

## An Excellent Humidity Sensor Made of Surface Acoustic Wave Resonator Coated with MWCNTs/Nafion Composite Material Films \*

LEI Sheng, CHEN Dajing, CHEN Yuquan\*, PAN Min

(Biosensor National Special Laboratory, Department of Biomedical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

**Abstract:** Humidity detection has been widely used in variety of fields. The demand for various humidity sensors with excellent performance is becoming more and more urgent. A penetrating research was done to analyze the sensitive mechanism of the surface acoustic wave (SAW) sensor and to find its key influence factors. Based on the research conclusion, a novel humidity sensor with excellent performance was made of surface acoustic wave resonator (SAWR) on which multi-walled carbon nanotubes/Nafion (MWCNTs/Nafion) composite material was coated as humidity sensing films. The present sensor showed quite a high sensitivity above 300 kHz/% RH in the range from 10% RH to 80% RH. At the same time, both linearity and response time of the sensor were also improved. The different effect of MWCNTs and Nafion in the composite film was discussed based on the experiment result.

**Key words:** humidity sensor; surface acoustic wave (SAW); composite material; CNTs

EEACC: 7230L; 7220

doi: 10.3969/j.issn.1004-1699.2011.06.007

## 基于 MWCNTs/Nafion 复合膜的高性能声表面波湿敏传感器研究 \*

雷 声, 陈大竞, 陈裕泉\*, 潘 敏

(浙江大学 生物传感器国家专业实验室, 生物医学工程系, 杭州 310027)

**摘 要:** 湿度检测广泛应用于工业、医疗等各个领域, 对高性能湿度传感器的需求日趋迫切。首先对声表面波传感器敏感机理进行了深入的分析, 得到影响其性能的主要因素。在此基础上研制出一种以多壁碳纳米管 (MWCNTs) 和 Nafion 复合材料为湿敏膜, 高频声表面波谐振器为换能元件的高性能湿敏传感器。实验表明, 制得的湿敏传感器在宽湿度范围内 (10% RH ~ 80% RH) 具有很高的检测灵敏度 (大于 300 kHz/% RH), 良好的线性度及快速的响应速度 (<10 s)。并通过实验结果进一步讨论了复合材料中 MWCNTs 和 Nafion 对传感器性能的影响。

**关键词:** 湿敏传感器; 声表面波; 复合材料; 碳纳米管

中图分类号: TP212

文献标识码: A

文章编号: 1004-1699(2011)06-0813-05

湿度检测广泛应用于气象、医疗、农业、工业生产等多个领域, 对各类高性能湿度传感器的需求日趋迫切。包括阻抗、电容<sup>[1]</sup>、光学<sup>[2]</sup>、场效应管 (FET)<sup>[3]</sup>、石英微天平 (QCM)<sup>[4]</sup>、声表面波 (SAW)<sup>[5]</sup> 等多种技术均已应用到湿度检测当中。在诸项技术中, 声表面波器件由于具有良好的稳定性和很高的灵敏度, 已广泛应用于气体检测等多个领域。声表面波是一种在压电材料表面传播的机械波, 其对材料表面的扰动十分敏感, 因而易于获得更高的检测灵敏度。同时, 声表面波器件采用 MEMS 工艺加工制备, 还具有体积小、成本低、高稳定性的优点; 并且其以频率为响应的

准数字输出更加适合于无线应用及后端系统的集成<sup>[6]</sup>。

影响湿敏传感器性能的另一重要因素是敏感材料的选择。高分子及高分子复合湿敏材料具有灵敏度较高、成本低、制备简易等优点, 且高分子感湿原理为整体效应 (Bulk Effect), 故吸附于表面的其它化学分子对传感器感湿灵敏度的影响较小, 因此高分子湿敏材料成为近年来研究的热点, 并获得广泛的应用<sup>[7-8]</sup>。但目前, 优化组合设计不同高分子复合材料以增加感湿范围、提高器件检测灵敏度、改善动态响应性能等问题仍有待于进一步深入研究<sup>[9]</sup>。

项目来源: 国家 863 项目 (2006AA10Z215); 浙江大学校长基金项目

收稿日期: 2010-12-12 修改日期: 2011-01-04

本文在对声表面波传感器响应机理进行深入挖掘的基础上,研究了一种以高频声表面波谐振器作为基本换能元件,以多壁碳纳米管(MWCNTs)及Nafion的复合材料为感湿膜的新型湿敏传感器。实验结果表明研制的传感器具有极高的检测灵敏度及良好的动态性能。同时进一步讨论了复合材料中MWCNTs及Nafion对传感器性能改善作用的影响。

## 1 声表面波传感器敏感机理

声表面波(SAW)在压电基片表面传播时,压电基片表面的物理化学特性的改变都会引起SAW传播特性的变化,如改变SAW的传播速度、SAW的幅度等。不同于其他类型传感器单一的响应机理(如石英天平单一的负载效应),三种不同效应——质量负载效应、薄膜粘弹性效应、膜界面声电耦合效应均会对声表面波器件的输出特性产生影响<sup>[10]</sup>。声表面波传感器以频率作为输出时,三种效应对其具体影响机理可用式(1)描述:

$$\frac{\Delta f}{f_0} = -c_m f_0 \Delta \left( \frac{m}{A} \right) + 4c_s \frac{f_0}{v_0^2} \Delta(hG') - \frac{K^2}{2} \Delta \left( \frac{\sigma_0^2}{\sigma_0^2 + v_0^2 C_0^2} \right) \quad (1)$$

其中 $f_0$ 是器件的基础谐振频率, $\Delta f$ 为频率变化量。 $c_m$ 和 $c_s$ 分别为基底材料的负载敏感系数和弹性系数, $\Delta(m/A)$ 为单位面积上负载质量的变化量,即表面质量密度的变化量。 $h$ 为膜厚, $G'$ 为剪切模量的实部, $K^2$ 为表面机电耦合系数, $\sigma_0$ 为薄膜薄层电导率。可以看出声表面波器件对造成其表面界面特性改变的因素十分敏感,因而可以获得很高的灵敏度。

对于有机高分子薄膜而言,剪切模量的改变很小<sup>[10]</sup>,因此忽略式(1)中第2项,式(1)可写为:

$$\frac{\Delta f}{f_0} = - \left[ c_m f_0 \Delta \rho + \frac{K^2}{2} \Delta \left( \frac{1}{1 + \left( \frac{v_0 c_0}{\sigma_0} \right)^2} \right) \right] \quad (2)$$

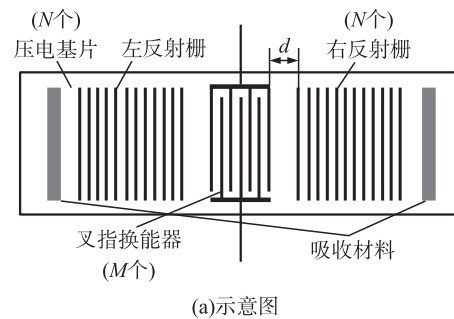
由式(2)可知,对特定压电材料( $c_m$ 和 $K^2$ 固定)的声表面波谐振器而言,其相对频率变化量也即传感器的灵敏度,主要受器件基础谐振频率 $f_0$ 、表面质量密度变化量 $\Delta \rho$ ( $\rho = m/A$ )、表面薄膜电导率 $\sigma_0$ 变化影响。其中 $f_0$ 由谐振器本身设计参数决定,适当增大 $f_0$ 有利于传感器灵敏度的提高。 $\rho$ 及 $\sigma_0$ 的变化主要由表面湿敏膜的性能决定,并且由式(2)可知频率变化率 $\Delta f/f_0$ 与 $\Delta \rho$ 成线性关系,但与 $\sigma_0$ 的变化成近似平方关系,因此薄膜表面电导率的变化对声表面波传感器的灵敏度有更大的贡献,这也是声表面波传感器较之其他质量负载型传感器,如QCM等,具有更高灵敏度的原因。因而选择合适的湿敏

材料,从而合理利用声表面传感器的响应机理,是设计声表面波传感器的关键。

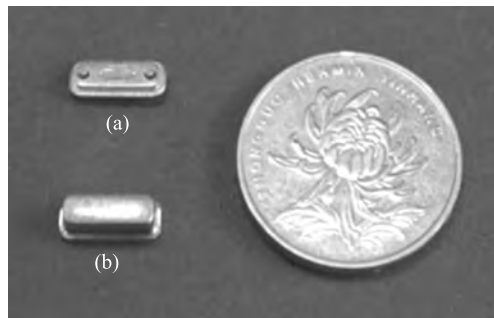
## 2 传感器制备

### 2.1 声表面波谐振器制备

相比于延迟线型器件,谐振型器件具有更窄的带宽和更高的 $Q$ 值,因而更适用于作为传感器的敏感元件<sup>[11]</sup>。同时,由式(2)知元件谐振频率的提高也利于传感器灵敏度的提高。为减小环境温度对传感器性能的影响,选用ST切型石英作为压电基底材料,采用精密光刻工艺制得谐振频率为433 MHz的高频单端声表面波谐振器,如图1所示。



(a)示意图



(b)实物图

图1 单端声表面波谐振器

### 2.2 湿敏材料及感湿膜制备

聚电解质材料由于其良好的长期稳定性及抗水性,作为感湿材料已得到广泛的关注<sup>[12]</sup>。Nafion是一种具有磺酸化四氟乙烯基团的含氟共聚物<sup>[13]</sup>,其中的磺基团具有很强的亲水性能,可以高效的吸附检测环境中的水汽分子并产生导电性能的改变。同时其对化学试剂具有很强的抵抗性,因而可应用于含有有机气体、强酸性、强碱性的恶劣环境中<sup>[11]</sup>。并且Nafion具有高于190℃的工作温度,也优于其他多数高分子聚合物。碳纳米管(CNTs)以其巨大的比表面积及其特殊的电学性能也广泛的应用于包含湿度检测在内的多项气体检测应用中<sup>[14-16]</sup>。

含有质量分数5wt% Nafion®的低脂肪醇和水混合溶液由Sigma公司购得。体积分数2Vol%的MWCNTs分散液由中科院成都有机化学有限公司

购得。其中 MWCNTs 直径为 10 nm ~ 20 nm,长度 10 μm ~ 30 μm。为研究 MWCNTs 及 Nafion 对传感器性能的影响,两种溶液以不同体积比进行混合,共配置 MWCNTs:Nafion 体积比分别为 1:15、1:5、1:1 的三组混合液作为湿敏原材料。

首先将三组混合溶液经超声振荡 2 h,将 MWCNTs 分散液中的 MWCNTs 打散并与 Nafion 溶液均匀混合。均匀混合的溶液静置一段时间后,使用微量移液腔各取 5 μL 滴涂于声表面波器件表面,覆盖包括叉指换能器和左右两个反射栅的整个区域。最后将器件置于烘箱中 80 °C 烘烤 1 h,使器件表面混合液中酒精和水分挥发,即制得最终的湿敏传感器,其表面扫描电镜(SEM)图片如图 2 所示。由图可以看出在器件表面可以形成连续均匀的感湿层,覆盖在整个声表面波器件表面。并且薄膜中 MWCNTs 基本被 Nafion 分子集团包裹,MWCNTs 在内部支撑,形成较为疏松的结构。

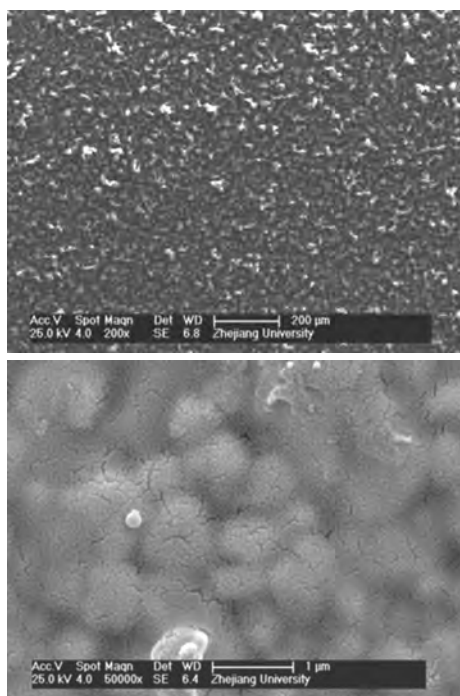


图 2 传感器表面 MWCNTs/Nafion 复合湿敏膜扫描电镜图

### 3 实验结果与讨论

#### 3.1 频率稳定性测试

制得的声表面波传感器与三极管等其他分立元件组成振荡电路,其输出频率由声表面波谐振器决定,并最终反映环境湿度的变化。其输出频率稳定性直接决定了传感器的检测精度及检测下限,有必要对其进行测试。

使用网络分析仪 Agilent 4395A 分别对未涂膜元件和涂膜元件的输出信号进行频谱分析。与未涂膜

器件相比较涂膜后的器件频带变宽,Q 值降低,这与敏感膜在元件表面分布不均匀,具有一定的离散性有关。在恒定环境下,在 30 min 内对两种元件的输出频率进行连续监测,发现涂膜前信号稳定在 100 Hz 内,涂膜后频率波动增大到近 50 kHz,这也与器件 Q 值的降低相吻合。通过对成膜过程进行更精密的控制,在器件表面形成连续均匀的敏感膜有利于改善这一状况。

#### 3.2 灵敏度测试

在室温下((23 ± 2) °C)对使用三种 MWCNTs/Nafion 不同的混合比例制成的传感器进行灵敏度测试。使用不同物质的饱和盐溶液进行湿度控制(LiCl: 11% RH; MgCl<sub>2</sub>: 33% RH; NaBr: 59% RH; NaCl: 75% RH)。将传感器及外围电路置于盛有饱和盐溶液的广口瓶中,并用橡胶塞密封,输出信号由屏蔽线引出,接至网络分析仪进行频率测量。结果如图 3 所示。由图 3 可见,三个传感器的输出频率均随检测湿度的增大而减小,并且均呈现出良好的线性度,但各自不同的灵敏度,如表 1 所示。

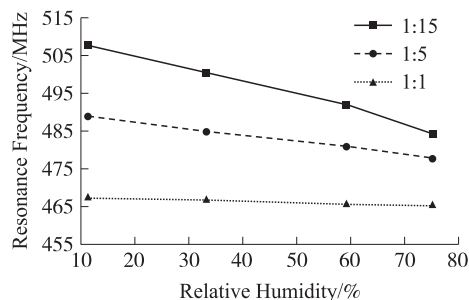


图 3 传感器湿度响应测试结果及对比图

表 1 不同湿敏材料传感器灵敏度及线性度对照表

湿敏材料	灵敏度 (kHz/% RH)	线性度
CNTs:Nafion = 1:15	320	线性
CNTs:Nafion = 1:5	170	线性
CNTs:Nafion = 1:1	30	线性
含硅聚电解质 <sup>[17]</sup>	0.5	非线性

其中 MWCNTs 分散液与 Nafion 溶液以 1:15 混合的器件得到了最高的灵敏度(320 kHz/% RH),而以 1:1 比例混合的器件灵敏度最低(30 kHz/% RH)。与之前的研究成果<sup>[17]</sup>相比,新制备的传感器灵敏度有了显著的提高,这可能与 Nafion 具有更好的水分子吸附效率有关,单位面积吸附的水分子越多,薄膜表面密度变化也越大,灵敏度越高。另一方面,Nafion 吸水后的导电特性也将造成器件表面薄膜电导率的改变,再辅以材料内部 MWCNTs 良好的电子传导特性,可以更好地利用声表面波器件的多重响应机理提

高传感器的灵敏度。对 MWCNTs/Nafion 复合湿敏材料而言, Nafion 中的磺酸基团( $-\text{SO}_3\text{H}$ )对水分子的吸附起主要作用,其相对 MWCNTs 对水分子的吸附效率要高,因此湿敏材料中 Nafion 的混合比例越高,器件的灵敏度也越高,故混合材料中 Nafion 应具有更高的比例。但材料中 MWCNTs 所带来的疏松结构及其纳米微孔毛细效应也会对灵敏度的提高产生一定作用,因而进一步减小材料中 MWCNTs 的比例也不会进一步提高传感器的灵敏度。

### 3.3 动态响应测试

器件的动态性能,即吸湿与脱湿速度是表征湿敏传感器性能的另一项重要指标。传统的陶瓷湿敏传感器正是由于其较慢的脱湿速度极大地限制了其应用范围<sup>[18]</sup>。

实验同样对三种以不同混合比例制备的传感器进行测试。首先将器件置入 11% RH 的低湿广口瓶中,频率稳定后移至 98% RH ( $\text{K}_2\text{SO}_4$  饱和盐溶液)的高湿广口瓶中,观察吸湿过程中频率的动态变化;最后在移回到 11% RH 的瓶中,观察脱湿的动态响应过程。整个过程中,每隔 1 s 对输出频率进行记录,结果如图 4 所示。湿度变化后达到稳态的具体响应时间如表 2 所示。

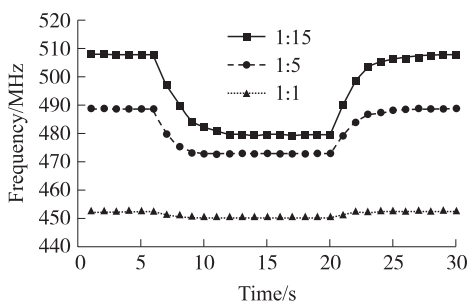


图4 传感器动态响应测试结果及对比图

表2 不同配比传感器吸湿、脱湿时间对照表

湿敏材料	吸湿时间/s	脱湿时/s
CNTs:Nafion = 1:15	7	10
CNTs:Nafion = 1:5	5	7
CNTs:Nafion = 1:1	4	5

结果表明制得的传感器均具有良好的动态性能,吸湿(11% RH ~ 98% RH)、脱湿(98% RH ~ 11% RH)时间均小于 10s,并具有良好的回复性。通过三组数据对比可以发现 MWCNTs 混合比例高的传感器具有更快的响应速度。这也可以说明 MWCNTs 在混合材料中的作用。MWCNTs 可以使混合物薄膜形成更加疏松多孔的薄膜形态。从而有利于水分子的通透,从而改善传感器的动态响应性能。同时

MWCNTs 良好的表面电子迁移率也有利于动态性能的提升。但在复合薄膜中, MWCNTs 仍必须控制在相对较小的比例,以保证器件的灵敏度。

## 4 结论

首先深入分析了声表面波传感器的响应机理,得出影响传感器灵敏度的主要因素。在此基础上以 433 MHz 声表面波单端谐振器作为基本换能元件,其高频特性有利于传感器灵敏度的提高。以多壁碳纳米管(MWCNTs)和 Nafion 的复合材料作为湿度敏感材料涂覆于器件表面。Nafion 对水分子的高效吸收以及吸水后导电特性的变化可以很好地利用声表面波传感器的响应机理,显著地提高传感器的检测灵敏度。复合材料中 MWCNTs 主要利用其带来的疏松多孔结构及电子传导作用,以改善传感器的动态性能。

实验结果表明所制备的湿敏传感器在宽湿度范围内(10% ~ 80%)具有极高的灵敏度(>300 kHz% RH)并具有良好的线性度。同时,传感器也具备优异的动态响应特性,吸湿、脱湿稳定时间均不超过 10 s。之后的研究可以通过对复合材料配比的进一步优化设计以及精确地成膜控制手段,进一步提高传感器的性能。

### 参考文献:

- [1] Story P R, Galipeau D W, Mileham R D. A Study of Low-Cost Sensors for Measuring Low Relative Humidity [J]. *Sens. Actuat. B*, 1995, 24-25: 681-685.
- [2] Sakai Y, Sadaoka Y, Matsuguchi M. Humidity Sensors Based on Polymer Thin Films [J]. *Sens. Actuat. B*, 1996, 35-36: 85-90.
- [3] Somani P R, Viswanath A K, Aiyer R C. Charge Transfer Complex-Forming Dyes Incorporated in Solid Polymer Electrolyte for Optical Humidity Sensing [J]. *Sens. Actuat. B*, 2001, 80: 141-148.
- [4] Neshkova M, Petrova R, Petrov V. Piezoelectric Quartz Crystal Humidity Sensor Using Chemically Modified Nitrated Polystyrene as Water Sorbing Coating [J]. *Anal. Chim. Acta*, 1996, 332: 93-103.
- [5] Rimeika R, Ciplys D, Poderys V. Subsecond-Response SAW Humidity Sensor with Porphyrin Nanostructure Deposited on Bare and Metallised Piezoelectric Substrate [J]. *Electron. Lett*, 2007, 43: 1055-1057.
- [6] Penzaa M, Anisimkin A I. Surface Acoustic Wave Humidity Sensor Using Polyvinyl-Alcohol Film [J]. *Sens. Actuat. B*, 1999, 76: 162-166.
- [7] SU P G, SUN Y L, LIN C C. Humidity Sensor Based on PMMA Simultaneously Doped with Two Different Salts [J]. *Sens. Actuators B: Chem*, 2006, 113(2): 883-886.
- [8] WU Tsung-tsong, CHEN Yung-yu, Chou Tai-hsu. A High Sensitivity Nanomaterial Based SAW Humidity Sensor [J]. *J. Phys. D: Ap-*

- pl. Phys, 2008, 41(8):085101.
- [9] JEON Y M, GONG M S. Polymeric Humidity Sensor Using Polyelectrolyte Derived from Poly(Amide-Sulfone)s[J]. Macromolecular Research, 2009, 17(4):227-231.
- [10] Cheeke J D K, Tashtoush S, Eddy X. Surface Acoustic Wave Humidity Sensor Based on the Changes in the Viscoelastic Properties of a Polymer Film [C]//Ultrasonics Symposium, 1996, 1: 449-452.
- [11] Kawalec A, Pasternak M. A New High-Frequency Surface Acoustic Wave Sensor for Humidity Measurement[J]. Instrumentation and Measurement, 2008, 57:2019-2023.
- [12] Sun Aihua, Wang Yongye, Li Yong. Stability and Water-Resistance of Humidity Sensors Using Crosslinked and Quaternized Polyelectrolytes Films[J]. Sens. Actuat. B, 2010, 145:680-684.
- [13] Tailoka F, Fray D J. Application of Nafion Electrolytes for the Detection of Humidity in a Corrosive Atmosphere[J]. Solid State Ionics, 2003, 161(3-4):267-277.
- [14] Sumanasekera G U, Adu C K W, Fang F. Effect of Gas Adsorption on Electrical Transport in Single-Walled Carbon Nanotubes[J], Phys. Rev. Lett, 2000, 85:1096-1099.
- [15] Kong J, Franklin N R, Zhou C. Nanotube Molecular Wires as Chemical Sensors[J]. Science, 2000, 287:622-625.
- [16] Flujiwara A, Ishii K, Suematsu H. Gas Adsorption in the Inside and Outside of Single-Walled Carbon Nanotubes[J]. Chem. Phys. Lett. 2001, 336:205-211.
- [17] Li Yang, Li Peng, Yang Mujie, et al. A Surface Acoustic Wave Humidity Sensor Based on Electrospayed Silicon-Containing Polyelectrolyte[J]. Sens. Actuat. B, 2010, 145:516-20.
- [18] Nahar R K, Khanna V K. Ionic Doping and Inversion of the Characteristic of Thin Film Porous  $Al_2O_3$  Humidity Sensor[J]. Sens. Actuat. A, 1998, 46:35-41.



雷声(1984-),男,浙江大学生仪学院博士研究生,主要研究方向为纳米技术、微纳传感器设计及检测技术, thunder@zju.edu.cn;



陈裕泉(1946-),男,博士生导师,教授,研究方向为生物传感及MEMS/气敏传感器和人工嗅觉/无损微损检测技术。承担国家自然科学基金、省自然科学基金及省部专项科研多项,主要为冠心病智能无损检测仪、人工嗅觉电子鼻、微透纳米生物玻璃葡萄糖传感器及血糖动态检测以及软光刻技术和SPR生物传感器、DNA芯片等。出版专著一本“现代传感器技术”,论文70篇以上,多篇为SCI, EI等收录,获国家发明专利和实用新型专利各一项。