基于 c-MWCNTs/GO 体系的湿敏型智能包装研究

侯存霞,石佳子,李乐,卢敬锐,刘晨,陈曦,付亚波

(北京印刷学院 印刷包装材料与技术北京市重点实验室,北京102600)

摘要:目的 优选羧基化多壁碳纳米管 (c-MWCNTs) 与氧化石墨烯 (GO)作为敏感材料制备湿度传感 器,对其湿敏特性进行研究,探索一种能够快速精确监测包装内湿度变化的传感器。方法 通过丝网印 刷工艺印制传感器电极基底,在电极表面涂布 c-MWCNTs/GO 湿敏溶液,混合湿敏溶液中 c-MWCNTs 的质量分数分别为 20%和 67%,烘干后得到电阻型湿度传感器,测定其灵敏度、动态响应、响应恢复时 间、吸湿滞后性、重复性等湿敏特性。结果 选用长度为 0.5~2 µm 的 c-MWCNTs 制备的湿度传感器灵 敏度、线性度优于 10~30 µm 的。质量分数分别为 20%和 67%的 c-MWCNTs 的湿敏溶液制备而得的传 感器均对不同湿度敏感,而当 c-MWCNTs 质量分数为 67%时灵敏度更高,线性度更好,在低湿 (相对 湿度为 33%)时响应和恢复时间分别为 7 s 和 3.9 s,高湿 (相对湿度为 85%)时分别为 20 s 和 15 s,最 大吸湿滞后值为 17%。结论 将 c-MWCNTs 与 GO 掺杂用于制备湿度传感器,可以检测的相对湿度范围 为 11%~98%,且 c-MWCNTs 质量分数为 67%时传感器具有较高的灵敏度、良好的线性度、良好的重复 性、快速的响应恢复能力和较小的吸湿滞后,在未来包装湿度监控应用方面具有广阔前景。 关键词:智能包装;湿度传感器;羧基化多壁碳纳米管;氧化石墨烯 中图分类号: TB484 文献标识码:A 文章编号: 1001-3563(2022)13-0009-08

DOI: 10.19554/j.cnki.1001-3563.2022.13.002

Humidity Sensitive Intelligent Packaging Based on c-MWCNTs/GO

HOU Cun-xia, SHI Jia-zi, LI Le, LU Jing-rui, LIU Chen, CHEN Xi, FU Ya-bo

(Beijing Key Lab of Printing & Packaging Materials and Technology, Beijing Institute of Graphic Communication, Beijing 102600, China)

ABSTRACT: The work aims to preferably select carboxylated multi-walled carbon nanotubes (c-MWCNTs) and graphene oxide (GO) as sensitive materials to prepare humidity sensor and study the humidity sensitivity characteristics of the sensor to explore a novel sensor that can quickly and accurately monitor the humidity changes in the packaging. The sensor electrode substrate was printed by screen printing process, and the c-MWCNTs/GO humidity sensitive solution was coated on the electrode surface. The mass fraction of c-MWCNTs in the mixed humidity sensitive solution was 20% and 67%, respectively. After drying, a resistive humidity sensor was prepared. The sensitivity, dynamic response, response recovery time, hygroscopic lag and other hygroscopic sensitive characteristics were measured. The humidity sensor prepared with c-MWCNTs of length $0.5~2 \mu m$ had better sensitivity and linearity than those prepared by c-MWCNTs of $10~30 \mu m$. The sensor prepared with 20% and 67% mass fraction of c-MWCNTs in the humidity sensitive solution was sensitive to different humidity levels, and the sensitivity and linearity were higher when the mass fraction of c-MWCNTs

收稿日期: 2021-10-11

基金项目:北京市教委面上研究项目(KM202010015005);北京市高创人才计划(CIT&TCD201904050);北印校级科研 项目(Eb202104, Ec202202);国家级大学生创新创业计划项目(20210045)

作者简介:侯存霞(1998—),女,北京印刷学院硕士生,主攻活性与智能包装技术。

通信作者: 付亚波 (1981—), 男, 博士, 北京印刷学院副教授, 主要研究方向为活性智能包装材料与防护技术。

was 67%. The response and recovery times were 7 s and 3.9 s, respectively at low humidity (33%RH) and 20 s and 15 s, respectively at high humidity (85%RH). The maximum hygroscopic lag value was 17%. The c-MWCNTs can be doped with GO to prepare humidity sensor, which can detect the changes of relative humidity from 11% to 98%, and the sensor prepared by 67% mass fraction of c-MWCNTs has high sensitivity, good linearity, excellent repeatability, fast response recovery and small hygroscopic hysteresis, thus having a broad prospect in the future application of packaging humidity monitoring.

KEY WORDS: intelligent packaging; humidity sensor; carboxylated multi-walled carbon nanotubes; graphene oxide

智能包装可以减少食品浪费、保证消费者的健康 和安全。在大多数情况下,食品在腐败前后的变化难 以被察觉,而湿度是导致食品腐烂的重要因素之一, 食品包装内湿度过高、过低都会导致食品品质下降, 为了解决食品贮藏与运输中的这一问题,需要探索一 种可以监测湿度的智能包装^[1-2]。目前已有各种湿度 监测技术,如电容、电阻、声表面波和场效应晶体 管^[3]被广泛用于湿度测量。电阻式湿度传感器依靠传 感材料快速吸收和解吸水分子^[4],吸收的水分子通过 改变传感材料的电阻、介电常数或应力来改变传感材 料的物理性质。

目前,各种纳米材料如金属氧化物、碳材料、陶 瓷和聚合物^[5-6]已被用于制造湿度传感器。碳纳米管 因其中空的几何形状、大的比表面积和丰富的电子性 质等特殊的结构和性质,被认为是理想的气体传感材 料^[7]。然而,多壁碳纳米管表面缺少活性基团,在范 德华力的作用下极易团聚或缠绕,难以在溶剂中均匀 分散,且表现出有限的气敏特性,如灵敏度低和选择 性差^[8],因此,多壁碳纳米管表面引入亲水基团 -COOH 后,在保持其原有的良好性质的基础上可 以改善其表面极性和亲水性,提高了与离子的结合 能力^[9],但研究表明羧基化多壁碳纳米管(c-MWCNTs) 仍然易团聚、难分散,限制了其应用领域^[10]。

氧化石墨烯(GO)作为另外一种优秀的纳米材 料,由覆盖在表面和边缘的环氧基、羟基和羧基组 成。GO具有湿度传感能力,其亲水性源于它的悬挂 键^[11-16]。单纯的 GO 在湿度降低时,脱去水分子的时 间较长,复合 c-MWCNTs 可缩短水分子脱吸附的时 间,且 GO 与 c-MWCNTs 可缩短水分子脱吸附的时 间,且 GO 与 c-MWCNTs 苯环上的离域电子之间由 于 π-π 堆积存在的相互作用力以及 GO 分子之间存 在的静电斥力^[17],使得 c-MWCNTs 可以在 GO 溶液 中溶解^[18]。Sun 等^[19]将 GO 填充在排列整齐的碳纳米 管之间,经还原后得到的石墨烯/碳纳米管复合材料 的纤维力学、电学性能大大提高。碳纳米管具有较强 的疏水性,氧化石墨烯具有较强的亲水性,碳纳米管 含量太高易团聚在氧化石墨烯表面,影响其与水分子 的接触,碳纳米管含量太低对氧化石墨烯的影响不 大,不利于提升复合材料的湿敏性能。

研中究采用丝网印刷的方法,以 PET 作为柔性 衬底,将 c-MWCNTs/GO 复合材料运用到电阻式湿 度传感器中,得到一种体积小、质量轻的传感器,研 究湿敏溶液中 c-MWCNTs 的质量分数为 20%和 67% 时传感器的湿敏特性,以期应用于包装中对湿度的监 测,减少食品浪费,改善公共健康。

1 实验

1.1 材料和仪器

主要材料: PET 薄膜, 购自潮州市正雅包装材料 商行;氧化石墨烯分散液,片径为 50~200 nm,质 量浓度为 2 mg/mL,购自南京先丰纳米材料有限公司; 羧基化多壁碳纳米管,片径为 0.5~2 µm 和 10~30 µm, 均购自南京先丰纳米材料有限公司;导电银浆, NT-ST80C,购自北京中科纳通电子技术有限公司; 氯化锂(LiCl)和氯化钾(KCl),分析纯,均购自国 药集团化学试剂有限公司;氯化镁(MgCl₂),分析纯, 购自天津光复科技发展有限公司;碳酸钾(K₂CO₃), 分析纯,购自天津风船化学试剂科技有限公司;氯化 钠(NaCl)和硫酸钾(K₂SO₄),分析纯,均购自北 京化工厂。乙酸钾(CH₃COOK)和溴化钠(NaBr), 分析纯,均购自西陇科学股份有限公司;

主要仪器: 3050V/S 丝网印刷机,东莞世创印刷 器材有限公司; MS-TS 电子天平,梅特勒-托利多仪 器有限公司; KQ-100DE 数控超声波清洗器,昆山市 超声仪器有限公司; DT-625 湿度计,亚速旺(上海) 贸易有限公司; HHS-256 恒温恒湿环境试验箱,海 尔集团; 8845A 万用表,福禄克; DHG-9030A 电热 鼓风干燥箱,上海恒科仪器有限公司; C-MAG HS7 磁力搅拌器,艾卡(广州)仪器设备有限公司; VORTEX-M 旋涡混勾仪,上海沪析实业有限公司。

1.2 方法

1.2.1 传感器的制备

将厚度为 50 μm 的 PET 薄膜裁成矩形 (3 cm× 2 cm)作为基底,运用丝网印刷工艺将导电银浆印制 在柔性衬底上,得到叉指对数为 8 对,电极线宽为 0.5 mm 的叉指电极 (IDE)见图 1a。将 IDE 放入烘 箱,在 60 ℃下反复烘干 2 h 后备用。称量 1 mg c-MWCNTs 粉末分别加入到 2 mL 和 0.25 mL 的 GO (质量浓度为 2 mg/mL)分散液中,超声 90 min,漩 涡 混 匀 仪 充 分 混 匀 30 min 后 将 配 制 的 c-MWCNTs/GO 混合溶液滴涂在 IDE 上,在 60 ℃下 烘干 2 h 后在室温环境下自然干燥,形成均匀的 c-MWCNTs/GO 膜,见图 1b,得到 c-MWCNTs 质量 分数分别为 20%和 67%的传感器样品。所制备的 c-MWCNTs/GO 柔性湿度传感器实物见图 1c。

1.2.2 湿度测试平台的搭建

量取 200 mL 的去离子水加到洗净干燥后的 500 mL 容量的细口瓶中备用。称取适量的 LiCl、 CH₃COOK、MgCl₂、K₂CO₃、NaBr、NaCl、KCl 和 K₂SO₄加入细口瓶中,放在磁力搅拌器上充分搅拌至 饱和。将饱和盐溶液分别在细口瓶中进行封装,选择 在温度为 20 ℃、相对湿度为 50%的恒温恒湿箱中静 置 10 d,以获得相对湿度分别为 11%、23%、33%、43%、59%、75%、85%和 98%的密封气体氛围,将 传感器固定在细口瓶的顶空,与数字型万用表 (8845A型)连接来记录传感器在不同湿度环境下的 电阻变化。

1.2.3 湿敏性能测试

1.2.3.1 灵敏度的线性拟合曲线

灵敏度是指在感湿区间内,特征响应量的变化程度,可反映传感器测量结果的准确性。文中的灵敏度 为不同相对湿度下的电阻值与相对湿度 11%下的电 阻值作差后与相对湿度 11%下的电阻值之比。湿度传 感器的线性拟合曲线可以表明电阻值和湿度能否保持 正常值比例关系,也是评价传感器性能的重要参数。

测量记录传感器样品在不同湿度条件下稳定后的电阻值,通过式(1)计算得到灵敏度数值(S)。

$$S = \frac{R_{\rm RH} - R_0}{R_0} \times 100\%$$
(1)

式中: *R*_{RH} 为监测湿度状态下的电阻值; *R*₀ 为相 对湿度为 11%时的电阻值。

1.2.3.2 响应恢复时间

响应恢复时间指湿度传感器对湿度变化的响应 速度,是评价湿度传感器性能的重要特征。文中响应 时间定义为从初始相对湿度变化到测试相对湿度时, 传感器输出的电阻值达到相对变化量的 90%所用的 时间;恢复时间定义为从测试相对湿度再变化到初始 相对湿度时,传感器输出的电阻值达到相对变化量的 90%所用的时间。

1.2.3.3 吸湿滞后性

吸湿滞后性的大小直接关系到湿度传感器的精度。将传感器依次放入低湿度到高湿度(11%、23%、 33%、43%、59%、75%、85%、98%)再降至低湿度 (85%、75%、59%、43%、33%、23%、11%)的湿 度氛围中,得到每一湿度下稳定的电阻值,绘制吸湿 滞后性曲线,取相同电阻下吸湿曲线和脱湿曲线之间 的横坐标最大不重合度为湿滞,单位为%。吸湿滞后 性越小表明传感器性能越好。

1.2.3.4 重复性

湿度传感器的重复性指在检测同一湿度时每次 测量的响应差别,是评判传感器性能的重要指标之 一。文中采集了传感器样品反复暴露于低湿(33%) 与高湿(85%)之间连续交替变换3次的电阻值数据。 1.2.3.5 感湿区间内的动态响应恢复曲线

湿度传感器的感湿区间指在不影响精度和稳定性的条件下,可以监测的湿度范围。实验记录了传感器样品在相对湿度为 11%~98%内变化时输出的电阻值,绘制时间-电阻曲线。

2 结果与分析

2.1 灵敏度的线性拟合曲线

c-MWCNTs(0.5~2 μm)质量分数为 20%、 c-MWCNTs(0.5~2μm)质量分数为 67%和 c-MWCNTs(10~30 μm)质量分数为 67%的传感器 样品灵敏度与相对湿度的线性拟合曲线见图 2。结果 表明 c-MWCNTs 的长度对传感器样品的湿敏性能有 一定影响,用长度为 10~30 μm 的 c-MWCNTs 制得 的样品灵敏度最低,线性相关系数 *R*² 仅为 0.49,这 可能是因为 c-MWCNTs 的越长越不利于在 GO 中分 散,最终沉积在 GO 表面,GO 难以接触水分子,使 得传感器样品的亲水性降低。故后续实验均使用长度 为 0.5~2 μm 的 c-MWCNTs 进行。







c-MWCNTs (0.5~2 μm)质量分数为 67%时的湿 度传感器在相对湿度为 11%~98%内的线性相关系数 *R*²=0.91,相比质量分数为 20%的传感器样品(线性 相关系数 *R*²=0.791)具有更好的线性响应关系。根据 得到的 2 个线性拟合方程的斜率值,可以推断出 c-MWCNTs(0.5~2 μm)质量分数为 67%时湿度传感 器的灵敏度是 c-MWCNTs(0.5~2 μm)质量分数为 20%时湿度传感器的 1.07倍。复合材料中 c-MWCNTs 质量分数的增大导致了传感器样品的线性响应和灵 敏度更高。

2.2 响应恢复时间

c-MWCNTs 质量分数为 20%时传感器样品从室 内湿度(46%)降低为相对湿度 33%和升高为相对湿 度 85%的响应恢复时间见图 3。从图 3 可以看出,传 感器样品在室内湿度(46%)与低湿(33%)变换下 的响应时间为 35 s,恢复时间为 20 s,在高湿(85%) 条件下响应时间变长为 75 s,恢复时间变长为 35 s, 响应时间大于恢复时间。



图 3 c-MWCNTs 质量分数为 20%的湿度传感器的 响应恢复曲线 Fig.3 Response and recovery time curves of humidity sensor with 20% mass fraction of c-MWCNTs

c-MWCNTs 质量分数为 67%时传感器样品从室 内湿度(46%)降低为相对湿度 33%和升高为相对湿 度 85%的响应恢复时间见图 4。从图 4 中可以看出, 当 c-MWCNTs 质量分数增加为 67%时,传感器样品 的响应恢复性能有所提升,在室内湿度(46%)与低湿(33%)变换下的响应时间为7s,恢复时间为3.9s,显示出了较快的恢复速度,室内湿度(46%)与高湿(85%)变换下的响应时间为20s,恢复时间为15s,分别比 c-MWCNTs质量分数为67%时减少了55s和20s。



图 4 c-MWCNTs 质量分数为 67%的湿度传感器的 响应恢复曲线 Fig.4 Response and recovery time curves of humidity sensor with 67% mass fraction of c-MWCNTs

c-MWCNTs 质量分数为 20%和 67%的传感器样 品均对低湿表现出更短的响应恢复时间,对高湿的响 应恢复时间相对较长,表明传感器的低湿检测能力更 强。从图 3—4 可以发现,质量分数为 67%的 c-MWCNTs/GO 传感器样品的响应恢复时间更短,这 可能是由于外界湿度发生变化时,质量分数高的 c-MWCNTs 可以帮助 GO 湿敏材料更快地吸脱附水 分子,使得 c-MWCNTs/GO 电导率迅速发生变化。

2.3 吸湿滞后性

c-MWCNTs 质量分数为 20%和 67%的传感器样 品的湿滞特性见图 5, 虚线代表了传感器样品的相对 湿度从 11%到 98%吸附水分子的过程,实线代表传感

器样品的相对湿度从 98%到 11%解吸附水分子的过程。结果表明,该湿度传感器的电阻值随着湿度的增大而减小,呈现负相关关系,这可能是因为水分子吸附量增加后,传感器样品表面形成了多层物理吸附层,表面的质子传导导致电阻降低。传感器的吸附一解吸过程存在滞后现象,并不是完全重合的。 c-MWCNTs 质量分数为 20%传感器样品在相对湿度为 60%下,表现出最大滞后值为 20%, c-MWCNTs 质量分数为 67%的传感器样品在相对湿度为 30%下,表现出最大滞后值为 17%,对比而言,后者传感器样 品表现出更小的吸湿滞后性,在吸脱附过程中传感器 内残留的水分子更少。



图 5 c-MWCNTs/GO 湿度传感器的吸湿滞后性曲线 Fig.5 Humidity hysteresis curves of the c-MWCNTs/GO humidity sensor

2.4 重复性

为 c-MWCNTs 质量分数为 20%和 67%的传感器 样品在低湿(33%)与高湿(85%)之间不间断变换 3 次得到的重复性测试结果见图 6。从图 6 中可以看 出,2 种传感器样品的电阻均随着相对湿度的增加而 减小,在3 个周期内电阻值略有变化,变化幅度始终 保持在初始值的 10%以内,呈现较好的稳定性和可重 复性,表明 c-MWCNTs/GO 适合用作电阻型湿度传 感器湿敏材料,可被重复使用。





2.5 湿度区间内的动态响应恢复曲线

c-MWCNTs 质量分数为 67%的传感器样品在不同湿度梯度范围内的动态响应恢复曲线见图 7,可以 看出在相对湿度为 11%~98%内有不同的、较为明显 的电信号变化。传感器电阻随着湿度的增加而减小, 呈现出规律性变化,在相对湿度为 11%~98%内表现 出良好的响应特性。综合前文对比得出 c-MWCNTs 质量分数为 67%时传感器样品的湿敏特性更优。

2.6 机理分析

c-MWCNTs 质量分数为 67%的湿度传感器具有 优异的湿度敏感性能,主要的传导机制来自于吸附的 水分子和亲水性活性位点。GO 中羰基、羧基、羟基 和环氧官能团以及 c-MWCNTs 中的羧基的共存确 保了它具有优异的亲水性能来吸附水分子^[20]。 c-MWCNTs 掺入 GO 后调节了亲疏水单体比例,构 建了亲-疏水双向调控水分子的结构,提高了 c-MWCNTs/GO 脱吸附水分子的能力^[21]。当水分子 扩散到传感器敏感层表面时,一部分水分子以化学吸 附的形式吸附在 c-MWCNTs/GO 中, c-MWCNTs 掺 入 GO 后会带来更多的空位和缺陷等活性位点,可 以加速水分子分解为导电离子,有助于进一步增强 湿度传感性能。随着水分子的不断吸附,一部分水 分子以物理吸附的形式吸附在 c-MWCNTs/GO 表 面,水分子通过羟基上的单个氢键被物理吸附,随 着湿度的增大,吸附在表面的水分子增加,形成多 层物理吸附层^[22]。



图 7 c-MWCNTs 的质量分数为 67%时 c-MWCNTs/GO 传感器的动态响应恢复曲线 Fig.7 Dynamic response recovery curves of the c-MWCNTs/GO sensor with 67% mass fraction of c-MWCNTs

3 结语

文中制备了一种基于 c-MWCNTs/GO 的电阻型 柔性湿度传感器,探讨了不同长度 c-MWCNTs 与不 同质量分数 c-MWCNTs 对传感性能的影响,结果表 明长度为0.5~2 μm的 c-MWCNTs 比长度为10~30 μm 的灵敏度、线性度更好。相较于湿敏溶液中质量分数 为 20%的 c-MWCNTs,增加 c-MWCNTs 的质量分数 可以有效地提升传感器的湿敏性能,当 c-MWCNTs 质量分数为 67%时传感器表现出较好的湿敏特性,在 相对湿度为 11%~98%的监测范围内具有较好的灵敏 度、线性度和重复性,较小的吸湿滞后性,响应和恢 复时间分别为 7 s 和 3.9 s。下一步将继续优化实验, 制备灵敏度更高、响应时间更短的湿度传感器,该传 感器预期在食品包装顶空湿度检测方面有广阔的应 用前景。

参考文献:

- 郭鹏飞,何昊葳,付亚波,等. 气敏类智能包装标签 技术的研究进展[J]. 包装工程,2018,39(11):13-18.
 GUO Peng-fei, HE Hao-wei, FU Ya-bo, et al. Research Progress of Gas Sensitive Smart Packaging Labels[J].
 Packaging Engineering, 2018, 39(11):13-18.
- [2] 吴伟. 全印制柔性应变传感器的原理与智能包装应用
 [J]. 包装工程, 2020, 41(11): 156-165.
 WU Wei. Mechanisms and Application of Fully-Printed Flexible Strain Sensors for Smart Packaging[J]. Packaging Engineering, 2020, 41(11): 156-165.
- [3] CHI Hong, ZE L J, ZHOU Xue-min, et al. GO Film on Flexible Substrate: An Approach to Wearable Colorimetric Humidity Sensor[J]. Dyes and Pigments, 2020, 185: 108916.
- [4] KANO S, MEKARU H. Nonporous Inorganic Nanoparticle-Based Humidity Sensor: Evaluation of Humidity Hysteresis and Response Time[J]. Sensors, 2020, 20(14): 3858.
- [5] LU Ze, GONG Yue-qiu, LI Xu-jun, et al. MoS₂-Modified ZnO Quantum Dots Nanocomposite: Synthesis and Ultrafast Humidity Response[J]. Applied Surface Science, 2017, 399: 330-336.
- [6] PARK C S, KIM D Y, KIM D H, et al. Humidity-Independent Conducting Polyaniline Films Synthesized Using Advanced Atmospheric Pressure Plasma Polymerization with In-Situ Iodine Doping[J]. Applied Physics Letters, 2017, 110(3): 033502.
- ZHOU Jian, XU Xue-zhu, XIN Yang-yang, et al. Coaxial Thermoplastic Elastomer-Wrapped Carbon Nanotube Fibers for Deformable and Wearable Strain Sensors[J]. Advanced Functional Materials, 2018, 28(16): 1705591.
- [8] KUMAR S, PAVELYEV V, MISHRA P, et al. A Review on Chemiresistive Gas Sensors Based on Carbon Nanotubes: Device and Technology Transformation[J]. Sensors & Actuators: A Physical, 2018, 283: 174-186.
- [9] 刘玲,许婷婷,赵薪程,等. 羧基化多壁碳纳米管与 镉复合干扰蚕豆幼苗生理特性的研究[J]. 生态毒理学 报,2020,15(6):252-261.

LIU Ling, XU Ting-ting, ZHAO Xin-cheng, et al. Study on the Disturbation of Physiological Characteristics in Vicia Faba L.Seedlings Exposed to Combination of Carboxylated Multi-Walled Carbon Nanotubes and Cadmium[J]. Asian Journal of Ecotoxicology, 2020, 15(6): 252-261.

[10] 沈小宁,杨秀玲,袁世财,等. 羧基化多壁碳纳米管/PVC 复合材料的制备及性能研究[J]. 聚氯乙烯, 2020, 48(12):

6-11.

SHEN Xiao-ning, YANG Xiu-ling, YUAN Shi-cai, et al. Preparation of Carboxylated MWNTS/PVC Composite and Study on Its Properties[J]. Polyvinyl Chloride, 2020, 48(12): 6-11.

- [11] TAI Hui-ling, DUAN Zai-hua, WANG Yang, et al. Paper-Based Sensors for Gas, Humidity, and Strain Detections: A Review[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2020, 12(28): 31037-31053.
- [12] LI Bo-lun, TIAN Qi, SU Hong-xin, et al. High Sensitivity Portable Capacitive Humidity Sensor Based on In₂ O₃ Nanocubes-Decorated GO Nanosheets and Its Wearable Application in Respiration Detection[J]. Sensors and Actuators: B Chemical, 2019, 299(15): 126973.
- [13] LE Xian-hao, LIU Yihan, PENG Li, et al. Surface Acoustic Wave Humidity Sensors Based on Uniform and Thickness Controllable Graphene Oxide Thin Films Formed by Surface Tension[J]. Microsystems & Nanoengineering, 2019, 5(1): 2-10.
- [14] BAI Yuan, ZHANG Chao-zhi, CHEN Bin, et al. Enhanced Humidity Sensing of Functionalized Reduced Graphene Oxide with 4-Chloro-3-Sulfophenylazo Groups[J]. Sensors & Actuators: B Chemical, 2019, 287: 258-266.
- [15] ALRAMMOUZ R, PODLECKI J, VENA A, et al. Highly Porous and Flexible Capacitive Humidity Sensor Based on Self-Assembled Graphene Oxide Sheets on a Paper Substrate[J]. Sensors and Actuators: B Chemical, 2019, 298: 126892.
- [16] LEE S W, CHOI B I, KIM J C, et al. Reduction and Compensation of Humidity Measurement Errors at Cold Temperatures Using Dual QCM Humidity Sensors Based on Graphene Oxides[J]. Sensors & Actuators: B Chemical, 2018, 284: 386-394.
- [17] 耿宏章,王洁,罗志佳,等.氧化石墨烯分散单壁碳 纳米管及薄膜的导电性能[J].天津工业大学学报, 2017,36(6):17-21.
 GENG Hong-zhang, WANG Jie, LUO Zhi-jia, et al. Graphene Oxides-Assisted Dispersion of Single-Wall Carbon Nanotubes and Conductivity of Films[J]. Journal of Tianjin Polytechnic University, 2017, 36(6): 17-21.
- [18] LI Xiao-yu, CHEN Xiang-dong, YAO Yao, et al. Multi-Walled Carbon Nanotubes/Graphene Oxide Composites for Humidity Sensing[J]. IEEE Sensors Journal, 2013, 13(12): 4749-4756.
- [19] SUN Hao, YOU Xiao, DENG Jue, et al. Novel

Graphene/Carbon Nanotube Composite Fibers for Efficient Wire-Shaped Miniature Energy Devices[J]. Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla), 2014, 26(18): 2868-2873.

- [20] ZHANG Dong-zhi, WANG Meng-yu, YANG Zhi-min. Facile Fabrication of Graphene Oxide/Nafion/Indium Oxide for Humidity Sensing with Highly Sensitive Capacitance Response[J]. Sensors & Actuators: B Chemical, 2019, 292: 187-195.
- [21] 彭苏娟,陈海川,梅勇,等. 单层二硫化钨-羧基化多 壁碳纳米管修饰玻碳电极测定水中对硝基苯胺[J]. 理

化检验(化学分册), 2021, 57(4): 303-308.

PENG Su-juan, CHEN Hai-chuan, MEI Yong, et al. Determination of P-Nitroaniline in Water by Single-Layer Tungsten Disulfide-Carboxylated Multi-Walled Carbon Nanotubes Modified Glassy Carbon Electrode[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2021, 57(4): 303-308.

[22] YU Shu-guo, CHEN Chu, ZHANG Hong-yan, et al. Design of High Sensitivity Graphite Carbon Nitride/Zinc Oxide Humidity Sensor for Breath Detection[J]. Sensors and Actuators: B Chemical, 2021, 332: 129536.

责任编辑:曾钰婵