

[新材料·新设备·新方法]

DOI:10.3969/j.issn.1005-2895.2023.01.012

直书写打印的生鲜品质监测用温/湿度传感器

王张磊^{1,2}, 于培师^{1,2*}, 郭志洋^{1,2}, 胡柄政^{1,2}, 赵军华^{1,2}

(1. 江南大学 机械工程学院, 江苏 无锡 214122;
2. 江南大学 江苏省食品先进制造装备技术重点实验室, 江苏 无锡 214122)

摘 要: 生鲜在运输和储存过程中有温度和湿度监测的需求, 针对传统半导体传感器多感性、选择性差等缺点, 课题组设计了一种基于石墨烯与氧化石墨烯(graphene oxide, GO)的温/湿度传感器, 并采用直书写 3D 打印技术将其打印成型。对传感器在温/湿度变化环境下进行了性能研究和解耦分析。实验结果表明: 石墨烯和氧化石墨烯分别对温度和湿度响应灵敏且互不干扰, 并具有良好的稳定性和重复性, 可以实现对运输及仓储环境中温度和湿度的实时、精准监控, 降低生鲜的腐坏概率, 保证产品质量。

关 键 词: 直书写 3D 打印技术; 温/湿度监测; 石墨烯; 氧化石墨烯

中图分类号: TP212.6; TH145.1 文献标志码: A 文章编号: 1005-2895(2023)01-0074-06

Direct-Ink-Writing Printed Temperature/Humidity Sensor for Monitoring Quality of Fresh

WANG Zhanglei^{1,2}, YU Peishi^{1,2*}, GUO Zhiyang^{1,2}, HU Bingzheng^{1,2}, ZHAO Junhua^{1,2}

(1. School of Mechanical Engineering, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, China;
2. Jiangsu Key Laboratory of Advanced Food Manufacturing Equipment and Technology, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, China)

Abstract: Aiming at the requirements of temperature and humidity monitoring of fresh food in transportation and storage environment, as well as the shortcomings of traditional semiconductor sensors such as multi-sensitivity and poor selectivity, a temperature/humidity sensor based on graphene and graphene oxide (GO) was designed, and the direct-writing 3D printing technology was used to print it into shape. Performance studies and decoupling analysis of the sensor under temperature/humidity changes was carried out. The experimental results show that graphene and GO are sensitive to temperature and humidity and do not interfere with each other, and have good stability and repeatability, which can realize real-time and accurate monitoring of temperature and humidity in transportation and storage environment, reduce the probability of fresh spoilage, and ensure product quality.

Keywords: direct-writing 3D printing technology; temperature/humidity monitoring; graphene; graphene oxide

随着近些年物流行业的兴盛, 作为物流链中较为重要的运输和仓储环节, 受重视程度日益提高^[1]。运输和储存采用的方式、货物的类型、转运和保存的期限, 都是影响产品质量的重要因素。生鲜由于保质期短、易腐坏等特点, 其储存和运输过程对温度和湿度要求严苛^[2-4]。温/湿度的失控不仅会造成经济损失^[5],

还有可能会酿成安全事故。这就促使着生鲜运输向着科技化与智能化转型^[6]。现今成熟的传感器材料多采用半导体, 而半导体传感器却有着多感性、选择性差等明显缺点^[7-8]。要实现多个功能的传感, 只能通过单一功能传感器的堆叠, 这面临着多种敏感材料的选择和空间尺寸的约束, 不利于管理与制造, 也不具备经济

收稿日期: 2022-08-05; 修回日期: 2022-10-25

基金项目: 机械结构力学及控制国家重点实验室开放课题资助(MCMS-E-0422G04); 纳智能材料器件教育部重点实验室开放课题基金资助项目(NJ2020003(INMD-2021M05))。

第一作者简介: 王张磊(1998), 男, 安徽六安人, 硕士研究生, 主要研究方向为智能制造与传感。通信作者: 于培师(1982), 男, 山东济南人, 副教授, 主要研究方向为直书写 3D 打印传感器。E-mail: ypsnuaa@163.com

效益。因此,单一敏感材料的多功能传感器就具有了极大的发展前景。

石墨烯是碳原子以 sp^2 电子杂化轨道组成的正六边型呈蜂窝状紧密排列的二维单层结构^[9-11],其电子可在离域大 π 键形成的共轭体系内自由移动,使得石墨烯具有极高的载流子迁移率($2 \times 10^5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)和极低的电阻率($6.4 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$)。氧化石墨烯表面含有大量的羟基、羧基和环氧基等含氧官能团,使得石墨烯可在水等溶剂中分散^[12],而在电学特性上表现为几乎绝缘,而且这些含氧官能团对环境湿度、化学物质非常敏感,使得氧化石墨烯成为良好的传感材料^[13-17]。正是基于这些优异性能,石墨烯及其衍生物已经成为未来革命性的材料而被广泛应用于智能制造、传感等高科技领域。

在课题组的前期研究中,利用直书写 3D 打印技术制备了一系列高性能应变传感器,显示出该技术在新型传感器制造领域的巨大前景^[18-19]。本研究中,课题组采用直书写(direct ink writing, DIW)方式打印以石墨烯与氧化石墨烯为传感材料的柔性温/湿度传感器。在聚酰亚胺(polyimide, PI)膜上以石墨烯/CMC 为传感材料打印夹角均为 120° 的 3 枝状温度传感器,以导电碳浆打印叉指电极并在其上方用氧化石墨烯打印的薄膜作为湿度传感器,用导电银浆打印导电路径,最后再使用聚氨酯(polyurethane, PU)对温度传感器进行封装,以消除湿度干扰。该集成传感器可用于监测日常生活中多种环境,每个传感器都表现出单一的传感性能,只会对某个特定的刺激敏感而不对其他刺激进行响应,并具有良好的灵敏度、稳定性与柔韧性,且各响应信号独立传递,几乎不产生信号干扰。

1 传感器制备

1.1 材料与试剂

原料与试剂:石墨烯导电浆料(水性,XF180,片径为 $1 \sim 5 \mu\text{m}$,质量分数为 5.0%,南京先丰纳米材料科技有限公司);氧化石墨烯导电浆料(水性,XF224-2, 20 mg/ml,南京先丰纳米材料科技有限公司);导电银浆;导电碳浆;PU(130 T, Ausbond);CMC(聚甲基纤维素,浙江一诺生物科技有限公司)。

主要仪器:桌面型点胶机械臂(SM200SX-3A,

Musashi engineering, inc.);超声波清洗机(SN-QX-13);离心机;数显恒温磁力搅拌器(HJ-2B);电热恒温鼓风干燥箱;数据采集系统(DAQ070A, Keysight);等离子清洗机(PDC-36 G);数字万用表(34450A, Keysight);湿度箱。

1.2 打印与测试

取 4.0 g 石墨烯水性浆料和 0.1 g CMC 进行混合,磁力搅拌 30 min,静置 6 h,超声 5 min,获得石墨烯水性浆料和 CMC 质量比为 40:1 均匀混合墨水。随后将混合墨水转移进 3 cm^3 的打印针管中,再放入离心机中以 2 000 r/min 离心 5 min,去除气泡;取 2 g 氧化石墨烯(GO)水性导电浆料并转移进 3 cm^3 的打印针管中,超声波处理 5 min,在离心机中以 2 000 r/min 转速处理 5 min,去除气泡。如图 1 所示,在 0.5 mm 的 PI 薄膜上用导电碳浆打印出包含 5 对叉指对的叉指电极,叉指长为 4.0 mm,宽为 0.5 mm,相邻叉指间隙为 1.0 mm。置入干燥箱中,70 $^\circ\text{C}$ 烘烤 2 h 使碳浆完全固化。在叉指电极上方打印一层氧化石墨烯薄膜充当介质层;使用石墨烯/CMC 混合浆料,打印夹角均为 120° 的枝状温度传感器,每个枝线长 4 mm;用导电银浆打印输入/输出电极将温/湿度传感器连接起来,置入干燥箱 70 $^\circ\text{C}$ 烘烤 1 h;最后,按照质量比为 5:4 的比例将 A、B 胶混合配制 PU,静置 30 min 去气泡后,封装温度传感器,置入干燥箱 70 $^\circ\text{C}$ 烘烤 1 h。最终打印成型的传感器三维图如图 2 所示。使用干燥箱、湿度箱对制备的传感器试件进行温度、湿度测试,并用数据采集系统和数字万用表记录各传感器的电阻或电容数值变化。

2 结果与讨论

2.1 温/湿度传感器性能

图 3 所示为温度传感器的电阻变化率 $\Delta R/R_0$ 随温度的变化情况,其中随 ΔR 为电阻变化量, R_0 为初始电阻。从图 3 中可以看出,在温度为 15 ~ 80 $^\circ\text{C}$ 时电阻变化率随温度的增加近乎呈线性下降,电阻变化率下降了 21.7%,初始电阻 R_0 从 2.69 k Ω 下降至 2.04 k Ω 。温度传感器的灵敏度

$$K_{\text{TCR}} = (\Delta R/R_0) \cdot \Delta T。$$

式中 ΔT 为温度变化量。

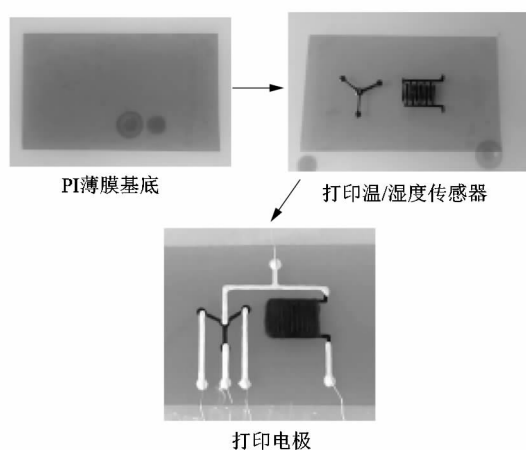


图1 温/湿度传感器打印步骤

Figure 1 Printing procedure for temperature/humidity sensor

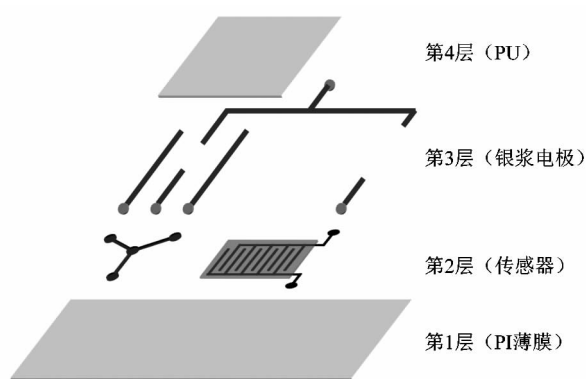


图2 温/湿度传感器三维示意图

Figure 2 3D diagram of temperature/humidity sensor

计算可得 $K_{TCR} = 0.032 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, 这个数值同已报导的石墨烯基温度传感器的灵敏度相比已达到较高水平。这种电阻随温度增加而线性降低的机理可以归因于隧道效应^[20-21], 温度升高激活的热振动使石墨烯片层间发生载流子跃迁形成电子网络, 这增强了石墨烯片层间的电传导。而这种局域态的电子跃迁几率又与温度成正比, 电子跃迁几率增大导致了电阻率的减小^[22-23]。图4所示为温度传感器在4个特定温度下(15, 40, 65和80℃)连续测量30min的电阻数据, 这4组数据中的电阻值波动都比较小, 表明传感器性能较稳定。

图5所示为氧化石墨烯基湿度传感器的电容-相对湿度关系曲线。当相对湿度从30%增长至90%时,

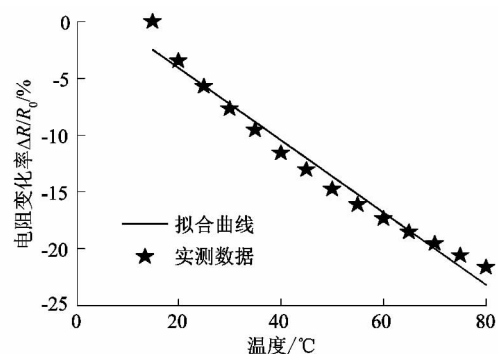


图3 温度传感器性能曲线

Figure 3 Performance curve of temperature sensor

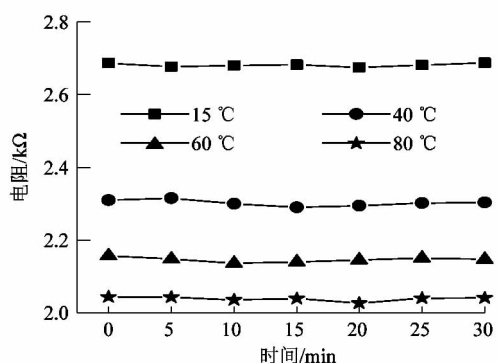


图4 温度传感器稳定性测试结果

Figure 4 Stability test results of temperature sensor

传感器的电容从51.3 pF增加至224.5 pF, 究其原因因为氧化石墨烯从环境中吸收的水分子提高了介电常数。图5中曲线可明显看出存在2种不同的变化状态。在相对湿度较低(30%~70%)时, 水分子主要通过氢键吸附到氧化石墨烯表面的活性位点上。由于氢键对水分子的限制, 使得水分子不能进行自由移动, 尽管氧化石墨烯膜中质子数量很少, 并且受到不连续层的限制, 但他们有助于提高低相对湿度下的电容。随着相对湿度的升高(>70%), 水分子发生多层吸附。从第2层吸附层起水分子通过羟基上的氢键进行吸附。吸附的水分子渗入氧化石墨烯薄膜内部, 促进氧化石墨烯官能团(羧基、羟基和环氧基)的水解, 这些离子也有助于导电, 且氧化石墨烯中大量的环氧基团可以帮助质子转移^[24-26], 所有这些因素综合作用导致湿度传感器导电性增强。图6所示为湿度传感器在连

续不同相对湿度下循环测试实时传感特性,传感器的电容在每一个相对湿度条件下逐渐升高,之后在相对湿度回到初始湿度时电容也回归到初始电容,这表明湿度传感器拥有良好的重复性。

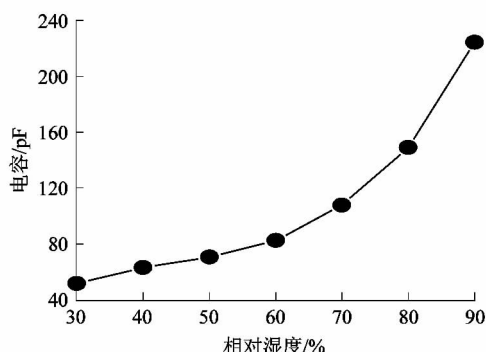


图5 湿度传感器性能曲线

Figure 5 Performance curve of humidity sensor

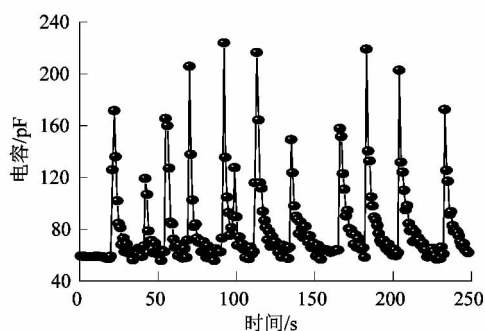


图6 湿度传感器循环测试

Figure 6 Cycle test of humidity sensor

将2个独立传感器集成为1个综合传感器,需要每一个传感器在特定外部刺激下都具有准确的响应,并且不会对其他刺激产生电学响应或产生的响应不足以对被测刺激的响应产生影响。图7与图8所示为2个传感器在温度、湿度2种外部刺激下的响应性能,可以看出在温度为15~80℃时,只有温度传感器响应灵敏且电阻变化率变化大(21.6%),而湿度传感器电容变化微小。由于PU封装层将环境中水分子隔绝,使得温度传感器没有信号变化,只有氧化石墨烯对湿度产生了反应,使湿度传感器剧烈响应。为消除温度对湿度传感器的干扰,将湿度传感器放进干燥箱中烘干水分后再进行升温测试,湿度传感器在烘干水分后对温度几乎不响应。综上所述,传感器的集成矩阵是

成功的,且对各自的刺激灵敏响应而不受其他刺激影响,相较单一监测功能的传感器具有良好的性能优势。

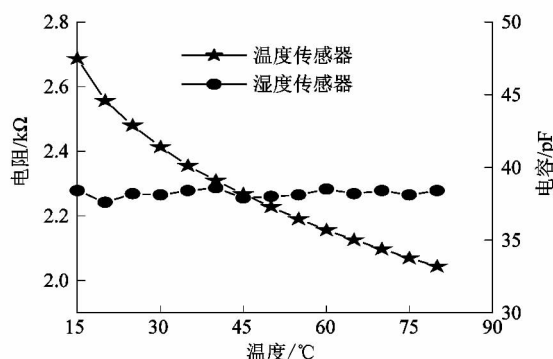


图7 温/湿度传感器对温度刺激的响应

Figure 7 Response of temperature/humidity sensors to temperature stimuli

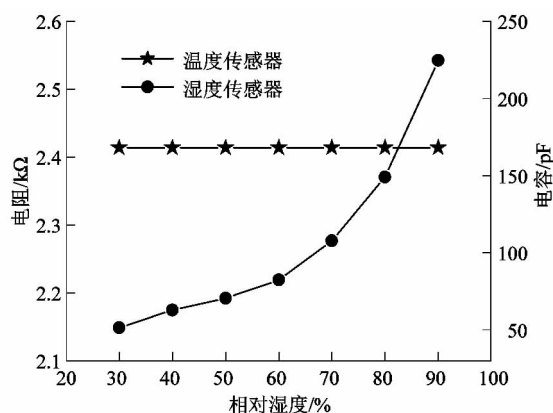


图8 温/湿度传感器对相对湿度刺激的响应

Figure 8 Response of temperature/humidity sensors to humidity stimuli

2.2 应用

课题组通过采集温/湿度传感器对外部刺激产生的反馈信号来研究传感器的性能。数据采集仪可通过2个通道同时监测2个分传感器在刺激下的电阻和电容的输出信号。将传感器放置在货箱内部,监测货箱内24h的温/湿度变化。如图9所示,货箱内温度先上升后下降,温度最高达到39℃;湿度与温度相反,先下降后上升。将传感器贴在装有水果的封闭透明盒内盖上,监测3d的温度和相对湿度变化来评估内部水果的腐坏情况,每天6:00和18:00各采集1次数据。如图10所示,相对湿度在第1天几乎没变化,第2天开始缓慢升高,第3天急剧升高,表明内部水果的状态

发生了变化。通过透明盒壁看到水果确实发生了较大规模的腐坏,释放了较多的水分。综上可以看出,在不同外部刺激下,温/湿度传感器的输出信号独立传递、清晰区分且不发生耦合。也可以看出,在某些特殊商品的运输过程中,温/湿度的监测和控制十分必要。

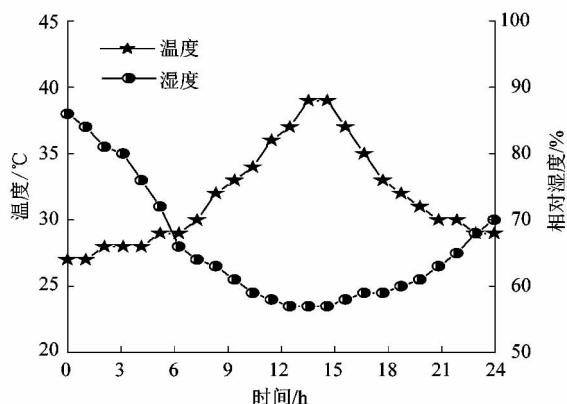


图9 货箱内24 h的温/湿度监测结果

Figure 9 24 h temperature/humidity monitoring in container

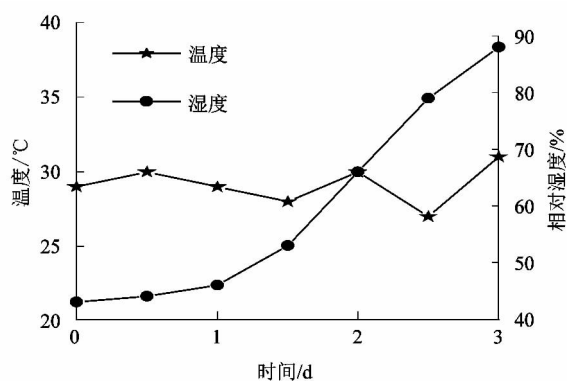


图10 测试盒内3 d温/湿度变化曲线

Figure 10 3 d temperature/humidity change curve in test box

3 结论

针对生鲜的运输与仓储环境中的温度和湿度监测,课题组利用直书写3D打印方式,以石墨烯与氧化石墨烯为主要传感材料,在PI柔性薄膜上打印温/湿度传感器,并对传感器性能进行研究与实际环境测试。结果表明:温/湿度传感器感应灵敏,稳定性良好,输出的信号清晰且互不干扰,能够实时并准确地传递信息,满足了对不同环境中温度和湿度精准监测的要求。由

于该温/湿度传感器具有柔软和高度灵活的基底,使得它可以与人体皮肤共形附着,也可附着在其他不平界面并保持任意变形而没有机械故障或分层。基于上述的多项优点,该传感器不仅在运输和储存方面展现优秀的性能,在人工智能、机械手臂、假肢和健康监测等领域都有着巨大的应用潜力。

参考文献:

- [1] 孟勤珺,王应明,叶菲菲.我国物流业高质量发展水平测度与空间分布特征研究[J].工业技术经济,2022,41(4):104.
- [2] 薛洁,李欢,王香兰,等.不同包装运输对猕猴桃货架品质的影响[J].食品科学,2022,43(5):185.
- [3] 周慧娟,杜纪红,张夏南,等.包装材质对低需冷量早熟溶质桃冷链运输特性和品质的影响[J].上海农业学报,2022,38(2):107.
- [4] 戴光麟,梁学利,肖致友,等.低温食品运输过程环境监测系统研究[J].机电工程,2014,31(2):192.
- [5] 孙雷明,吉伟寰.冷链运输车远程智能监测与定位管理系统[J].物流技术,2015,34(7):247-249,257.
- [6] 陈曦,丁旭,冯涛.数字时代物流业的服务转型:基于信息技术替代劳动力视角[J].产经评论,2022,13(1):134.
- [7] 徐之昊.半导体传感器的原理应用及发展分析[J].科技视界,2017(13):164.
- [8] 李先文,黄强.半导体传感器在中国的研究和发展[J].渭南师范学院学报(综合版),1997(增刊1):1.
- [9] NAIR R R, BLAKE P, GRIGORENKO A N, et al. Fine structure constant defines visual transparency of graphene[J]. Science, 2008, 320(5881):1308-1308.
- [10] KATSNELSON M I. Graphene: carbon in two dimensions [J]. Materials Today, 2007, 10(1):20-27.
- [11] GEIM A K, NOVOSELOV K S. The rise of graphene[J]. Nature materials, 2007, 6(3):183-191.
- [12] PAREDES J I, VILLAR-RODIL S, MARTINEZ-ALONSO A, et al. Graphene oxide dispersions in organic solvents [J]. Langmuir: the ACS Journal of Surfaces and Colloids, 2008, 24:10560-10564.
- [13] TODA K, FURUE R, HAYAMI S. Recent progress in applications of graphene oxide for gas sensing: a review [J]. Analytica Chimica Acta, 2015, 878:43-53.
- [14] BORINI S, WHITE R, WEI D, et al. Ultrafast graphene oxide humidity sensors [J]. ACS Nano, 2013, 7(12):11166-11173.
- [15] ROBINSON J T, PERKINS F K, SNOW E S, et al. Reduced graphene oxide molecular sensors [J]. Nano Letters, 2008, 8(10):3137-3140.
- [16] YU H T, XU P C, LEE D W, et al. Porous-layered stack of functionalized AuNP-rGO (gold nanoparticles-reduced graphene oxide) nanosheets as a sensing material for the micro-gravimetric detection of chemical vapor [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 14:4444-4450.

(下转第84页)