

DOI: 10.13382/j.jemi.B2407219

基于 GO/Mxene 复合材料的柔性 LC 无线湿度传感器研究*

张小勇 寇海荣 尚珍珍 杨立波 王勇博

(太原学院智能与自动化系 太原 030032)

摘要:针对当前湿度传感器在检测范围、灵敏度等方面的不足及实际应用中无源感知、可弯折能力等的需求,本文对基于 GO/Mxene 复合材料的柔性 LC 无线湿度传感器进行了研究。对传感器原理进行分析,设计了一个以聚酰亚胺为基底的柔性叉指电极天线,该天线谐振频率为 146 MHz,并利用仿真软件得到了天线上的电场分布。制备了 GO/Mxene 复合材料,使用扫描电子显微镜和能谱分析仪对 GO/MXene 复合材料的表面形貌和微观结构等进行了表征,验证了复合材料的结构与组成元素。将所制备的复合材料作为湿度敏感材料置于天线上场强最强处完成了湿度传感器的制作。对传感器性能进行了测试,测试表明该传感器具有较高的灵敏度,在 20~70 %RH 的相对湿度范围内,传感器的灵敏度达到了 90.51 kHz/%RH,在 70~95 %RH 的相对湿度范围内,灵敏度达到了 651.86 kHz/%RH。同时该传感器的稳定性和响应时间性能良好,可实现人体呼吸监测,在健康检测、机器人皮肤等领域具有一定的应用前景。

关键词:湿度;无线;呼吸监测;氧化石墨烯

中图分类号: TH89

文献标识码: A

国家标准学科分类代码: 510.99

Research on flexible LC wireless humidity sensor based on GO/Mxene

Zhang Xiaoyong Kou Hairong Shang Zhenzhen Yang Libo Wang Yongbo

(Department of Intelligence and Automation, Taiyuan University, Taiyuan 030032, China)

Abstract: A flexible LC wireless humidity sensor based on GO/Mxene is investigated. Its purpose is to compensate for the limitations of a single material and meet the requirements for passive sensing and bending performance in applications. The principle of the sensor is analysed, and a flexible cross finger electrode antenna based on polyimide is designed. The resonant frequency of the antenna is 146 MHz, and the electric field distribution on the antenna is obtained using simulation software. GO/MXene is prepared. The surface morphology and microstructure of GO/MXene are characterized using scanning electron microscopy and energy spectrum analyze, and its structure and constituent elements of GO/MXene are verified. The humidity sensor is fabricated by placing the prepared GO/MXene as a humidity sensitive material at the strongest field strength of the antenna. The performance of the sensor is tested. The results showed that the sensor has high sensitivity. In the relative humidity (RH) range of 20~70% RH, the sensitivity of the sensor reached 90.51 kHz/%RH, and in the relative humidity range of 70~95% RH, the sensitivity reached 651.86 kHz/%RH. At the same time, the sensor has good stability and response time performance, which can monitor human respiration. The Sensor has considerable application prospects in fields such as health detection and robot skin.

Keywords: humidity; wireless; respiratory monitoring; graphene oxide

0 引言

人类的生产、生活与湿度息息相关^[1],湿度传感器主

要有电容型湿度传感器和电阻型湿度传感器等类型^[2-3]。这些传感器一般都采用有线连接实现信号的读取,运动状态下引线易脱落、不能用于密闭环境等问题限制了它们的使用范围^[4]。无源 LC 传感器通过电感电容耦合技

收稿日期: 2024-01-17 Received Date: 2024-01-17

* 基金项目: 山西省基础研究计划(202103021223005, 202203021212015)、山西省高等学校科技创新项目(2022L575)资助

术将无源天线与传感材料结合,可实现被测参数的无线传输^[5],因其无线无源等特点,可广泛应用于文物展示柜、食品包装袋、化学反应釜等密闭、禁电环境及可穿戴设备等领域^[6]。近年来,柔性传感器因其成本低、体积小、舒适方便等优点受到人们的关注^[7-10],以碳纳米管、金属氧化物、石墨烯、氧化石墨烯(GO)等新兴纳米材料为湿敏材料的柔性传感器已广泛应用于在环境参数^[11-12]、运动姿态^[13-14]、声音检测^[15-16]等领域。

Martuza 等^[17]提出了一种以 ZnO 为敏感材料的 LC 型被动湿度传感器,该传感器可以在 15~90% RH 的湿度范围内工作,在湿度 75~90% RH 时,其灵敏度为 93.3 kHz/%RH。Xie 等^[18]提出了一种纸基单螺旋 LC 湿度传感器,该传感器可以在 15~90% RH 的湿度范围内工作,灵敏度达到了 120 kHz/%RH,但响应过程需要长达 60 min。Lv 等^[19]设计了一种基于纳米材料的 LC 无源传感器,在高湿度范围(55~95% RH)的灵敏度为 70.7 kHz/%RH,响应时间达到了 7.8 s。Li 等^[20]将氧化石墨烯置于多孔疏水 PTFE 基底设计了一种柔性 LC 无线湿度传感器,该在 30~90% RH 范围内,灵敏度为 6 kHz/%RH,响应时间为 9 s。由以上研究结果可以看出,当前柔性 LC 无线湿度传感器在检测范围、灵敏度等方面仍存在局限性,对传感器敏感材料、结构等的研究具有一定的实际意义。

本文对 LC 电磁耦合机理进行了分析,提出了一种集成 GO/Mxene 复合材料的柔性 LC 无线湿度传感器。该传感器以聚酰亚胺为基底,将所制备的复合材料作为湿度敏感材料。测试表明该传感器可工作于 20~95% RH 范围内,且具有较高的灵敏度,在湿度 20~70% RH 时,传感器的灵敏度达到了 90.51 kHz/%RH,在湿度 70~95% RH 时,灵敏度达到了 651.86 kHz/%RH。同时该传感器的响应时间为 6 s 且具有良好的稳定性。

1 传感器工作机理和仿真

1.1 传感器工作机理

无线湿度传感器的工作机理如图 1 所示。传感系统由外部询问天线和无线无源传感器两部分组成。外部询问天线连接网络分析仪发出包含传感器谐振频率的扫频信号,将能量传输给传感器并激励其工作。无线湿度传感器由螺旋天线、叉指电极和湿度敏感层(GO/Mxene 复合材料)组成。螺旋天线用来接收询问天线发出的扫频信号,当扫频信号和螺旋天线的自身频率一致时发生谐振,并将回拨信号返回到询问天线端,因此可从询问天线端提取传感器的谐振参数实现信号的无线传输。从电路角度分析,询问天线等效成电感-电阻回路,其中 L_1 和 R_1 分别为等效电路的电感和电阻。传感器可等效成一

个简单的电感-电阻-电容振荡回路,其中 L_2 、 R_2 和 C_s 分别为等效电路的电感、电阻和电容。由式(1)可知,当外界湿度发生变化时, ε_{rh} 发生变化,从而引起等效电路中等效电容的变化。由式(2)可知,等效电容发生变化会引起传感器谐振频率的变化,因此可通过谐振频率的偏移来监测环境湿度变化。

$$C_s = (2n - 1) \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{rh} (Lh)}{d} \quad (1)$$

$$f = \frac{1}{2\pi \sqrt{L_2 C_s}} \quad (2)$$

其中, n 为叉指电极数, L 为叉指电极的长度, d 为叉指电极间距, h 为叉指电极厚度, ε_0 为真空介电常数, ε_{rh} 为相对介电常数。

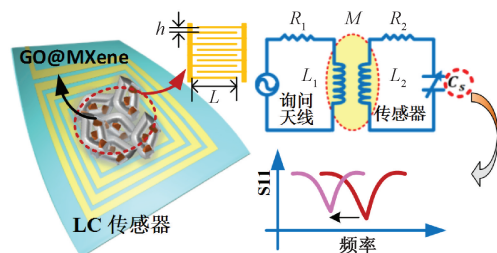


图 1 无线湿度传感器的工作机理

Fig. 1 The working mechanism of wireless humidity sensors

1.2 传感器仿真

将传感器和询问天线在仿真软件 HFSS 中建模,模型采用线圈天线作为询问天线进行信号的发送和接收。仿真模型如图 2(a)所示,其中线宽、线距 0.2 mm,传感器尺寸为 10 mm×10 mm,基底为 25 μm 聚酰亚胺。询问天线正对传感器的上表面,通过询问天线激励频率扫频,测得使传感器谐振频率为 146 MHz,测量结果如图 2(b)所示。天线激励频率取叉指电极谐振频率时,获得了图 2(c)所示叉指电极的电场分布。由图可以看出传感器的最强电场位于叉指电极处,因此将湿度敏感材料涂覆在叉指电极处可获得高的湿度灵敏度。

1.3 湿度敏感机理分析

询问天线连接网络分析仪发出扫频信号激励传感器工作,传感器的叉指电极间会产生电场线。如图 3 所示,当水分子掉落在叉指电极表面就会被极化成氢离子(H⁺)和氢氧根离子(OH⁻),H⁺会和 GO/Mxene 复合材料表面的原理形成 C=O 官能团。同时,GO 是一种表面具有许多亲水官能团的亲水性材料,其表面积比大,可通过其致密的多孔结构吸收水分子。因此,H⁺在电场激励下的迁移导致 GO/Mxene 复合材料的介电常数发生变化,引起传感器谐振频率的变化。在较低的湿度下,H⁺和 OH⁻仅分布在 GO/Mxene 复合材料的表面,形成一种

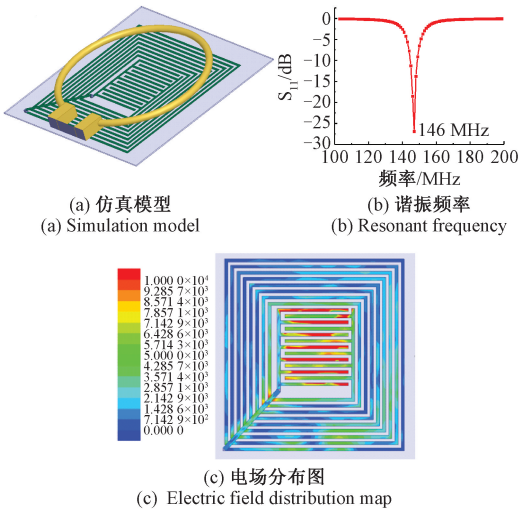


图 2 天线仿真模型与仿真结果

Fig. 2 Antenna simulation Model and simulation result

不连续的薄膜。因此,在低湿度下 H⁺ 的迁移并不明显,导致传感器在 20~70%RH 下的灵敏度较低。随着相对湿度的增加,大量的水分子进入材料内部并形成团聚,电解传导开始变得连续,且在此时形成的小水滴中产生能够输送大量的游离质子的 Grotuss 机制,使得电解传导被进一步扩大。因此,GO/Mxene 复合材料的相对介电常数得到极大提高,传感器在 70~95%RH 湿度下的灵敏度得到很大的提高。

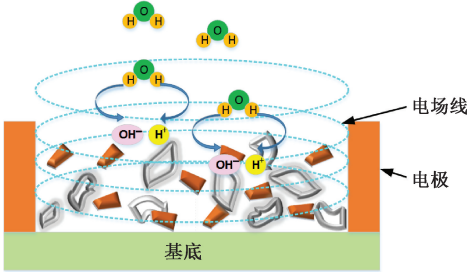


图 3 湿度敏感机理

Fig. 3 Humidity sensitivity mechanism of sensors

2 GO/Mxene 复合材料制备和表征

2.1 GO/Mxene 复合材料的制备过程

GO/Mxene 复合材料的制备过程如图 4 所示。将 5 mg 的 MXene (Ti₃C₂T_x) 粉末和 5 mg 的 GO 粉末加入 20 mL 的去离子水中形成混合溶液,利用磁力搅拌器设置温度 25 ℃,转速 1 000 r/min,持续搅拌溶液 1 h 使两种材料均匀混合。为去除 MXene 和 GO 粉末中的杂质,将混合溶液真空抽滤后再置入 20 mL 的去离子水中搅拌 1 h,重复 3 次过程完成 GO/Mxene 复合材料混悬液的制备。

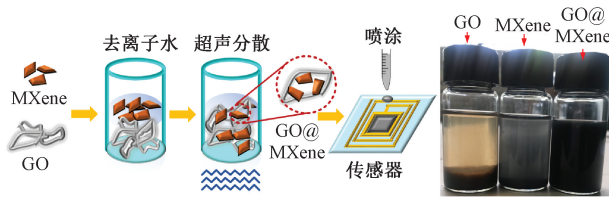


图 4 GO/Mxene 复合材料的制备过程

Fig. 4 GO/Mxene preparation process of composite materials

2.2 GO/Mxene 复合材料表征

为了研究 GO/Mxene 复合材料的湿敏性能,利用扫描电子显微镜 (SEM) 对复合材料的表面形貌和微观结构进行了表征,图 5(a) 分别显示了不同放大倍数下的 SEM 照片。复合材料在低倍率的 SEM 图像中可以清楚的看到 GO 和 MXene 材料交叉叠合在一起。高倍镜下可以看到 GO 和 MXene 材料的轮廓特征,GO 和 MXene 两种材料相互影响其排列结构创造了很多的孔隙结构,这提高了复合材料的比表面积,进一步扩大了复合材料与空气接触的裸露面积,使其更容易与外界水分子接触,可提高湿度检测速率和精度。利用能谱分析仪 (EDS) 对材料进行测试,结果如图 5(b) 所示,由此可知,成功制备的 GO/Mxene 复合材料存在 Ti、O、F、C 4 种元素,对应 GO 和 MXene 两种材料的组成元素,验证了复合材料包含 GO 和 MXene 两种材料。

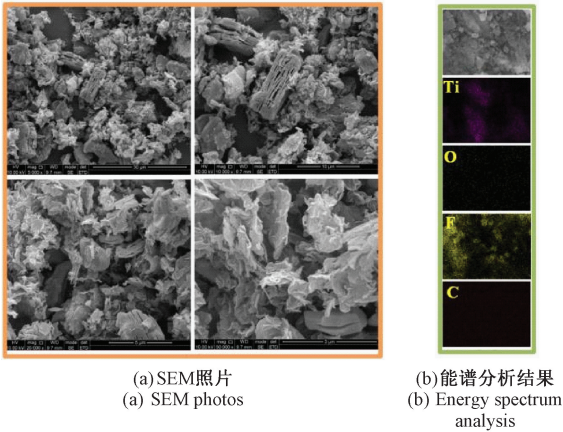


图 5 表面形貌和微观结构表征结果

Fig. 5 Surface morphology and microstructure characterization results

3 结果与分析

3.1 湿度测试平台

制作完成的湿度传感器实物如图 6 所示。湿度测试平台如图 7 所示,包括可编程式温湿度箱、网络分析仪、LabVIEW 上位机等,将传感器放置在可编程式温湿度箱

内,将询问天线通过电缆线连接到网络分析仪上,向传感器发出扫频信号。可程式温湿度箱用来模拟环境温湿度的变化,网络分析仪及 LabVIEW 上位机用来采集传感器返回的谐振信号。通过分析谐振信号随环境参数的变化实现对环境参数的监测。

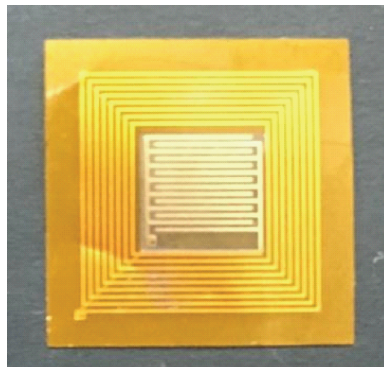


图6 传感器实物图

Fig. 6 Product photo

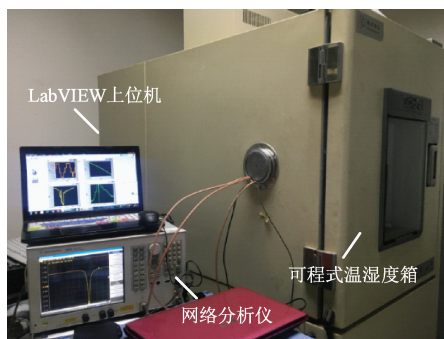


图7 湿度测试平台

Fig. 7 Humidity testing platforms

3.2 湿度性能测试

利用搭建的湿度测试平台对无湿敏材料、单一MXene、单一GO和GO/Mxene复合材料作为湿敏材料的传感器性能进行测试,在常温下(20℃),测试结果如图8所示。由图8(a)~(d)可知,随着湿度的增加,各传感器的谐振频率均向低频偏移,谐振强度随之变小。提取不同传感器在20~95%RH湿度范围下谐振频率和谐振强度的偏移,结果如图8(e)和(f)所示,由此可知,带有GO/Mxene复合材料的传感器谐振频率和谐振强度偏移最大,在20~95%RH湿度范围下谐振频率偏移20.82 MHz,谐振强度偏移21.53 dB。

由图8可知GO/Mxene复合材料传感器的灵敏度最高,进一步对其进行了详细的测试,测试结果如图9所示。图9(a)为GO/Mxene湿度传感器在20~95%RH湿度范围下其谐振频率与湿度的拟合曲线,传感器的谐振频率由20%RH湿度下的139.67 MHz降低到95%RH湿

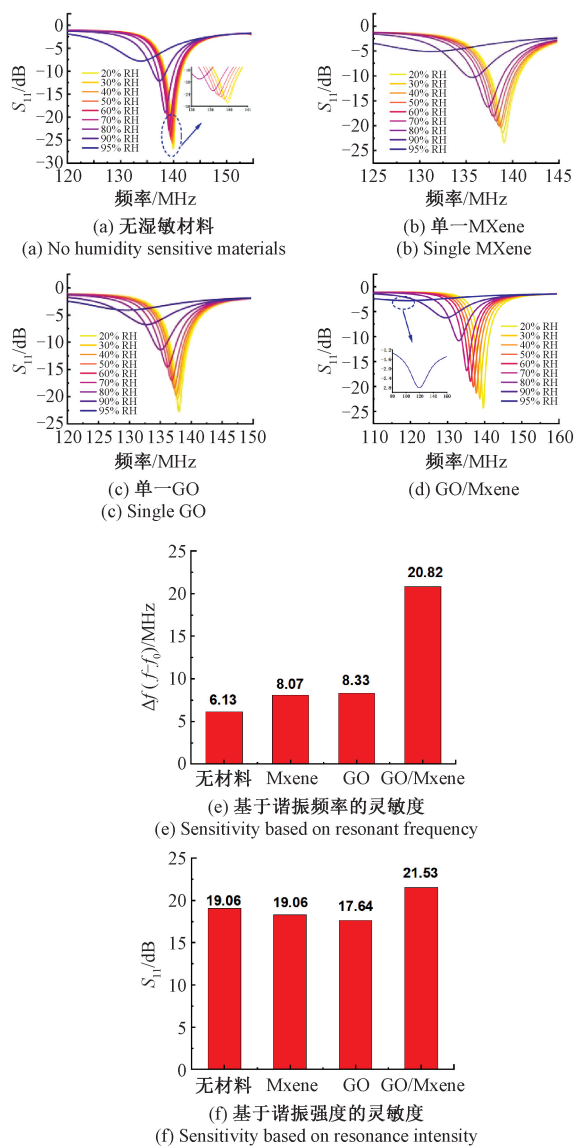


图8 传感器性能测试结果

Fig. 8 Test results of sensor performance

度下的118.85 MHz,在20~95%RH湿度范围下谐振频率偏移20.82 MHz,灵敏度为277.6 kHz/%RH。为了更好地表征传感器对湿度的敏感性能,将湿度分成低湿(20~70%RH)和高湿(70~95%RH)两个阶段,并分别绘制谐振频率-湿度曲线,结果如图9(b)和(c)所示。在低湿阶段,传感器的谐振频率随湿度增大呈线性减小,湿度灵敏度为90.51 kHz/%RH。在高湿阶段,传感器谐振频率随湿度增大成四次方曲线减小,在70~95%RH高湿范围下传感器谐振频率达到651.86 kHz/%RH。

利用相同的办法将20~95%RH湿度范围下传感器的谐振强度提取绘制 S_{11} -湿度曲线,如图10(a)所示,GO/Mxene湿度传感器的谐振强度由20%RH湿度下-24.33 dB降低到95%RH湿度下-2.8 dB,谐振强度变

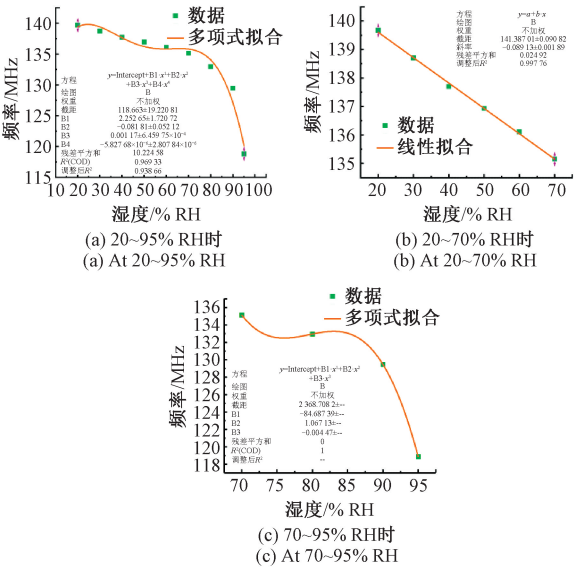


图 9 传感器谐振频率与湿度的拟合曲线
Fig. 9 The fitting curve of sensor resonance frequency and humidity

化达到 21.53 dB,其灵敏度为 0.287 dB/%RH。为了更好地分析谐振强度随湿度的线性变化,同样将湿度分成低湿(20~70%RH)和高湿(70~95%RH)两个阶段进行分析。图 10(b)为湿度传感器在 20~70%RH 湿度范围下谐振强度的变化,谐振强度变化值为 7.49 dB,其灵敏度为 0.149 8 dB/%RH。图 10(c)为湿度传感器在 70~95%RH 湿度范围下谐振强度的变化,谐振强度变化值约为 16 dB,其灵敏度为 0.56 dB/%RH。

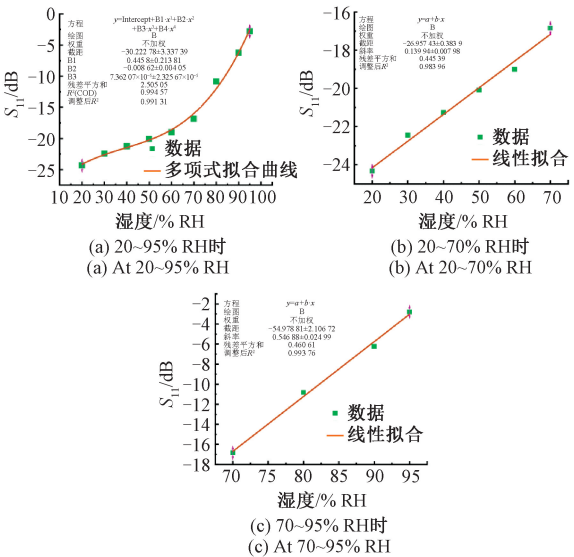


图 10 S_{11} 与湿度的拟合曲线

Fig. 10 The fitting curve of S_{11} and humidity

利用程式温湿度箱将环境湿度调整为 90%RH,将传感器置于 90%RH 的湿度环境下 5 min,然后快速转移到室内环境(28%RH)下 5 min,再将传感器置于 90%RH 的湿度环境下 5 min,循环往复多次得到如图 11 所示结果,由此可知传感器从响应时间为 6 s,恢复时间为 37 s。最后,将传感器每隔两天进行一次 20~95%RH 湿度范围检测,测试 15 次,结果如图 12 所示,可以看出在 30 天内传感器在低湿度和高湿度范围内具有较好的稳定性。

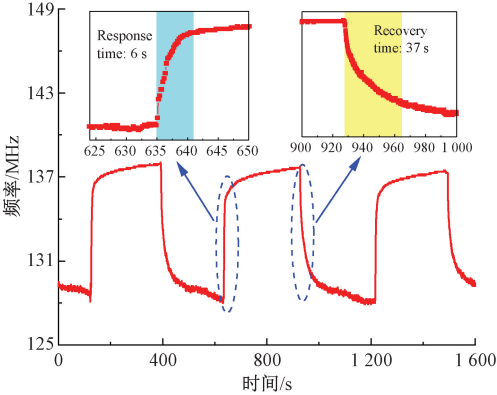


图 11 响应时间、恢复时间测试结果

Fig. 11 Test results of response time and recovery time

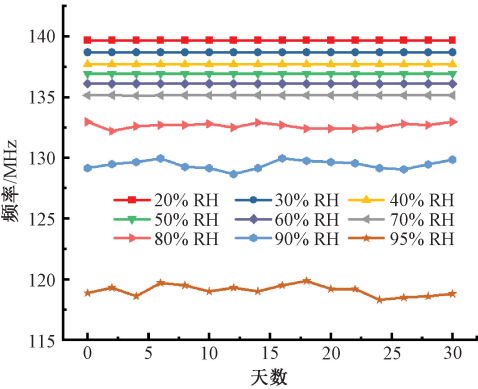


图 12 稳定性测试结果

Fig. 12 Test results of stability

在实际应用中,温度对湿度传感器的影响至关重要。这里对不同温度下,湿度分别为 20、30、40、50、60%RH 时传感器的谐振频率进行了测试,测试结果如图 13 所示。由结果可知,在湿度一定时,温度与传感器的谐振频率呈线性关系,谐振频率随温度的升高而减小。湿度从低到高所对应拟合直线斜率分别是: -0.085、-0.096、-0.101、-0.114、-0.117,由此可知湿度越高,温度对传感器的影响越大。

由于湿度传感器具有很好的稳定性和灵敏度,在人体生理参数检测领域有着广泛的应用。利用该传感器采用聚酰亚胺基底,具有柔性可弯曲的特点,将其粘贴于鼻

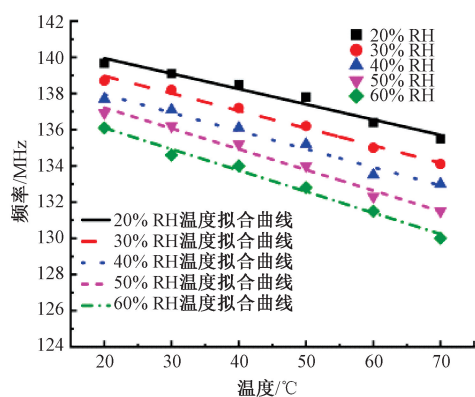


图 13 温度对湿度传感器谐振频率的影响

Fig. 13 The influence of temperature on the resonant frequency of humidity sensors

子下方,实现对呼吸的监测。图 14 为湿度传感器通过人体正常的呼吸采集到的数据,由结果可以看出被测者在从第 500~530 s 的时间段内呼吸了 8 次,其呼吸频率约 16 次/min,与正常成年人的呼吸频率(16~20 次/min)相符,说明利用该湿度传感器可实现人体呼吸参数检测。

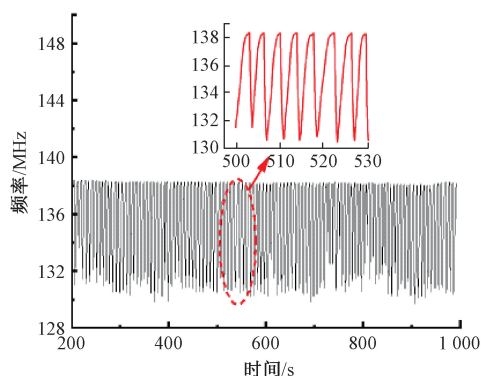


图 14 呼吸监测数据

Fig. 14 Respiratory monitoring data

4 结 论

本文基于 GO/Mxene 复合材料实现了柔性 LC 湿度传感器的设计,通过分析传感器的工作机理和湿敏材料的敏感机理,并使用仿真软件验证了该湿度传感器的可行性。测试表明,该传感器的可稳定工作在 20~95% RH 湿度范围内,具有较高的灵敏度。本文分别利用谐振频率和谐振强度对传感器的灵敏度进行测试,在 20~70% RH 的湿度范围内,传感器以谐振频率和谐振强度标定的灵敏度分别为 90.51 kHz/%RH 和 0.149 8 dB/%RH,在 70~90% RH 的湿度范围内,传感器以谐振频率和谐振强度标定的灵敏度分别为 651.86 kHz/%RH 和

0.56 dB/%RH。同时该传感器具有良好的稳定性和快速的响应时间,该传感器可实现人体呼吸监测,在健康检测、机器人皮肤领域具有好的应用前景。

参考文献

- [1] 高琳锋,徐志军,皇甫永春,等. 高温高压蒸汽相对湿度测量[J]. 国外电子测量技术, 2023, 42(9): 99-105.
GAO L F, XU ZH J, HUANGPU Y CH, et al. Relative humidity measuring of high temperature and pressure steam by the air-steam mixing method [J]. Foreign Electronic Measurement Technology, 2023, 42(9): 99-105.
- [2] 张洪朋,郑文博,李伟,等. 交叉电容式传感器研究进展综述[J]. 电子测量技术, 2022, 45(7): 117-124.
ZHANG H P, ZHEN W B, LI W, et al. Review of progress in research cross capacitive sensor [J]. Electronic Measurement Technology, 2022, 45(7): 117-124.
- [3] ROMERO F J, RIVADENEYRA A, SALINAS-CASTILLO A, et al. Design, fabrication and characterization of capacitive humidity sensors based on emerging flexible technologies [J]. Sensors and Actuators B-Chemical, 2019, 287: 459-467.
- [4] ZHANG C, WANG L F, HUANG J Q, et al. An LC type passive wireless humidity sensor system with portable telemetry unit [J]. Journal of Microelectromechanical Systems, 2015, 24(3): 575-581.
- [5] MA L Y, WU R H, PATIL A, et al. Full-textile wireless flexible humidity sensor for human physiological monitoring [J]. Advanced Functional Materials, 2019, 29(43): 1904549.
- [6] HUANG Q A, DONG L, WANG L F. LC passive wireless sensors toward a wireless sensing platform: Status, prospects, and challenges [J]. Journal of Microelectromechanical Systems, 2016, 25(5): 822-841.
- [7] WANG X W, LIU Z, ZHANG T. Flexible sensing electronics for wearable/attachable health monitoring [J]. Small, 2017, 13(25): 1602790.
- [8] HUYNH T P, HAICK H. Autonomous flexible sensors for health monitoring [J]. Advanced Materials, 2018, 30(50): 1802337.
- [9] DELIPINAR T, SHAFIQUE A, GOHAR M S, et al. Fabrication and materials integration of flexible humidity sensors for emerging applications [J]. Acs Omega, 2021, 6(13): 8744-8753.
- [10] XU K C, LU Y Y, TAKEI K. Multifunctional skin-inspired

- flexible sensor systems for wearable electronics [J]. *Advanced Materials Technologies*, 2019, 4(3):1800628.
- [11] 孙英, 汪忠晟, 韩智昊, 等. 镓基液态金属柔性应变传感器的设计优化与实验验证 [J]. *仪器仪表学报*, 2023, 44(1): 16-26.
- SUN Y, WANG ZH SH, HAN ZH H, et al. Design optimization and experimental validation of the gallium-based liquid metal flexible strain sensor [J]. *Chinese Journal of Scientific Instrument*, 2023, 44(1): 16-26.
- [12] 王俊琴, 张爱华, 祁靖, 等. 柔性叉指电容式焊条湿度无损检测方法 [J]. *电子测量与仪器学报*, 2023, 37(1): 157-166.
- WANG J Q, ZHANG AI H, QI J, et al. Non-destructive testing method for humidity of flexible interdigital capacitive electrode [J]. *Journal of Electronic Measurement and Instrumentation*, 2023, 37(1): 157-166.
- [13] ZANG Y P, ZHANG F J, DI C A, et al. Advances of flexible pressure sensors toward artificial intelligence and health care applications [J]. *Materials Horizons*, 2015, 2(2): 140-156.
- [14] DUAN Z H, JIANG Y D, HUANG Q, et al. A do-it-yourself approach to achieving a flexible pressure sensor using daily use materials [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2021, 9(39): 13659-13667.
- [15] ZHANG Z A, GUI X C, HU Q M, et al. Highly sensitive capacitive pressure sensor based on a micropylamid array for health and motion monitoring [J]. *Advanced Electronic Materials*, 2021, 7(7): 2100174.
- [16] GUAN H, MENG J W, CHENG Z Y, et al. Processing natural wood into a high-performance flexible pressure sensor [J]. *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(41): 46357-46365.
- [17] MARTUZA M A, LEE C H, SAZONOV A, et al. Wireless LC-type passive humidity sensor using large-area RF magnetron sputtered ZnO films [J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2018, 65(8): 3447-3453.
- [18] XIE M Z, WANG L F, DONG L, et al. Low cost paper-based LC wireless humidity sensors and distance-insensitive readout system [J]. *IEEE Sensors Journal*, 2019, 19(12): 4717-4725.
- [19] LV W, TAN Q L, KOU H R, et al. MWCNTs/WS2 nanocomposite sensor realized by LC wireless method for humidity monitoring [J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2019, 290: 207-214.
- [20] LI Y, WEI Z, HUANG J. An LC-type flexible wireless humidity sensor with electrospun isolation layer [C]. 2021 IEEE Sensors. IEEE, 2021: 1-4.

作者简介



张小勇, 2007 年于山西大学获得学士学位, 2010 年于中北大学获得硕士学位, 2021 年于中北大学获得博士学位, 现为太原学院副教授, 主要研究方向为微纳传感器及其信号处理。

E-mail: zxy04@163.com

Zhang Xiaoyong received his B. Sc. degree from Shanxi University in 2007, M. Sc. degree from North University of China in 2010 and Ph. D. degree from North University of China in 2021, respectively. Now he is an associate professor in Taiyuan University. His main research interests include micro-nano sensors and signal processing.



寇海荣 (通信作者), 2014 年于山西大同大学获得学士学位, 2020 年于中北大学获得博士学位, 现为太原学院副教授, 主要研究方向为无线无源传感器。

E-mail: kouhairong@tyu.edu.com

Kou Hairong (Corresponding author) received her B. Sc. degree from Shanxi Datong University in 2014 and Ph. D. degree from North University of China in 2020, respectively. Now she is an associate professor in Taiyuan University. Her main research interest includes wireless passive sensors.