

# 基于 CS-PVP K30 复合物薄膜基的 QCM 湿度传感器

王艳,陶金,罗健,陈思毅,彭宏,王云霄,尹泽宇

(西南石油大学 电气信息学院,四川 成都 610500)

**摘要:**石英晶体微天平(QCM)作为纳克级精度传感器,通过在敏感区添加湿敏材料,能够在气相条件下高精度检测湿度,具有检测范围广、成本低和制作简单的优点。为提升湿敏材料的性能,扩展基于 QCM 的湿度传感器的应用,构建了基于壳聚糖(CS)基底,聚乙烯吡咯烷酮(PVP)成膜机理的复合物薄膜基的 QCM 湿度传感器。实验证明该传感器响应、恢复时间分别为 13 s、14 s,在相对湿度 11%~97%检测范围内的灵敏度达到 57.84 Hz/%RH,在 30 天稳定性重复实验中最大频率波动小于 10 Hz。

**关键词:**湿度传感器;石英晶体微天平(QCM);壳聚糖(CS);聚乙烯吡咯烷酮(PVP);灵敏度

**中图分类号:**TP212;TN384 **文献标识码:**A

## QCM Humidity Sensor Based on CS-PVP K30 Composite Film

WANG Yan, TAO Jin, LUO Jian, CHEN Siyi, PENG Hong, WANG Yunxiao, YIN Zeyu

(School of Electrical Information, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

**Abstract:** Quartz crystal microbalance (QCM), a nanogram-level sensor, offers the advantages of high detection accuracy, wide humidity detection range, low cost, and simple fabrication method via the addition of humidity-sensitive materials in sensitive areas to detect humidity under gas phase conditions. To enhance the performance of hygroscopic materials and expand the applications of QCM-based humidity sensors, a QCM humidity sensor based on a chitosan (CS) substrate and polyvinylpyrrolidone (PVP) film-forming mechanism was constructed. The experimental results show that the response/recovery time of the sensor is 13 s/14 s, the sensitivity reaches 57.84 Hz/%RH in the detection range of 11%RH-97%RH, and the maximum frequency fluctuation is less than 10 Hz within 30 days in repeated experiments.

**Key words:** humidity sensor; QCM; CS; PVP; sensitivity

## 0 引言

湿度是与人们日常生活密切相关的数据,广泛影响工农业生产、航空航天、仓储等领域,并能反映人体健康状况<sup>[1-2]</sup>。湿度传感器按照检测机理可分为电容型、电阻型、声表面波型、光学型和质量型(石英晶体微天平型)<sup>[3]</sup>。目前,电容型和电阻型湿度传感器的研究较为广泛,但在低湿度下,电阻型湿度传感器的阻抗较高,难以检测;而在高湿度下,电容型湿度传感器则出现明显漂移,且存在长期稳定性差等问题<sup>[4]</sup>。

石英晶体微天平(QCM)是一种对质量变化敏感的器件。QCM 薄膜技术具有特异识别功能<sup>[5]</sup>,

广泛应用于环境中各项参数监测,例如陈雅婷等<sup>[6]</sup>利用 QCM 传感器实现对甲酸的识别与检测,王壮壮等<sup>[7]</sup>利用 QCM 传感器检测空气 PM 值。以上实验结果表明,QCM 传感器具有线性良好、灵敏度高、检测限低等优点。湿度检测是 QCM 传感器一个常见的应用领域<sup>[8]</sup>,支撑其湿度检测的薄膜可由多种材料制成,如金属氧化物<sup>[9-10]</sup>、新型纳米材料<sup>[11-12]</sup>、聚合物<sup>[13-15]</sup>等。潘宇等<sup>[16]</sup>提出一种多孔氧化铝的高品质因数 QCM 湿度传感器,在湿度检测方面具有一定可靠性和准确性。丁雷等<sup>[17]</sup>提出一种基于 MCM-41 的 QCM 湿度传感器,具有湿度量程大、灵敏度高、稳定性好、湿滞小等优点。尽管以

收稿日期:2024-09-11

作者简介:王艳(1986-),女,山东省德州市人,副教授,硕士生导师。陶金(1998-),男,四川省绵阳市人,硕士生。

上研究拓宽了 QCM 湿度检测材料并提升了应用前景,但在材料制备方面仍存在原材料难以获取、价格昂贵以及复合材料制备条件复杂等问题。

针对上述问题,本文设计了一种基于聚乙烯吡咯烷酮致孔机制的壳聚糖基底 QCM 湿度传感器。通过合成法制备该材料,分析其湿敏机制,并对复合材料进行了性能测试。

## 1 实验部分

### 1.1 实验设备和仪器

实验所用设备信息如表 1 所示。

表 1 实验所用设备仪器信息表

仪器名称/型号	厂家
5 MHz 基频 AT 切石英晶片	斯坦福研究系统公司
原子力显微镜 (AFM, Bruker Dimension Icon)	德国 Bruker
电热鼓风干燥箱(101-OSB)	绍兴苏珀仪器有限公司
超声波清洗器(JP-03S)	深圳洁盟超声波清洗设备有限公司
0.5~10 $\mu\text{L}$ 大龙移液器	大龙兴创实验仪器(北京)有限公司
温湿度测量仪(GM1363)	深圳市聚茂源科技有限公司

### 1.2 传感原理

QCM 利用压电效应将电极表面微小质量变化转化为频率信号,湿度检测的关键是通过在电极上涂覆湿敏材料,利用其弱氢键吸附气相水分子,改变电极表面的质量,从而实现湿度检测,具体过程如图 1 所示。通常用 Sauerbrey 方程<sup>[18]</sup>表示频移信号与 QCM 电极区质量变化的关系:

$$\Delta f = \frac{2f_0^2 \Delta m}{A \sqrt{\mu_q \rho_q}} \quad (1)$$

式中: $\Delta f$  为频移量,单位为 Hz; $f_0$  为 QCM 空载时的基频; $\Delta m$  表示 QCM 电极区的质量变化,单位为 g; $A$  为有效压电面积,单位为  $\text{m}^2$ ; $\mu_q$  为石英晶体剪切模量,单位为  $\text{N}/\text{m}^2$ ; $\rho_q$  为石英晶体密度,单位为  $\text{kg}/\text{m}^3$ 。

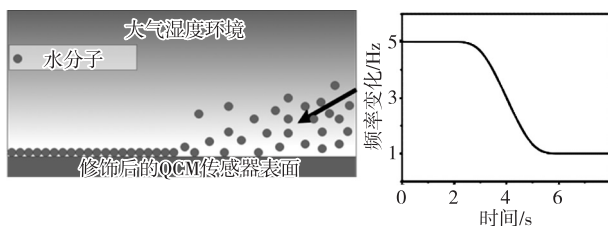


图 1 QCM 湿度检测原理示意图

### 1.3 样品及传感器制备

壳聚糖(CS)是甲壳素脱乙酰后的产物,其分子中含有大量羟基和氨基,且脱乙酰度越高,表面游离氨基越多,这使得高脱乙酰度的壳聚糖具有较好的亲水性。其独特的阳离子特性和还原稳定性有助于高分子材料的稳定分散,提升与纳米材料的相容性,从而改善材料性能。然而,壳聚糖在高湿度下易溶胀且机械强度差,因此可以通过加入刚性材料提高其机械性能和稳定性。

埃洛石纳米管(HNTs)呈中空管状,脱去结晶水后层间距为 0.7 nm,显著增加了与介质的接触面积,有利于吸附和交换反应。作为刚性棒状粒子,HNTs 具有高机械强度和模量,可增强材料的力学性能。

聚乙烯吡咯烷酮(PVP)是高级性/质子受体、两亲性和线性非离子聚合物,在多种溶剂中都有较高的溶解度,降低了材料成膜难度,同时形成的薄膜具有良好的韧性。PVP 形成薄膜后具有生理惰性和保护作用,有助于提高复合材料的长期稳定性,减少 CS-PVP 湿敏材料的老化。

综上,CS 和 PVP 具有高亲水性,HNTs 提升了 CS-PVP 材料的机械性能和湿态稳定性,而 HNTs 的疏松多孔结构进一步增加了复合材料与水分子接触面积,PVP 的易成膜性降低了传感器制备难度,同时增强了复合材料的长期稳定性。

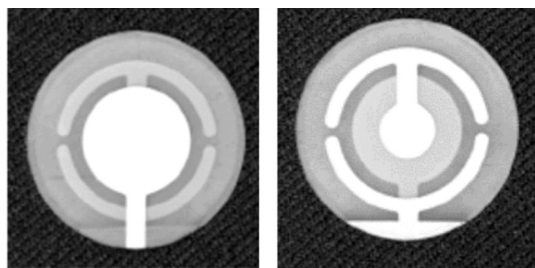
CS-PVP 湿敏材料制备过程如下:将 0.2 g 壳聚糖加入 50 mL 的 1 : 50 乙酸溶液中,同时加入 0.05 g 聚乙烯吡咯烷酮,在室温下使用磁力搅拌机搅拌 6 h;随后混入 0.1 g 埃洛石纳米管,并继续在室温下搅拌 6 h,最终得到 CS : HNTs : PVP 质量比为 4 : 2 : 1 的混合溶液。

首先将未经处理的石英晶片使用超声波清洗 15 min,使用去离子水冲洗残留,并用电热鼓风干燥箱 50  $^{\circ}\text{C}$  烘干 15 min。使用微量移液枪取 10  $\mu\text{L}$  混合溶液均匀涂覆在 QCM 传感器的质量敏感区,送入干燥箱 50  $^{\circ}\text{C}$  风干 1 h 以使湿敏材料形成刚性薄膜。使用 QCM200 测量镀膜前后的频率变化,分析频率数据,由式(1)可得刚性薄膜在石英晶体微天平敏感区的沉积质量  $\Delta m$ 。使用饱和无机盐溶液、温湿度测量仪搭建稳定可控的湿度测试平台,测试系统及实验用 QCM 晶片如图 2-3 所示,其中 QCM 石英晶片采用 AT 切型,直径为  $\varnothing 2.54$  cm,石英晶

体厚度为  $331 \mu\text{m}$ ,  $\rho_q = 2.947 \times 10^{10} \text{ kg/m}^3$ ,  $\mu_q = 2651 \text{ N/m}^2$ 。



图2 QCM200



(a) N极 (b) M极

图3 QCM石英晶片

在  $11\% \sim 97\%$  相对湿度范围内的不同湿度点进行测试,不同饱和盐溶液对应湿度环境如表2所示。

表2 不同饱和盐溶液对应湿度

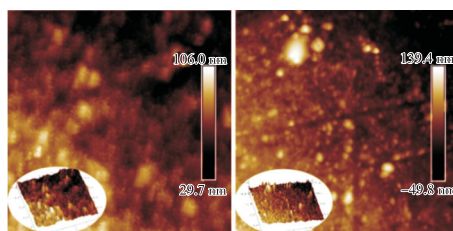
饱和盐种类	相对湿度 /%	饱和盐种类	相对湿度 /%
LiCl	11	NaBr	58
CH <sub>3</sub> COOK	23	KBr	80
MgCl <sub>2</sub>	33	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	97
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	43		

## 2 实验结果与分析

### 2.1 材料表征

图4为纯壳聚糖和复合材料在不同放大倍数下的原子力显微镜图。由NanoScope Analysis软件计算可得,图4(a)纯壳聚糖的均方根粗糙度  $R_q = 6.8 \text{ nm}$ , 平均值粗糙度  $R_a = 5.2 \text{ nm}$ , 峰值高度为  $106.6 \text{ nm}$ , 3D模型中有略微褶皱, 总体光滑; 图4(b)复合材料的  $R_q = 15.2 \text{ nm}$ ,  $R_a = 10.2 \text{ nm}$ , 峰值高度达到  $139.4 \text{ nm}$ , 呈现高位突出、低位荆棘密布的状态, 总体表面粗糙度较高。这是因为埃洛石纳米管作为固体不溶物, 仅能被壳聚糖包裹修饰, 导致部分纳米管颗粒未被均匀包裹而聚集成高峰, 而被均匀修饰的纳米管颗粒则增加了壳聚糖表面的粗糙度, 使低位形成荆棘状结构, 有利于水分子立体吸附和解析。同时, PVP材料显著提高了膜的粗

糙度, 增强其成膜性, 使复合材料能更加稳定地附着在QCM电极区域。



(a) 纯壳聚糖 (b) 复合材料

图4 单一及复合材料的AFM图

### 2.2 灵敏度与湿滞测试

测试前, 将所制作的湿度传感器放在初始相对湿度环境下 ( $11\%$ ), 当频率曲线趋于平稳时, 将其迅速转移到不同相对湿度的饱和盐溶液瓶中。为了减少转移过程对瓶内稳定相对湿度的影响, 需尽量缩短转移时间。CS-PVP传感器对湿度测试平台7种相对湿度的响应曲线如图5所示, 在  $11\% \sim 97\%$  相对湿度范围内, 传感器的响应曲线具有连续性。

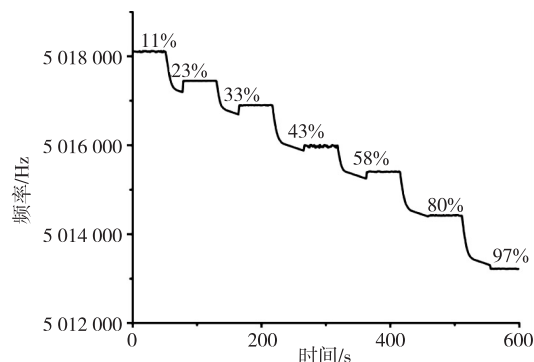


图5 传感器在相对湿度  $11\% \sim 97\%$  的频移响应图

由图5可知整个湿度范围内的频率变化绝对值  $|\Delta f| = 4975 \text{ Hz}$ , 根据灵敏度公式

$$R = (|\Delta f| / \Delta H) \times 100\% \quad (2)$$

式中:  $|\Delta f|$  为传感器下降频率的绝对值;  $\Delta H$  为相对湿度的变化值。经计算得到传感器在测试湿度范围内的灵敏度为  $57.84 \text{ Hz}/\%RH$ 。

对各阶段的频率值进行平均处理, 得到7种不同湿度条件下的频率响应值。基于这些平均值进行线性拟合, 所得拟合曲线如图6所示。其拟合方程为

$$y = -56.22x + 5018704 \quad (3)$$

相应的线性相关系数为

$$R^2 = 0.9965 \quad (4)$$

由图6可见, 线性相关度较好。

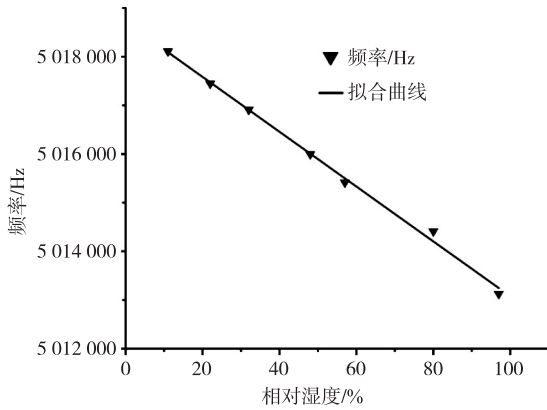


图 6 传感器频移绝对值与相对湿度的拟合曲线

2.3 响应/恢复时间测试

响应/恢复时间是评估湿度传感器性能的关键指标,定义为达到特定湿度下频率稳定值 90% 所需的时间。图 7 为 CS-PVP 湿敏材料从室内湿度 (48%RH) 切换到高湿度环境 (80%RH) 再切换到室内湿度的频率响应曲线。由图可见,该 QCM 传感器的响应和恢复时间分别为 13 s、14 s。

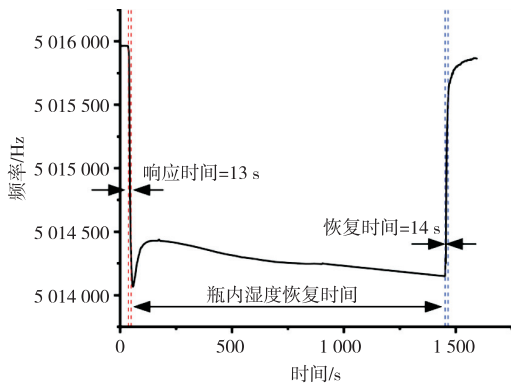


图 7 频率响应曲线

表 3 为其他频率响应式湿度传感器<sup>[19-24]</sup>与所制备 CS-PVP 材料的性能对比,由表可看出,本文制备的 CS-PVP 材料在灵敏度和响应/恢复时间方面性能更优。

表 3 不同湿敏材料传感性能对比

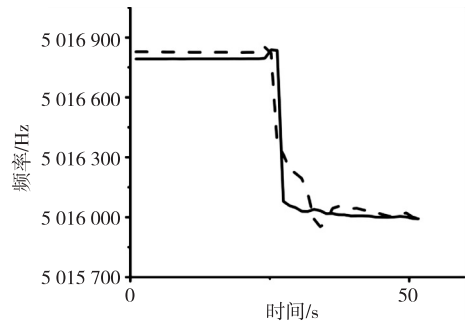
湿敏材料	灵敏度/ [Hz · (%RH) <sup>-1</sup> ]	响应/恢复 时间/s
		11/4 (11%RH~48%RH)
PDA@CNC/GO <sup>[19]</sup>	54.66	37/5 (48%RH~97%RH)
NCNCs/Agar <sup>[20]</sup>	82.76	17/5 (11%RH~84%RH)
HAP <sup>[21]</sup>	20.16	12/22 (11%RH~97%RH)

续表

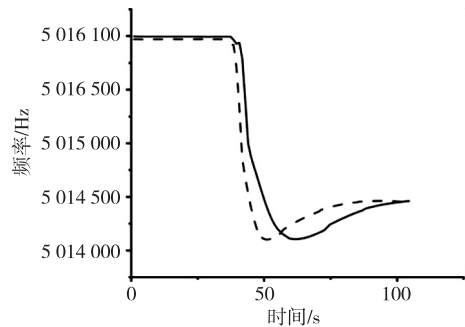
湿敏材料	灵敏度/ [Hz · (%RH) <sup>-1</sup> ]	响应/恢复 时间/s
PAM/CS/MoS <sub>2</sub> <sup>[22]</sup>	31.45	165/248 (11%RH~97%RH)
PEO <sup>[23]</sup>	16.3	10/12 (7%RH~80.4%RH)
Sb/WO <sub>3</sub> <sup>[24]</sup>	36.4	10/1.6 (0%RH~85%RH)
CS-PVP(本文)	57.84	13/14 (11%RH~97%RH)

2.4 重复性与稳定性测试

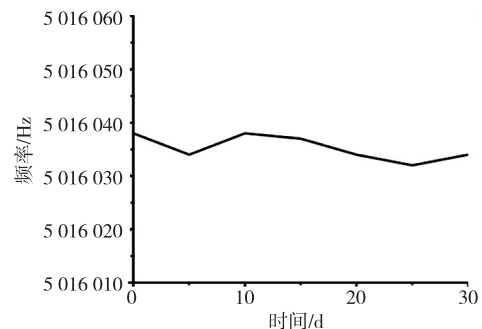
为了验证方法的准确性和可靠性,进行了 CS-PVP 镀膜的 QCM 湿度传感器的重复性和稳定性实验,实验结果如图 8 所示。



(a) 从32%RH切换到室内湿度48%RH的频率变化



(b) 从室内湿度50%RH切换至80%RH的频率变化



(c) 30天内的稳定性

图 8 传感器重复性和稳定性测试  
由图 8 可见,重复实验中,传感器在初始相对湿



度环境下的稳态误差分别为 5 Hz 和 14 Hz,在相对湿度变化后均能达到一致。将 CS-PVP 镀膜的 QCM 湿度传感器放入  $K_2CO_3$  饱和溶液瓶中(43% RH),每隔 5 天进行频率测试,持续 30 天,测试结果如图 8(c)所示。由图 8(c)可见,在 6 次测量中频率最大波动小于 10 Hz,表明该材料具有较好的稳定性和测试准确性。

### 3 结束语

本文提出了一种基于聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和壳聚糖(CS)复合材料的石英晶体微天平湿度传感器。在 QCM 电极上搭载壳聚糖能够利用其高亲水性实现湿度检测,但湿态下壳聚糖存在易溶胀、机械强度差的问题,通过在壳聚糖中添加刚度较好的埃洛石纳米管能提高其高湿度下的机械强度,同时增加其比表面积,从而提高湿敏性能,而 PVP 降低了材料的成膜难度,提升了复合材料的长期稳定性。实验结果表明,CS-PVP 传感器的灵敏度在测试相对湿度范围内达到 57.84 Hz/%RH,响应/恢复时间分别为 13 s、14 s,30 天内测试结果稳定。但高湿度环境中的水凝珠会导致电极质量增加,产生频率漂移,当水凝珠蒸发后,传感器性能不受影响。未来研究可利用深度学习技术对传感器高湿度频率漂移进行补偿,提高检测结果的实时准确性。

### 参考文献:

- [1] 黎陈,胡亮,聂宝清. 基于复合微凝胶薄膜的柔性电容式湿度传感器研究[J]. 传感技术学报, 2023, 36(10): 1509-1514.  
LI Chen, HU Liang, NIE Baoqing. Research on flexible capacitive humidity sensor based on composite microgel films[J]. Chinese Journal of Sensors and Actuators, 2023, 36(10): 1509-1514.
- [2] 赵薇,尹崇山,邹望辉. 基于 RGO-TiO<sub>2</sub> 纳米材料的湿度传感器[J]. 传感器与微系统, 2024, 43(6): 24-27.  
ZHAO Wei, YIN Chongshan, ZOU Wanghui. Humidity sensor based on RGO-TiO<sub>2</sub> nanomaterial[J]. Transducer and Microsystem Technologies, 2024, 43(6): 24-27.
- [3] FARAHANI H, WAGIRAN R, HAMIDON M N. Humidity sensors principle, mechanism, and fabrication technologies: a comprehensive review[J]. Sensors, 2014, 14(5): 7881-7939.
- [4] 孟德帅,曹阳,李镇全,等. 氧化石墨烯薄膜电阻式湿度传感器研究[J]. 仪表技术与传感器, 2024(4): 19-23, 37.  
MENG Deshuai, CAO Yang, LI Zhenquan, et al. Research on graphene oxide thin film resistive humidity sensor[J]. Instrument Technique and Sensor, 2024(4): 19-23, 37.
- [5] DING Xing, LI Jing, TANG Kun, et al. A highly linear and sensitive QCM humidity sensor based on high-frequency quartz crystal transducer[J]. IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement, 2023, 73: 9504009.
- [6] 陈雅婷,王鹏,郭宝盈,等. 功能化 MIL-101(Cr)修饰 QCM 气相传感器的组装与甲酸识别[J]. 高等学校化学学报, 2024, 45(6): 38-46.  
CHEN Yating, WANG Peng, GUO Baoying, et al. Assembly of functionalized MIL-101(Cr)-loaded quartz crystal microbalance gas sensors for formic acid detection[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2024, 45(6): 38-46.
- [7] 王壮壮,游亿哲,高焯,等. QCM 微粒传感器的设计[J]. 电子技术, 2024, 53(6): 22-24.  
WANG Zhuangzhuang, YOU Yizhe, GAO Xuan, et al. Design of QCM particle sensor[J]. Electronic Technology, 2024, 53(6): 22-24.
- [8] 郭剑锋,刘庆辉,郑国恒,等. 基于 QCM 的湿度传感器等效电路模型研究[J]. 传感器与微系统, 2017, 36(8): 29-31.  
GUO Jianfeng, LIU Qinghui, ZHENG Guoheng, et al. Research of equivalent circuit model for QCM-based humidity sensor[J]. Transducer and Microsystem Technologies, 2017, 36(8): 29-31.
- [9] CHA Xiaoli, YU Fanfei, FAN Yu, et al. Superhydrophilic ZnO nanoneedle array: Controllable in situ growth on QCM transducer and enhanced humidity sensing properties and mechanism[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2018, 263: 436-444.
- [10] XIE Juan, WANG Hu, LIN Yuanhua, et al. Highly sensitive humidity sensor based on quartz crystal microbalance coated with ZnO colloid spheres[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2013, 177: 1083-1088.
- [11] JING Hongjun, JIANG Yadong, DU Xiaosong, et al. Humidity sensing properties of different single-walled carbon nanotube composite films fabricated by layer-by-layer self-assembly technique[J]. Applied Physics A, 2012, 109(1): 111-118.
- [12] YUAN Zhen, TAI Huiling, YE Zongbiao, et al. Novel highly sensitive QCM humidity sensor with low

- hysteresis based on graphene oxide (GO)/poly(ethyleneimine) layered film[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 234: 145-154.
- [13] WANG Luyu, XU Jin, WANG Xiaohong, et al. Facile preparation of N-rich functional polymer with porous framework as QCM sensing material for rapid humidity detection[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, 288: 289-297.
- [14] WANG Pengtao, SU Junwei, SU Chefu, et al. An ultrasensitive quartz crystal microbalance-micropillars based sensor for humidity detection[J]. *Journal of Applied Physics*, 2014, 115(22): 224501.
- [15] ZHENG Xinyu, FAN Rongrong, LI Chunru, et al. A fast-response and highly linear humidity sensor based on quartz crystal microbalance[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, 283: 659-665.
- [16] 潘宇, 蒋书波, 陈惠. 基于多孔氧化铝的高品质因数 QCM 湿度传感器的研究[J]. *压电与声光*, 2024, 46(4): 486-490.
- PAN Yu, JIANG Shubo, CHEN Hui. High-quality-factor quartz crystal microbalance humidity sensor utilizing porous aluminum oxide [J]. *Piezoelectrics & Acoustooptics*, 2024, 46(4): 486-490.
- [17] 丁雷, 袁昊, 李炜. 基于 MCM-41 的高灵敏度和高稳定性的 QCM 湿度传感器研制[J]. *上海第二工业大学学报*, 2016, 33(4): 289-294.
- DING Lei, YUAN Hao, LI Wei. Highly stable and sensitive humidity sensors based on QCM coated with mesoporous silica MCM-41 [J]. *Journal of Shanghai Second Polytechnic University*, 2016, 33(4): 289-294.
- [18] SAUERBREY G. Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung [J]. *Zeitschrift Für Physik*, 1959, 155(2): 206-222.
- [19] YAO Yao, HUANG Xianhe, CHEN Qiao, et al. High sensitivity and high stability QCM humidity sensors based on polydopamine coated cellulose nanocrystals/graphene oxide nanocomposite[J]. *Nanomaterials*, 2020, 10(11): 2210.
- [20] 陈博, 陈伟香, 唐丽荣, 等. 基于硝化纳米纤维素/琼脂的高灵敏度湿度传感器[J]. *化工进展*, 2022, 41(5): 2604-2614.
- CHEN Bo, CHEN Weixiang, TANG Lirong, et al. A highly sensitivity humidity sensor based on nitrocellulose nanocrystals/agar[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2022, 41(5): 2604-2614.
- [21] 罗自力, 黄蓓, 曹峥, 等. 基于 PAM/CS/MoS<sub>2</sub> 复合水凝胶的 QCM 湿度传感器制备及应用[J]. *功能高分子学报*, 2023, 36(1): 86-94.
- LUO Zili, HUANG Bei, CAO Zheng, et al. Preparation and application of QCM humidity sensor based on PAM/CS/MoS<sub>2</sub> composite hydrogel [J]. *Journal of Functional Polymers*, 2023, 36(1): 86-94.
- [22] 沈兵, 徐甲强, 王炉煜, 等. 基于羟基磷灰石的 QCM 湿度传感器研究[J]. *电子元件与材料*, 2022, 41(1): 53-58.
- SHEN Bing, XU Jiaqiang, WANG Luyu, et al. QCM based humidity sensor modified with hydroxyapatite [J]. *Electronic Components and Materials*, 2022, 41(1): 53-58.
- [23] 王斯, 苏元捷, 谢光忠, 等. 基于 RGO-PEO 复合薄膜的 QCM 湿度传感器研究[J]. *电子元件与材料*, 2017, 36(5): 67-71.
- WANG Si, SU Yuanjie, XIE Guangzhong, et al. Research of QCM humidity sensor based on reduced graphene oxide-polyethylene oxide composite films[J]. *Electronic Components and Materials*, 2017, 36(5): 67-71.
- [24] LI Zhijia, TENG Muzhou, YANG Ronghua, et al. Sb-doped WO<sub>3</sub> based QCM humidity sensor with self-recovery ability for real-time monitoring of respiration and wound[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2022, 361: 131691.