

自供能柔性氧化石墨烯湿度传感器的喷墨印刷制备及性能研究

王贵欣¹, 裴志彬², 叶长辉^{1,2}

(1. 浙江工业大学 材料科学与工程学院, 杭州 310014; 2. 中国科学院 固体物理研究所, 合肥 230031)

摘要: 呼吸频率及呼吸模式检测可用于医疗诊断以及人体健康评估。传统的医学检测器件体积大、能耗高、使用不便捷。针对高性能、低成本、便携式电子产品的迫切需求, 本工作利用氧化石墨烯材料自发极化后对湿度敏感的特性, 通过喷墨印刷方法制备了一种可以实现自供能的平面型湿度传感器。所制备的传感器对湿度响应呈现为线性关系, 并且具有优异的灵敏度、快速响应和恢复特性、多次循环稳定性和长期老化稳定性等特性。基于该传感器可以实现对于人体呼吸频率和呼吸模式等的检测。制备的湿度传感器具有制作简单、成本低、不易受人体行动及外界环境干扰等优点, 适用于实时监测呼吸频率和呼吸模式。

关键词: 湿度传感器; 氧化石墨烯; 自发极化; 呼吸检测; 喷墨印刷

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Inkjet-printing and Performance Investigation of Self-powered Flexible Graphene Oxide Humidity Sensors

WANG Gui-Xin¹, PEI Zhi-Bin², YE Chang-Hui^{1,2}

(1. College of Materials Science and Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, China; 2. Institute of Solid State Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

Abstract: Respiratory frequency and mode could be applied for medical diagnosis and health evaluation. Traditional medical diagnosing devices have bulky size and high cost, and are of inconvenience in use. To fulfill the urgent demand for high-performance, low-cost, and portable electronic devices, this study proposes to fabricate self-powered planar humidity sensors by inkjet-printing method by virtue of the characteristics that graphene oxide self-polarizes and is sensitive to humidity. This sensor linearly responds to the relative humidity, and both responds and recovers rapidly. In addition, this sensor possesses excellent sensitivity and stability after multiple cycling and long-term storage, and has realized monitoring of the respiratory frequency and mode. The humidity sensors in this work is ready to fabricate with low production cost, free from interference by body motion or exterior environment, and suitable for real-time monitoring respiratory frequency and mode.

Key words: humidity sensors; graphene oxide; self-polarization; respiration monitoring; inkjet-printing

呼吸频率与呼吸模式是重要的人体生理指标, 会随着发热、疾病等身体状况的变化而发生改变^[1-4]。可采用呼吸频率和呼吸模式等生理指标进行医疗诊

断以及人体健康评估。呼吸频率和呼吸模式的异常通常表明身体健康状况的异常^[5-7]。此外, 还可以利用呼吸频率来检测运动过程中的乳酸阈值^[8]。传统

收稿日期: 2018-04-16; 收到修改稿日期: 2018-06-12

基金项目: 国家自然科学基金(51771187) National Natural Science Foundation of China (51771187)

作者简介: 王贵欣(1993-), 男, 硕士研究生. E-mail: 929299974@qq.com

通讯作者: 叶长辉, 教授. E-mail: chye@zjut.edu.cn

上利用插入鼻腔内部的鼻氧管检测呼吸频率, 通常会导致佩戴不适等问题^[9]。压电式、温差式、压阻式、声波式等其他常用的呼吸监测传感器也存在各种各样的缺点, 例如, 压阻式和压电式传感器容易受到人体运动等行为的干扰; 声波式和温差式传感器容易受到环境的影响^[10-12]。湿度传感器具有结构简单、不易受环境影响的优点, 可以利用呼吸过程中湿度的变化实现对呼吸频率和呼吸模式的检测, 近年来引起业界的广泛关注^[13-14]。

石墨烯基材料气体传感器被广泛应用在气体分子检测中^[15-19], 但是石墨烯亲水性很差。氧化石墨烯(GO)表面有大量的含氧官能团, 使其具有很好的亲水性, 可用于湿度响应。目前已有的 GO 湿度传感器, 主要有电容式和电阻式两种, 即通过测量不同湿度条件下器件的介电常数或者电阻率的变化来标定相对湿度的大小^[20-28]。GO 的电导率会随着引入官能团数量的增加而变小, 导致所制备的湿度传感器的阻值过大, 增加了信号检测的难度。此外, GO 湿度传感器用于持续监测, 其能耗问题也不可忽视。近年来, 曲良体课题组^[29-30]采用电极化方法使 GO 薄膜表面的官能团呈现为梯度分布, 进而在表面吸附水分子时电离出的电荷会发生定向迁移, 并产生极化电压。这种通过自发极化现象产生的电学信号强度较高, 并且响应速度较快, 适合于监测湿度的变化。目前还没有基于自发极化电信号用于实时监测呼吸频率和呼吸模式的传感器的相关报道。

本工作提出利用喷墨印刷方法制备平面构型的柔性 GO 湿度传感器, 该构型易于集成, 信号检测

方便, 适于佩戴, 可以避免“纤维型”和“三明治型”传感器不适于佩戴的问题^[30]。探索了 GO 湿度传感器尺寸参数对器件灵敏度、响应时间和恢复时间等特性的影响, 对人体呼吸频率和呼吸模式进行了检测, 并对传感器的循环稳定性和使用寿命等进行了研究。

1 实验方法

1.1 石墨烯墨水制备

可用于印刷的石墨烯墨水的制备采用如下方法: 首先利用改进的 Hummers 法制备氧化石墨^[31], 将制备的氧化石墨进行反复清洗直至溶液的 pH=6, 然后将溶液离心浓缩至 5 mg/mL。其次, 将浓缩的氧化石墨溶液稀释至 2 mg/mL, 然后在冰水浴中超声处理 1 h, 可以得到剥离的 GO 薄片溶液。利用孔径为 0.8 μm 的针筒式过滤器过滤掉尺寸较大的薄片后, 在滤液中加入 2vol% 的乙二醇调节墨水的表面张力和粘度。将制备好的墨水放入冰箱保存备用。

1.2 湿度传感器的制备

制备流程如图 1 所示。具体步骤为:

1) 利用计算机绘图软件绘制出掩模板的图案, 然后在清洗过的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)衬底上激光打印出图案作为模板(图 1(a)和(b));

2) 在印刷的模板上溅射一层 Au 薄膜(厚度约 60 nm), 在四氢呋喃中超声约 15 s 去除模板, 得到间距可调控的 Au 电极(图 1(c)和(d));

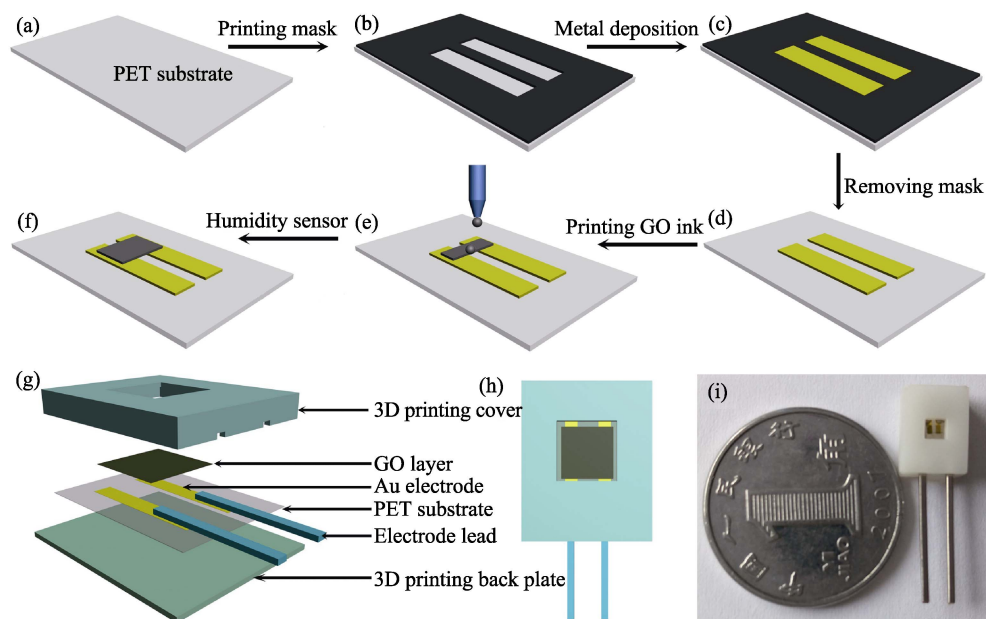


图 1 平面型 GO 湿度传感器制备流程图

Fig. 1 Flow-chart for the fabrication of planar GO humidity sensors

3) 利用喷墨打印机在两个 Au 电极之间印刷线条长度和宽度可以调控的 GO 薄膜(图 1(e)和(f));

4) 将印刷好 Au 电极的 GO 薄膜封装到利用 3D 打印技术制备的树脂外壳内(图 1(g)~(i));

5) 在相对湿度 75%及室温(25°C)条件下, 在 GO 薄膜两端加 3 V 的极化电压, 时间为 5 min, 使其表面形成浓度呈梯度分布的官能团^[31]。至此, 完成 GO 湿度传感器的制备。

1.3 表征方法

利用场发射扫描电子显微镜(SEM, Sirion 200)表征所制备的 GO 薄膜的微观形貌; 利用 DMP-2831 型压电式驱动喷墨打印机印刷 GO 薄膜; 利用德国 Zahner IM6ex 电化学工作站测试器件的电学参数, 利用徕卡 DMI3000 B 倒置显微镜获取器件的形貌信息。

2 结果与讨论

2.1 GO 湿度传感器的工作原理

当在 GO 薄膜两端的 Au 电极之间加载直流电压时, 会形成横向电场, 导致电子浓度的梯度分布以及 GO 薄膜表面的官能团的梯度还原现象(图 2(a))。在吸附水分子时, 官能团表面会脱出质子 H^+ , 从而带负电荷, 因此也就产生了梯度分布的 H^+ (图 2(b)), 并自发形成极化电场, 其方向由 H^+ 浓度较高的区域指向浓度较低的区域。 H^+ 会在浓度梯度的作用下进行扩散并形成极化电压及极化电流

(见图 2(c)), 该极化电压即为待检测的电信号。当外界湿度较小时, 水分子会从 GO 表面脱附, 并产生反方向的电压和电流(图 2(d))^[30]。电极之间的极化电压直接反映出相对湿度的大小。此外, GO 薄膜的尺寸决定了极化电压的大小, 以及器件的灵敏度和响应特性。

2.2 湿度传感器的形貌表征

利用喷墨印刷获得的 GO 薄膜的形貌如图 3 所示。其中 Au 电极之间的距离约为 170 μm (图 3(a)), GO 线条横跨在两个 Au 电极之间。图 3(a)中的放大图显示 GO 薄膜表面有大量褶皱, 与 GO 材料特性相符。图 3(b)所示的截面图表明 GO 薄膜的厚度约为 500 nm, 其结构比较蓬松, 易于吸附水分子。本文中所制备的 Au 导电电极的方块电阻约为 4.6 Ω/\square 。由传感器的结构示意图(图 3(c))可以得到薄膜长度为 L , 电极间距为 D 。

2.3 GO 湿度传感器的结构优化

为了进一步探索 GO 传感器信号大小与电极间距的关系, 制作了线条长度($L=100 \mu m$) 相同, 间距不同的 GO 薄膜及湿度传感器。图 4(a)~(d)显示了不同间距样品的光学图片。采用的普通的激光打印机可控制的电极间距最小为 170 μm 。由图可见, 随着湿度的增大, 器件的极化电压也在线性增大, 直至间距达到 1000 μm 时对湿度响应消失; 此外, 器件的响应电压随间距减小而增大(图 4(e))。其中, 不同的相对湿度可以由密闭容器中不同的饱和盐溶液获得。

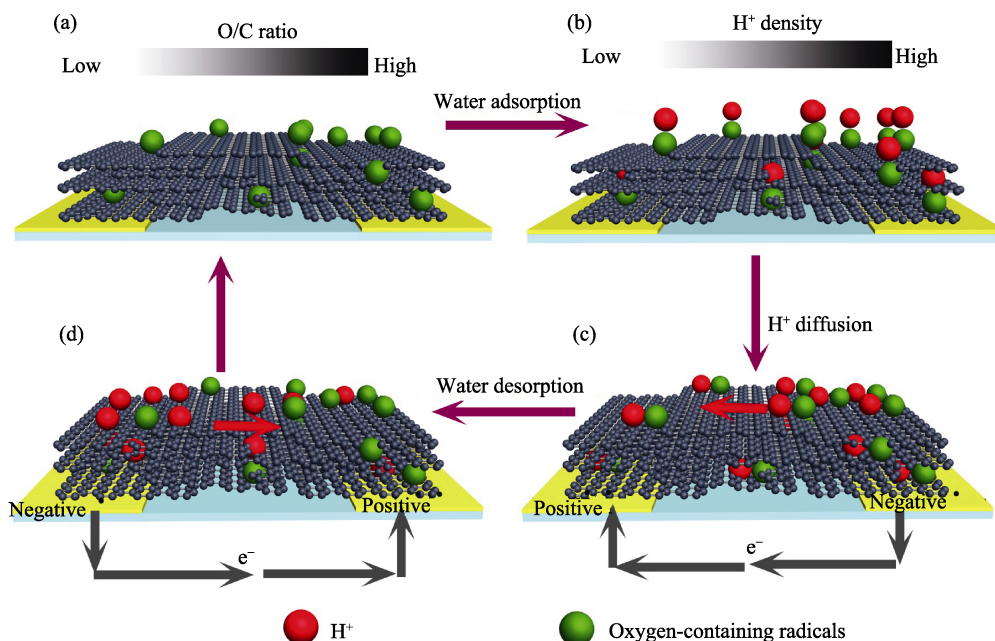


图 2 GO 湿度传感器响应原理示意图

Fig. 2 Schematic illustration of the working principle of GO humidity sensors

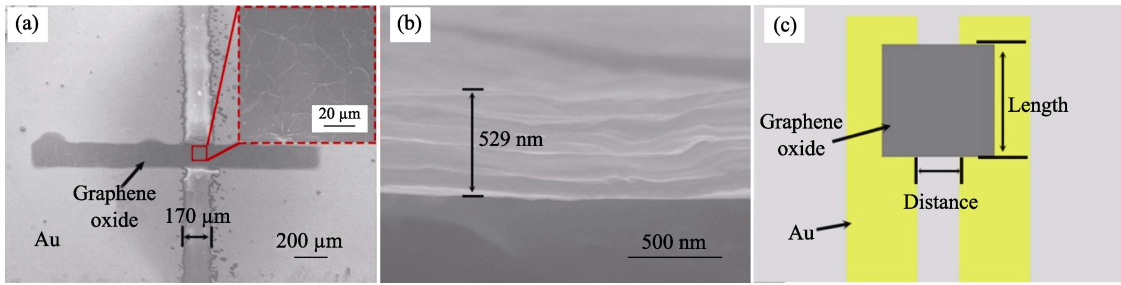


图 3 GO 湿度传感器形貌图

Fig. 3 Morphologies of GO humidity sensor

Top view SEM image with inset showing an enlarged view of GO; (b) Side view SEM image; (c) Schematic illustration of the GO humidity sensor

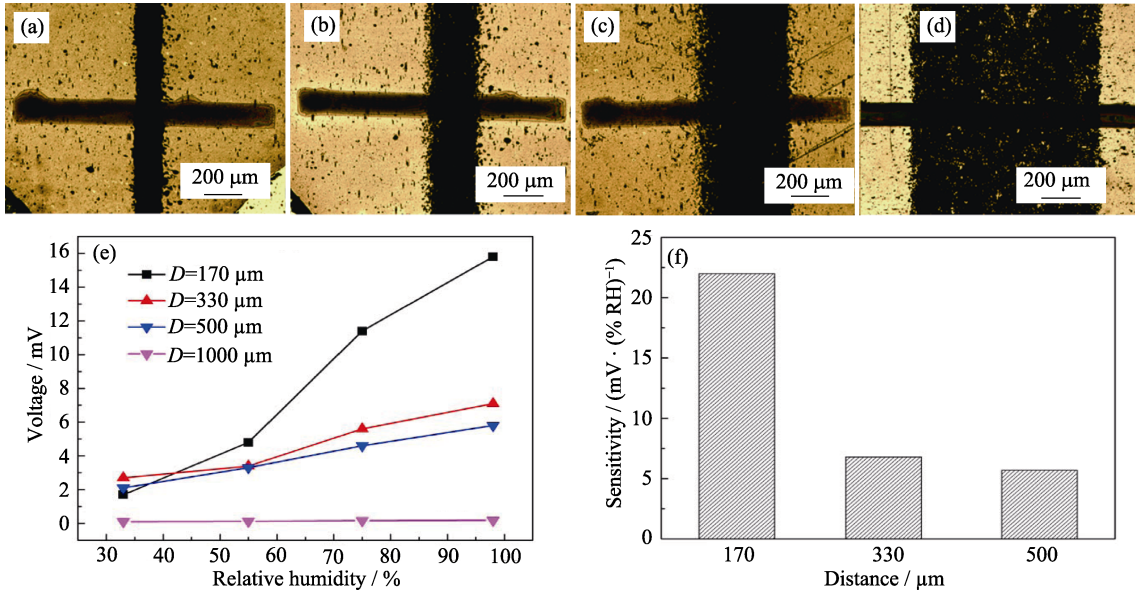


图 4 GO 湿度传感器感应电压与电极间距的关系

不同间距 D 电极的光学图片(a) 170 μm ; (b) 330 μm ; (c) 500 μm ; (d) 1000 μm ;
(e) 不同间距样品感应电压随相对湿度变化曲线; (f) 不同间距样品灵敏度

Fig. 4 Correlation between the induced voltage of GO humidity sensor and the electrode spacing

Photographs of the electrodes with the spacing D (a) 170 μm , (b) 330 μm , (c) 500 μm , (d) 1000 μm . (e) Induced voltage vs relative humidity for sensors with varied electrode spacing. (f) Sensitivity of sensors with varied electrode spacing

器件的灵敏度 S 可以通过以下公式获得

$$S = \frac{\Delta U}{\Delta RH} \times 100\%$$

其中, ΔU 为感应电压的变化量, ΔRH 为相对湿度变化量。计算可知, 当相对湿度从 33% 增加到 98% 时, 间距越小响应越灵敏, 并且器件响应的线性较好。在最小间距设定为 170 μm 的条件下, 比较传感器感应电压和两电极之间 GO 线条长度的关系。通过喷墨印刷可以得到长度为 130、204、403、796 μm 的 GO 薄膜。从图 5(a) 中可以看到, 在相对湿度固定时, 器件的感应电压及灵敏度随着线条长度的增加而增大(图 5(b))。极化电压的大小不仅与 GO 薄膜表面官能团的浓度梯度大小紧密相关, 也取决于电极之间薄膜电阻的大小。研究表明, 在间距较小以及 GO 在电极间线条越长的情况下, 电极

间的电阻也越小, 在相同相对湿度条件下产生的信号也越大, 灵敏度也越高。对传感器的响应/恢复特性进行了测试。传感器的响应特性可以由相对湿度上升过程的测试获得, 其恢复特性可以由相对湿度下降过程的测试获得。GO 湿度传感器的响应和恢复速度较快(图 5(c)), 并且随着 GO 线条长度的增加, 响应时间在线性增加(图 5(d))。其原因是极化电压的大小和吸附水分子的量随着 GO 薄膜线条长度增加而增加, 同时吸附面积的增大会导致动态吸附和脱附平衡时间及器件响应时间延长。器件的恢复时间随着 GO 薄膜线条长度的减小而缩短, 其原因是水分子的脱附随着水分子吸附量的减小而加快, 达到动态平衡的时间短, 也即器件的恢复时间短。研究发现当 GO 薄膜线条长度为 100 μm 时, 传感器的响应时间为 5 s, 恢复时间为 3.5 s, 具有较快的响应

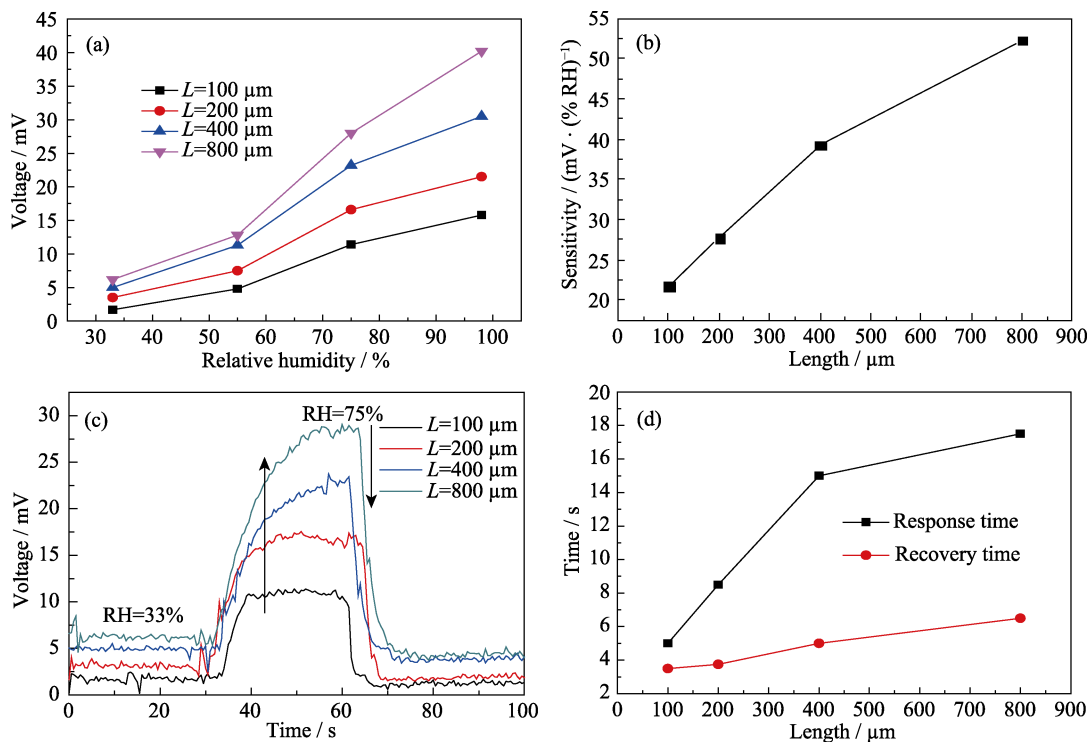


图 5 不同长度的 GO 湿度传感器的特性

(a) 感应电压随相对湿度的变化曲线; (b) 灵敏度随 GO 线条长度的变化曲线; (c) 对相对湿度的响应曲线; (d) 响应/恢复时间随 GO 线条长度的变化曲线

Fig. 5 Characteristics of humidity sensors with varied length

(a) Induced voltage vs relative humidity; (b) Sensitivity vs length; (c) Response at different relative humidity; (d) Response time vs length

和恢复特性。可以通过缩短 GO 线条长度、降低 GO 的缺陷密度进一步缩短器件的响应时间。

2.4 GO 湿度传感器呼吸检测性能

研究结果表明传感器的灵敏度随着电极间距减小而增强; 器件的响应和恢复速度随着电极间 GO 薄膜线条长度的减小而变快。在本工作中用于研究呼吸检测性能的 GO 湿度传感器的结构参数为 $D=170 \mu\text{m}$, $L=100 \mu\text{m}$, 灵敏度为 $22 \text{ mV}/\% \text{RH}$, 响应时间为 5 s , 恢复时间为 3.5 s 。利用 GO 湿度传感器对健康的成年人呼吸进行检测, 测试过程中将湿度传感器贴在鼻腔下侧, 实时检测传感器两端的极化电压信号。

利用优化的 GO 湿度传感器, 可以检测正常静态呼吸、稍快速呼吸、急促呼吸, 以及暂停呼吸或者深呼吸等不同呼吸模式下的极化电压信号(图 6)。研究结果充分表明所制备的 GO 湿度传感器检测精度高, 能够充分地满足呼吸频率和呼吸模式的精准检测需求。图 6 中偶尔出现的负值电压是由水分子脱附导致的极化反转所引起的, 该现象进一步表明本文中的 GO 湿度传感器检测的准确性^[31]。

循环稳定性是湿度传感器的关键性能之一, 能够体现传感器在多次使用过程中的可靠性。GO 湿度

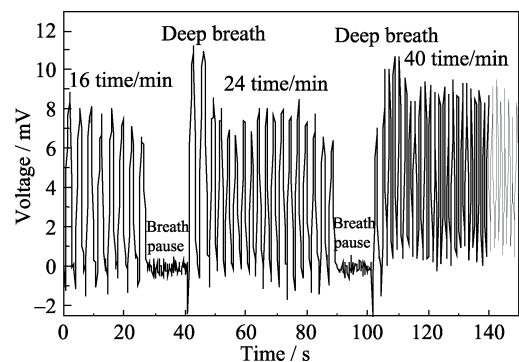


图 6 GO 湿度传感器检测人体呼吸频率图

Fig. 6 Respiratory frequency detected with GO humidity sensors

传感器通常在较高的相对湿度下工作, 循环稳定性尤为重要。对健康成年人静态呼吸 60 min 过程中的测试结果表明本文中的 GO 湿度传感器经过将近 1000 次测试仍然具有优异的稳定性(图 7)。图中由深呼吸引起的高电压值进一步反映了器件检测的准确性。由于环境湿度远低于呼出气体的湿度, 环境气氛不会对传感器的性能带来显著的影响。

GO 湿度传感器的长期稳定性是器件的重要性能指标。由于器件在自然环境下的老化现象, 检测的精度以及响应和恢复速度都会退化, 并影响器件

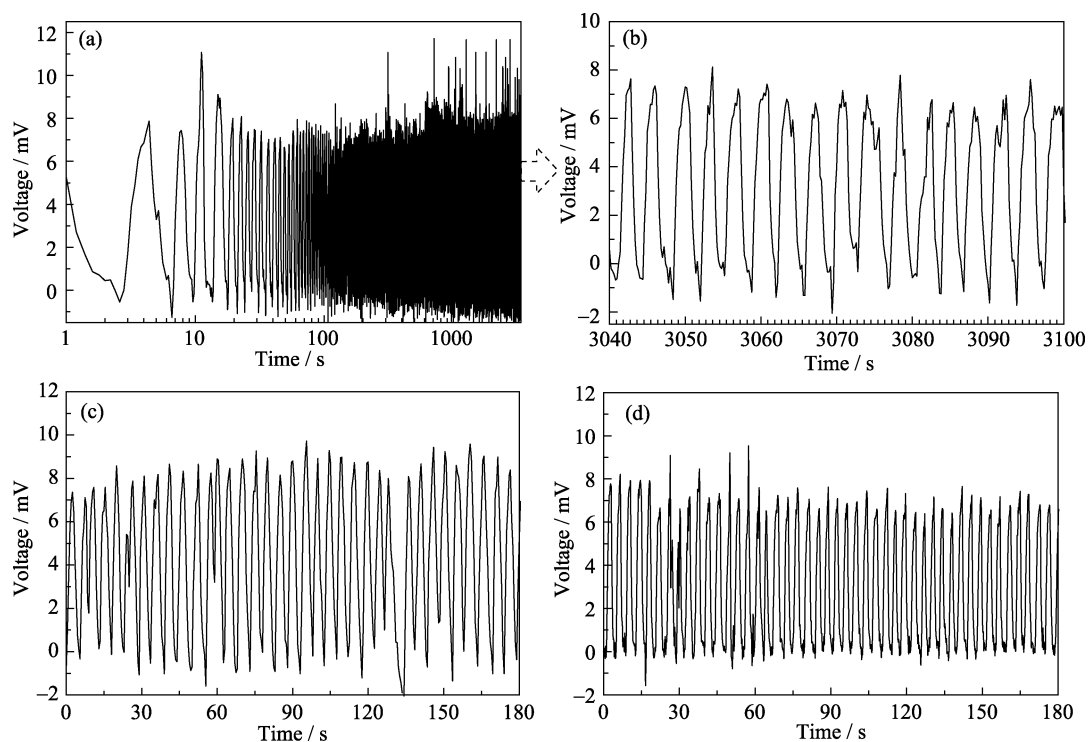


图 7 GO 湿度传感器循环稳定性和使用寿命

Fig. 7 Recycling and long-term stability of GO humidity sensors

(a) Recycling stability; (b) Enlarged view of the curves between 3040 s and 3100 s in (a); Stability of the sensors before (c) and after (d) storage for three months in a cabinet

的检测效果。对 GO 湿度传感器的长期稳定性的测试是非常有必要的。传感器放置在恒温恒湿的样品柜中 3 个月后, 仍能准确地检测呼吸频率和呼吸模式 (见图 7(c)和(d))。

3 结论

利用喷墨打印方式制作了一种基于 GO 自发极化产生电信号原理的自供能平面型柔性湿度传感器。研究了 GO 湿度传感器的结构参数对器件极化电压大小、灵敏度、响应和恢复时间的影响。研究表明器件的极化电压随着电极间距的减小而增大, 灵敏度随着电子及间距的减小而增强。确定了最优的器件结构参数, 器件对应的响应时间为 5 s, 恢复时间为 3.5 s, 灵敏度为 22 mV/%RH。利用优化的 GO 湿度传感器检测人体呼吸过程, 并实现了对正常静态呼吸、快速急促呼吸等不同呼吸频率的检测。该湿度传感器循环稳定性好、制备成本低、使用便捷, 有望在智能医疗领域发挥重要作用。

参考文献:

- [1] GAMI A S, HOWARD D E, OLSON E J, *et al.* Day-night pattern of sudden death in obstructive sleep apnea. *N. Engl. J. Med.*, 2005, **352**(12): 1206–1214.
- [2] JAIMCHARIYATAM N, DWEIK R A, KAW R, *et al.* Polysomnographic determinants of nocturnal hypercapnia in patients with sleep apnea. *J. Clin. Sleep Med.*, 2013, **9**(3): 209–215.
- [3] PEPPARD P E, YOUNG T, BARNET J H, *et al.* Increased prevalence of sleep-disordered breathing in adults. *Am. J. Epidemiol.*, 2013, **177**(9): 1006–1014.
- [4] YAMAMORI S, TAKASAKI Y, OZAKI M, *et al.* A flow-through capnometer for obstructive sleep apnea. *J. Clin. Monit. Comput.*, 2008, **22**(3): 209–220.
- [5] FIESELMANN J F, HENDRYX M S, HELMS C M, *et al.* Respiratory rate predicts cardiopulmonary arrest for internal medicine inpatients. *J. Gen. Intern. Med.*, 1993, **8**(7): 354–360.
- [6] WOOLLARD M, GREAVES I. 4 Shortness of breath. *Emerg. Med. J.*, 2004, **21**(3): 341–350.
- [7] CHENG A C, BLACK J F, BUISING K L. Respiratory rate: the neglected vital sign. *Med. J. Aust.*, 2008, **189**(9): 531–532.
- [8] CAREY D G, SCHWARZ L A, PLIEGO G J, *et al.* Respiratory rate is a valid and reliable marker for the anaerobic threshold: implications for measuring change in fitness. *J. Sport. Sci. Med.*, 2005, **4**(4): 482–488.
- [9] AL-KHALIDI F Q, SAATCHI R, BURKE D, *et al.* Respiration rate monitoring methods: a review. *Pediatr. Pulmonol.*, 2011, **46**(6): 523–529.
- [10] JIN H, LEE L A, SONG L, *et al.* Acoustic analysis of snoring in the diagnosis of obstructive sleep apnea syndrome: a call for more rigorous studies. *J. Clin. Sleep Med.*, 2015, **11**(7): 765–771.
- [11] STORCK K, KARLSSON M, ASK P, *et al.* Heat transfer evaluation of the nasal thermistor technique. *IEEE Trans. Biomed. Engin.*, 1996, **43**(12): 1187–1191.
- [12] AUTET L M, FRASCA D, PINSARD M, *et al.* Evaluation of acoustic respiration rate monitoring after extubation in intensive care unit patients. *BJA Brit. J. Anaesth.*, 2014, **113**(1): 195–197.

- [13] MOGERA U, SAGADE A A, GEORGE S J, *et al.* Ultrafast response humidity sensor using supramolecular nanofibre and its application in monitoring breath humidity and flow. *Sci. Rep.*, 2014, **4**: 4103.
- [14] GÜDER F, AINLA A, REDSTON J, *et al.* Paper-based electrical respiration sensor. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, **128(19)**: 5727–5732.
- [15] LUCA A D, SANTRA S, GHOSH R, *et al.* Temperature-modulated graphene oxide resistive humidity sensor for indoor air quality monitoring. *Nanoscale*, 2016, **8(8)**: 4565–4572.
- [16] DEEN D A, OLSON E J, EBRISH M A, *et al.* Graphene-based quantum capacitance wireless vapor sensors. *Sens. J. IEEE*, 2014, **14(5)**: 1459–1466.
- [17] HUANG L, WANG Z, ZHANG J, *et al.* Fully printed, rapid-response sensors based on chemically modified graphene for detecting NO₂ at room temperature. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, **6(10)**: 7426–7433.
- [18] NOVOSELOV K S, GEIM A K, MOROZOV S V, *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004, **306(5696)**: 666–669.
- [19] MEHTA B, BENKSTEIN K D, SEMANCIK S, *et al.* Gas sensing with bare and graphene-covered optical nano-antenna structures. *Sci. Rep.*, 2016, **6**: 21287–1–10.
- [20] SCHEDIN F, GEIM A K, MOROZOV S V, *et al.* Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene. *Nat. Mater.*, 2007, **6(9)**: 652–655.
- [21] SMITH A D, ELGAMMAL K, NIKLAUS F, *et al.* Resistive graphene humidity sensors with rapid and direct electrical readout. *Nanoscale*, 2015, **7(45)**: 19099–19109.
- [22] BORINI S, WHITE R, WEI D, *et al.* Ultrafast graphene oxide humidity sensors. *ACS Nano*, 2013, **7(12)**: 11166–11173.
- [23] GUO L, JIANG H, SHAO R, *et al.* Two-beam-laser interference mediated reduction, patterning and nanostructuring of graphene oxide for the production of a flexible humidity sensing device. *Carbon*, 2012, **50(4)**: 1667–1673.
- [24] RIMEIKA R, BARKAUSKAS J, CIPLYS D. Surface acoustic wave response to ambient humidity in graphite oxide structures. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, **99(5)**: 051915–1–3.
- [25] ZHANG D, CHANG H, LI P, *et al.* Fabrication and characterization of an ultrasensitive humidity sensor based on metal oxide/graphene hybrid nanocomposite. *Sens. Actuators B*, 2016, **225**: 233–240.
- [26] ZHANG D, TONG J, XIA B, *et al.* Ultrahigh performance humidity sensor based on layer-by-layer self-assembly of graphene oxide/polyelectrolyte nanocomposite film. *Sens. Actuators B*, 2014, **203**: 263–270.
- [27] GHOSH S, GHOSH R, GUHA P K, *et al.* Humidity sensor based on high proton conductivity of graphene oxide. *IEEE Transactions on Nanotechnology*, 2015, **14(5)**: 931–937.
- [28] WEE B H, KHOH W H, SARKER A K, *et al.* A high-performance moisture sensor based on ultralarge graphene oxide. *Nanoscale*, 2015, **7(42)**: 17805–17811.
- [29] ZHAO F, WANG L, ZHAO Y, *et al.* Graphene oxide nanoribbon assembly toward moisture-powered information storage. *Adv. Mater.*, 2017, **29(3)**: 1604972–1–7.
- [30] ZHAO F, CHENG H, ZHANG Z, *et al.* Direct power generation from a graphene oxide film under moisture. *Adv. Mater.*, 2015, **27(29)**: 4351–4357.
- [31] MARCANO D C, KOSYNKIN D V, BERLIN J M, *et al.* Improved synthesis of graphene oxide. *ACS Nano*, 2010, **4(8)**: 4806–4814.