降至 16.71, 疏水角从 151° 降到 141°, 这可能是强碱环境下硅酸铝纤维发生溶解和结构被破坏所致。

此外, 对于柔性氧传感器来说, 柔软性是一个非常重要的指标。硅酸铝纤维自身的柔软性好, 负载 PtTFPP-PDMS 后仍然能够轻松弯曲(图 S2)。图 7(c)展示了弯曲对水接触角和氧灵敏度(I_0/I_{100})的影响。在 400 次循环弯曲实验中, 水接触角保持不变, I_0/I_{100} 保持在 21 左右。由此可以推测, 以硅酸铝纤维为载体的 PtTFPP-PDMS 膜有望用作柔性氧敏感元件。

3 结论

本研究利用硅酸铝纤维作为载体, 以 PDMS 作为基质, 以 PtTFPP 作为荧光指示剂, 成功制备出超疏水柔性氧敏感膜。该氧敏感膜对气相中的氧气和水中溶解氧均表现出荧光淬灭效应, 且荧光强度与氧含量之间的关系符合 Stern-Volmer 方程。氮气-氧气切换实验证明该氧敏感膜具有出色的循环可恢复性和响应性能。此外, 将膜暴露于热蒸气、酸碱溶液中以及反复弯曲后, 其氧灵敏度和疏水性能均未发生明显改变。因此, 该氧敏感膜具有很好的应用前景, 有望用于开发柔性氧传感器。

补充材料:

本文相关补充材料可登录<https://doi.org/10.15541/jim20240092> 查看。

参考文献:

- [1] WOLFBEIS O S. Analytical chemistry with optical sensors. *Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie*, 1986, **325**(4): 387.
- [2] PAPKOVSKY D B, DMITRIEV R I. Biological detection by optical oxygen sensing. *Chemical Society Reviews*, 2013, **42**(22): 8700.
- [3] FENG Y, CHENG J, ZHOU L, *et al.* Ratiometric optical oxygen sensing: a review in respect of material design. *Analyst*, 2012, **137**(21): 4885.
- [4] BABILAS P, LAMBY P, PRANTL L, *et al.* Transcutaneous pO_2 imaging during Tourniquet-induced forearm ischemia using planar optical oxygen sensors. *Skin Research and Technology*, 2008, **14**(3): 304.
- [5] CARVALHO A, COSTA R, NEVES S, *et al.* Determination of dissolved oxygen in water by the Winkler method: performance modelling and optimisation for environmental analysis. *Microchemical Journal*, 2021, **165**: 106129.
- [6] CHEN R, FORMENTI F, MCPEAK H, *et al.* Optimizing design for polymer fiber optic oxygen sensors. *IEEE Sensors Journal*, 2014, **14**(10): 3358.
- [7] WINKLER L W. Die bestimmung des im wasser gelösten sauerstoffes. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, 1888, **21**(2): 2843.
- [8] KINOSHITA K. Electrochemical Oxygen Technology. New York: John Wiley & Sons, 1992.
- [9] LAMPRECHT B, TSCHEPP A, ČAJLAKOVIĆ M, *et al.* A luminescence lifetime-based capillary oxygen sensor utilizing monolithically integrated organic photodiodes. *Analyst*, 2013, **138**(20): 5875.
- [10] MILLS A, TOMMONS C, BAILEY R, *et al.* Thin-film oxygen sensors using a luminescent polynuclear gold (I) complex. *Analytica Chimica Acta*, 2011, **702**(2): 269.
- [11] CHU C S, LIN C A. Optical fiber sensor for dual sensing of temperature and oxygen based on PtTFPP/CF embedded in Sol-Gel matrix. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, **195**: 259.
- [12] KELLY C A, TONCELLI C, KERRY J P, *et al.* Discrete O_2 sensors produced by a spotting method on polyolefin fabric substrates. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, **203**: 935.
- [13] LEE S K, OKURA I. Porphyrin-doped Sol-Gel glass as a probe for

- oxygen sensing. *Analytica Chimica Acta*, 1997, **342(2/3)**: 181.
- [14] LEI B, LI B, ZHANG H, *et al.* Mesostuctured silica chemically doped with Ru^{II} as a superior optical oxygen sensor. *Advanced Functional Materials*, 2006, **16(14)**: 1883.
- [15] ZHANG Y, CHEN L, LIN Z, *et al.* Highly sensitive dissolved oxygen sensor with a sustainable antifouling, antiabrasion, and self-cleaning superhydrophobic surface. *ACS Omega*, 2019, **4(1)**: 1715.
- [16] WON S, WON K. Self-powered flexible oxygen sensors for intelligent food packaging. *Food Packaging and Shelf Life*, 2021, **29**: 100713.
- [17] MITSUBAYASHI K, WAKABAYASHI Y, MUROTOMI D, *et al.* Wearable and flexible oxygen sensor for transcutaneous oxygen monitoring. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2003, **95(1/2/3)**: 373.
- [18] MADDIPATLA D, NARAKATHU B B, OCHOA M, *et al.* Rapid prototyping of a novel and flexible paper based oxygen sensing patch via additive inkjet printing process. *RSC Advances*, 2019, **9(39)**: 22695.
- [19] MOYA A, SOWADE E, DEL CAMPO F J, *et al.* All-inkjet-printed dissolved oxygen sensors on flexible plastic substrates. *Organic Electronics*, 2016, **39**: 168.
- [20] KUDO H, IGUCHI S, YAMADA T, *et al.* A flexible transcutaneous oxygen sensor using polymer membranes. *Biomedical Microdevices*, 2007, **9(1)**: 1.
- [21] CHEN S, REN Q, ZHANG K, *et al.* A highly sensitive and flexible photonic crystal oxygen sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2022, **355**: 131326.
- [22] GRKMAN J J, KAVČIČ U, KARLOVITS I. Development of multicomponent fiber box with improved fire resistance and barrier properties. *Cellulose Chemistry and Technology*, 2022, **56(1/2)**: 159.
- [23] YAMAZAKI S, MAEDA H, OBATA A, *et al.* Aluminum silicate nanotube coating of siloxane-poly (lactic acid)-vaterite composite fibermats for bone regeneration. *Journal of Nanomaterials*, 2012, **2012**: 5.
- [24] DONG B, LV Y, ZHI Z, *et al.* Robust superhydrophobic ceramic fiber braid for oil water separation. *Ceramics International*, 2023, **49(7)**: 11725.
- [25] ZHANG G, XUE Y, LIU P, *et al.* High emissivity double-layer coating on the flexible aluminum silicate fiber fabric with enhanced interfacial bonding strength and high temperature resistance. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, **41(2)**: 1452.
- [26] LU D H, WANG Z, JIANG Y H, *et al.* Effect of aluminum silicate fiber modification on crack-resistance of a ceramic mould. *China Foundry*, 2012, **9(4)**: 322.
- [27] XUE Y, TAO X, ZHANG H, *et al.* High emissivity scale structure MoSi₂-silicon glass coating on aluminum silicate fiber cloths with excellent flexibility and oxidation resistance below 1000 °C. *Ceramics International*, 2023, **49(5)**: 8516.
- [28] ZHAO C S, HAN W J, YU D M, *et al.* The design and preparation process of aluminum silicate fiber paperboard machine. *Applied Mechanics and Materials*, 2012, **215**: 235.
- [29] GAO Z, SONG G, ZHANG X, *et al.* A facile PDMS coating approach to room-temperature gas sensors with high humidity resistance and long-term stability. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020, **325**: 128810.
- [30] MICHEL B, BERNARD A, BIETSCH A, *et al.* Printing meets lithography: soft approaches to high-resolution patterning. *IBM Journal of Research and Development*, 2001, **45(5)**: 697.
- [31] LEE S K, OKURA I. Photostable optical oxygen sensing material: platinum tetrakis (pentafluorophenyl) porphyrin immobilized in polystyrene. *Analytical Communications*, 1997, **34(6)**: 185.
- [32] WANG X D, WOLFBEIS O S. Optical methods for sensing and imaging oxygen: materials, spectroscopies and applications. *Chemical Society Reviews*, 2014, **43(10)**: 3666.
- [33] LIANG Y, WU Z, WEI Y, *et al.* Self-healing, self-adhesive and stable organohydrogel-based stretchable oxygen sensor with high performance at room temperature. *Nano-Micro Letters*, 2022, **14(1)**: 52.

补充材料:

基于硅酸铝纤维的柔性氧敏感元件的制备和性能研究

赵雅文¹, 屈发进², 汪岩屹², 王智文², 陈初升¹

(中国科学技术大学 1. 材料科学与工程系; 2. 先进技术研究院, 合肥 230026)

硅酸铝纤维的 XRD 图谱如图 S1 所示, 图中仅在 $2\theta=25^\circ$ 左右的位置出现了一个宽峰, 表明硅酸铝纤维为无定型结构。

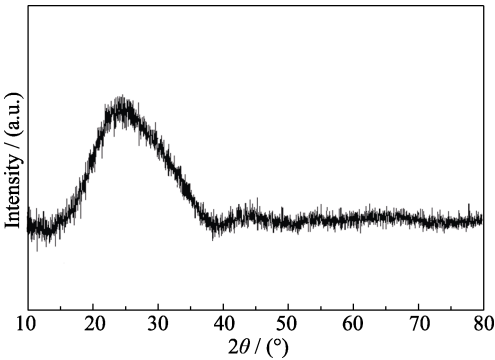


图 S1 硅酸铝纤维的 XRD 谱图
Fig. S1 XRD pattern of the aluminum silicate fiber

图 S2 是手动将 PtTFPP-PDMS 膜弯曲的照片。硅酸铝纤维在涂覆了 PtTFPP-PDMS 后仍可以轻松弯曲, 显示出良好的柔软性。

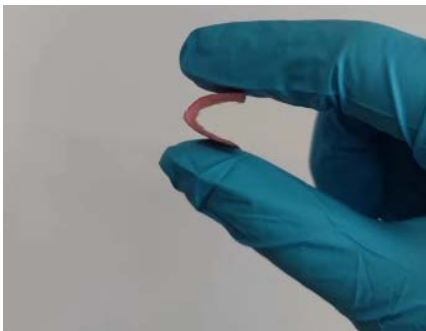


图 S2 PtTFPP-PDMS 膜的弯曲照片
Fig. S2 Photo of the PtTFPP-PDMS film after bending