

文章编号 1004-924X(2025)24-3889-12

复合金属纤维基高响应柔性湿度传感器制备

陈华坛¹, 余中一¹, 杜贤若², 姜佳昕¹, 王翔¹, 李文望^{1*}, 郑高峰^{3*}

(1. 厦门理工学院 机械与汽车工程学院, 福建 厦门 361024;

2. 厦门大学 物理科学与技术学院, 福建 厦门 361005;

3. 厦门大学 萨本栋微米纳米科学技术研究院, 福建 厦门 361005)

摘要:针对传统柔性湿度传感器普遍存在的响应速度受限、灵敏性与稳定性难以兼顾的难题,本文提出基于金属氨络合配位复合金属纤维基高响应柔性湿度传感器电纺直写方法,完成Cu/Ag复合金属敏感结构的创新制造,双金属优势互补既规避材料固有缺陷,也强化了高响应性能。烧结后的Cu/Ag复合金属纤维电阻率仅为4 kΩ/cm;Cu/Ag复合金属湿度传感器快速响应与精准检测能力优异,线性度高达 $R^2=0.99$,且吸附响应时间仅1.1 s、脱附响应时间仅2.4 s,迟滞量最低为2.1%;传感器稳定性强,在100℃高温环境持续工作120 min后电阻漂移仅<4.5%,而在相对湿度为85%的高湿环境下持续工作120 min后漂移仅<3%。本研究兼具工艺可控性与低成本优势,不仅满足高性能柔性湿度传感对高响应性的核心需求,更为环境监测、可穿戴健康设备领域的湿敏器件开发提供关键技术支撑。

关键词:金属氨络合配位原理;电液耦合喷印技术;复合金属纤维;湿度传感器

中图分类号:TP394.1;TH691.9 文献标识码:A

doi:10.37188/OPE.20253324.3889 CSTR:32169.14.OPE.20253324.3889

Fabrication of composite metal fiber-based high-response flexible humidity sensors

CHEN Huatan¹, YU Zhongyi¹, DU Xianruo², JIANG Jiabin¹, WANG Xiang¹,

LI Wenwang^{1*}, ZHENG Gaofeng^{3*}

(1. School of Mechanical and Automotive Engineering, Xiamen University of Technology,
Xiamen 361024, China;

2. College of Physical Science and Technology, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

3. Pen-Tung Sah Institute of Micro-Nano Science and Technology, Xiamen University,
Xiamen 361005, China)

* Corresponding author, E-mail: xmlww@xmut.edu.cn; zheng_gf@xmu.edu.cn

Abstract: Aimed at the common challenges of traditional flexible humidity sensors, such as limited response speed and the difficulty in balancing sensitivity with stability, this paper proposed an electrohydrodynamic direct-writing method for fabricating highly responsive flexible humidity sensors based on metal-

收稿日期:2025-09-04;修订日期:2025-10-06.

基金项目:国家自然科学基金专项基金(No. 52405424, No. 52275575, No. 52405632);福建省科技计划引导性项目(No. 2025H0039);福建省泉州市“揭榜挂帅”科技重大专项项目(No. 2025QZGZ07);厦门理工学院高层次人才项目(No. YKJ24015R)

ammonia complex coordinated composite metal fibers. This approach enabled the innovative fabrication of Cu/Ag composite metal sensitive structures. The complementary advantages of the bimetallic system not only circumvented the inherent limitations of individual materials but also enhanced high-response performance. The resistivity of the sintered Cu/Ag composite metal fiber is as low as 4 k Ω /cm. The Cu/Ag composite humidity sensor demonstrates excellent rapid response and accurate detection capabilities, with a linearity of $R^2=0.99$. It achieves an adsorption response time of only 1.1 s and a desorption response time of 2.4 s, with a minimal hysteresis of 2.1%. The sensor exhibits strong stability, showing a resistance drift of $<4.5\%$ after continuous operation for 120 minutes in a high-temperature environment of 100 $^{\circ}\text{C}$, and a drift of $<3\%$ after 120 minutes of operation in a high-humidity environment with 85% relative humidity. This study combines process controllability with low-cost advantages, not only meeting the core requirement of high responsiveness for high-performance flexible humidity sensing but also providing key technological support for the development of humidity-sensitive devices in environmental monitoring and wearable health equipment. .

Key words: principle of metal ammine complexation; electrohydrodynamic printing technology; composite metallic nanofibers; humidity sensor

1 引 言

随着物联网与智能制造技术的迅速发展,对环境参数进行高精度、高可靠性实时监测的需求日益迫切。湿度作为关键的环境参数之一,其传感性能直接影响食品加工、药品生产、电子制造以及生物医学等诸多工业领域的质量控制与系统稳定性^[1-3]。柔性薄膜湿度传感器因其体积小、易于集成、形态灵活等优势,逐渐成为环境监测领域的核心器件之一^[4-6]。该类传感器主要依托功能化薄膜湿敏材料,将环境湿度变化转换为可测电信号,进而实现定量检测^[7-9]。在众多性能参数中,响应速度是衡量湿度传感器动态特性、决定其能否适用于快速变化环境(如呼吸气流、高速流程在线监控)的关键指标^[10-12]。然而,传统柔性薄膜湿度传感器常面临灵敏性与稳定性难以兼顾的问题,因为传统柔性薄膜湿度传感器(如石墨烯、碳纳米纤维基等)的导电通路依赖碳材料颗粒的物理接触,在弯曲、拉伸等机械应力下易发生微观结构断裂或团聚,导致电阻突变、灵敏度衰减,从而限制其持续精确快速检测能力^[13-15]。

近年来,基于金属纳米材料的敏感介质研究为进一步提升传感器动态性能带来了新希望^[16-18]。金属基纳米复合材料凭借其优异的导电性、高比表面积及表面化学特性的可调控性,广

泛应用于各类功能性传感器^[19-22]。台湾大学廖英志教授^[16]开发了一种基于喷墨打印技术制备的高灵敏度薄膜湿度传感器,其敏感层由聚乙二醇(PEG)修饰的金纳米颗粒(Gold Nanoparticles, GNP)构成,结合金纳米颗粒所具有的良好导电性,制备出一种高响应微电子(Micro-Electro-Mechanical Systems, MEMS)薄膜湿度传感器,实现对相对湿度为 1.8%~95% 的宽范围检测。甘肃省特种设备检验检测所赵纪鹏等人^[17]采用激光直写技术在柔性 PI 基底上还原纳米 CuO 墨水,将 Cu 掺杂到 Cu₂O 晶格中形成 N 型半导体,将 CuO 作为 P 型半导体,二者接触时因功函数差异形成空间电荷区和内建电场,从而制备出湿度感测特性优异的湿度传感器。Shahid Hussain 研究团队^[18]采用原位聚合法将导电聚吡咯银(PPy-Ag)纳米复合材料直接沉积在目标基底上,并将其作为湿度传感器的敏感层。通过调整前体混合物中 AgNO₃ 的比例,可实现对 PPy-Ag 复合薄膜聚合度及银纳米颗粒负载量的调控。然而银(Ag)作为一种惰性金属,化学性质稳定,因此在传感器的制备与使用过程中,不易与聚吡咯敏感层或环境物质发生反应。尽管如此,单金属基敏感材料仍存在低成本与高性能难以兼顾的缺点,限制了其大规模商业化应用,阻碍了其在高性能传感领域的进一步发展。

为突破上述单金属材料的性能瓶颈,本研究

提出一种创新策略:基于课题组前期研究的金属氨络合配位原理^[23],创新性地开发了Cu/Ag复合金属敏感材料,既克服了Ag基材料成本高昂、离子迁移稳定性不足的缺点,也解决了Cu基材料易氧化、信号基线易产生漂移的问题。Cu/Ag复合金属柔性湿度传感器协同融合Ag的稳定高导电性和Cu的经济性与柔韧性,并通过原子级合金化有效抑制Cu的氧化,从根本上提升器件的快速响应能力与环境稳定性。实验表明,所制备的传感器在相对湿度为11%~80%范围内迟滞量低至2.1%,同时具有快速响应的性能,其吸附/脱附响应时间分别低至1.1 s/2.4 s,且在100℃高温下电阻漂移<4.5%,在相对湿度为85%高湿环境中漂移<3%,该传感器展现出卓越快速响应特性与恶劣环境下的工作稳定性,为实现柔性湿度传感器优异的动态性、可靠性、经济性提供了新方案。

2 实验部分

2.1 实验原料

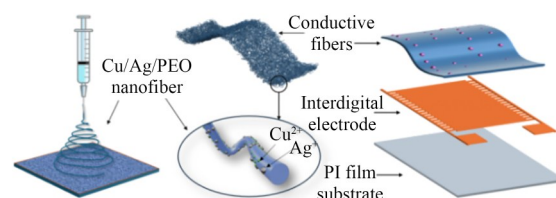
样品的制备涉及了铜/银(Cu/Ag)复合导电纤维的聚合物溶液的精确配比。首先,通过将0.18 g 醋酸铜($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$,纯度99%,西陇科学有限公司)、0.07 g 醋酸银($(\text{CH}_3\text{COOAg}$,纯度99.09%,上海浩鸿科学有限公司))溶解于2.22 g 乙醇和1.40 g 去离子水的混合溶剂中,随后加入0.7 g 聚环氧乙烷(PEO,分子量300 000,中国医药集团化学试剂有限公司),形成铜/银胺混合物,并加入0.43 g 异丙醇胺作为络合剂。将所得混合物密封,并在25℃的温度下搅拌48小时,制备出均匀的聚合物溶液。其中铜离子与银离子分别与异丙醇胺及PEO氧原子形成配位键,得到稳定的铜-银-氨(CSA)复合溶液,确保无颗粒析出。

2.2 纤维的制备与作用机理

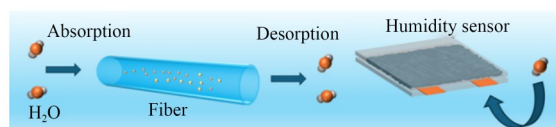
纤维的制备工艺如图1(a)所示,采用配好的聚合物溶液作为功能性油墨,通过电液耦合喷印技术进行可控喷印沉积。实验在25℃的室温环境下进行,以确保工艺的可重复性。采用高精度微流控注射泵(Pump11PicoPlusElite, HarvardApparatus,美国)进行溶液输送。实验中使用1 mL 聚合物溶液,通过外径0.23 mm、内径

0.08 mm 的精密不锈钢针头进行挤出。针头与高压电源(DW-SA403-1ACE5,天津东文高压电源有限公司)的阳极相连,在优化的工艺参数下(电压为11 kV,针头与基底距离为10 cm,供液速度为150 $\mu\text{L/h}$)溶液在针尖处受到多重力的协同作用(包括电场力、重力、粘弹性应力和表面张力),形成稳定的泰勒锥结构。随着电压的精确调控,聚合物溶液被拉伸形成连续射流,并随后沿螺旋轨迹进行扩散。经电场加速和溶剂挥发后,最终在接收基底上沉积形成均匀的导电纤维。通过控制沉积路径和层数,可实现纤维网络的精确堆叠,构建出具有致密微观结构和优异导电性能的复合薄膜。

导电纤维作为湿敏电阻的组成部分,通过水分子的吸附影响材料的电学性质。如图1(b)所示,吸附水分子后,水分子解离成氢离子和氢氧根离子,增加材料内部的离子浓度,从而改变导电性。解吸是吸附的逆过程,导电纤维释放吸附的水分子,恢复其原始电学性质,确保传感器的准确性和可重复性。



(a) Cu/Ag薄膜湿度传感器制备
(a) Cu/Ag thin-film humidity sensor fabrication



(b) 导电纤维的吸附/解吸示意图
(b) Schematic of adsorption/desorption in conductive fibers

图1 湿度传感器的制备和机理

Fig. 1 Preparation and mechanism of the humidity sensor

2.3 湿度传感器的制备

将制备的Cu/Ag复合导电纤维进行不同条件的烧结处理,烧结过程可以有效促进金属纳米颗粒的融合与导电网络的形成。烧结完成后,将其覆在Au叉指电极上(尺寸为长20 mm、宽10 mm,有40个指状电极,每个指状电极的线宽

和间距均为 $100\ \mu\text{m}$)。之后采用聚酰亚胺(PI)薄膜作为柔性封装材料,通过热压工艺实现传感器的整体封装,同时选用高导电性铜线作为引线,采用导电银浆实现纤维敏感层与引线之间的可靠连接。这种封装方案不仅保证了传感器的结构完整性和使用可靠性,还充分发挥了PI材料优异的机械柔韧性和环境稳定性,为传感器在实际应用中的长期稳定性提供了保障。

3 结果与讨论

3.1 材料的制备和结构表征

Cu/Ag 复合金属纤维的微观形貌对其性能具有重要影响^[24-26],我们通过电液耦合喷印技术进行精确沉积控制,来决定 Cu/Ag 复合金属纤维的直径和表面粗糙度,从而制备出导电性能和稳定性最优越的纤维,实现具备持续快速精确检测能力的湿度传感器。

纤维成型制备主要基于金属-氨络合配位机制,异丙醇胺凭借其适中的碳链长度和较小的空间位阻,有效增强了银、铜金属离子的溶解度。如图 2(a)所示,每个银离子可与 PEO 链中的两个异丙醇胺分子及四个氧原子发生配位;而每个铜离子则与四个异丙醇胺分子及两个氧原子形成配位结构。此外,通过烧结处理可有效降低导电薄膜的电阻^[26-28]。图 2(b)和图 2(c)分别展示了未烧结的 Cu/Ag 纤维和 $100\ ^\circ\text{C}$ 温度烧结的 Cu/

Ag 纤维。烧结后的纤维表面呈现出明显的多孔结构特征。这种烧结工艺能够在保持部分孔隙结构的同时,形成具有粗糙表面的多孔导电网络。这种独特的微观结构不仅显著增加了材料的比表面积,还促进了水分子的吸附与扩散过程,从而有效提升了传感器的湿度响应速度与灵敏度^[29-31]。

通过前期研究可知,烧结温度的选择对导电纤维的形貌演变和性能优化具有重要影响,为了评估不同烧结温度和时间对 Cu/Ag 复合金属纤维微观结构的影响,通过傅里叶变换红外光谱(Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR)技术,对未烧结以及分别在 $50\ ^\circ\text{C}$ 和 $100\ ^\circ\text{C}$ 下烧结的 Cu/Ag 样品的化学官能团进行分析,结果如图 3(a)所示: C-O-C 基团的特征峰在未烧结、 $50\ ^\circ\text{C}$ 烧结和 $100\ ^\circ\text{C}$ 烧结的 Cu/Ag 样品中,随着烧结温度的升高,略微向低波数方向移动。这种光谱下移与烧结温度正相关,表明金属离子与 PEO 基团和异丙醇胺分子形成了配位键,且烧结温度升高导致配位减少。说明烧结过程中配位作用随温度升高减弱,为低温烧结工艺提供了理论依据,即 $50\ ^\circ\text{C}$ 条件下可保留足够的配位作用以维持纤维结构稳定性。

为了观测金属元素在纤维中的状态,实验通过 X 射线衍射(X-Ray Diffraction, XRD)光谱分析未烧结 Cu/Ag 样品以及在 $50\ ^\circ\text{C}$ 下烧结的 Cu/Ag 样品的相结构,如图 3(b)所示未烧结的 Cu/Ag 样品在 $2\ \theta = 18.9^\circ$ 和 22.9° 处有 PEO 的 (112) 和 (120) 晶面特征峰,当经过 $50\ ^\circ\text{C}$ 烧结后这些特征峰消失,表明 PEO 从结晶态转变为非晶态。该结果揭示了 $50\ ^\circ\text{C}$ 烧结条件下可促使 PEO 分子链分解,促进 Cu, Ag 络合物还原为纳米颗粒。

为了观测金属胺络合机理对金属离子氧化的抑制作用,通过 X 射线光电子能谱分析(XPS)对未烧结的 Cu/Ag 样品进行检测,如图 3(c)所示, Cu/Ag 复合纤维中 Cu $2p_{3/2}$ 位于较低结合能区域(约 $932\sim 935\ \text{eV}$ 附近),是强度更高的峰位匹配低价态标准峰, Cu $2p_{1/2}$: 位于较高结合能区域(约 $952\sim 955\ \text{eV}$ 附近),强度相对较低。结合峰的结合能范围,可进一步样品中 Cu 以 Cu (II) 化合物(铜胺高分子)形式存在,其结

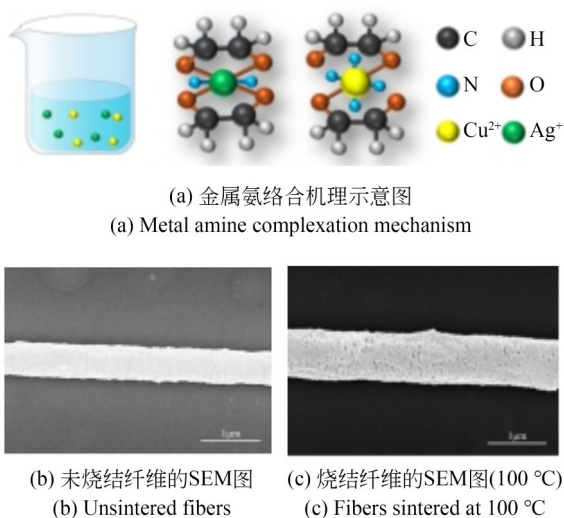
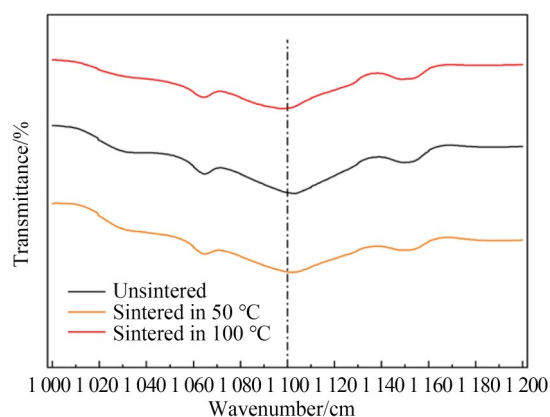
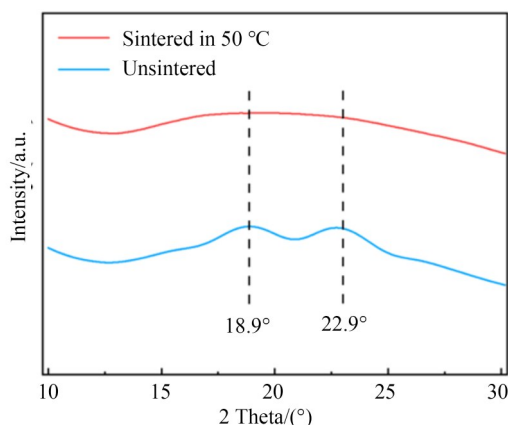


图 2 纤维的合成机理与形貌图

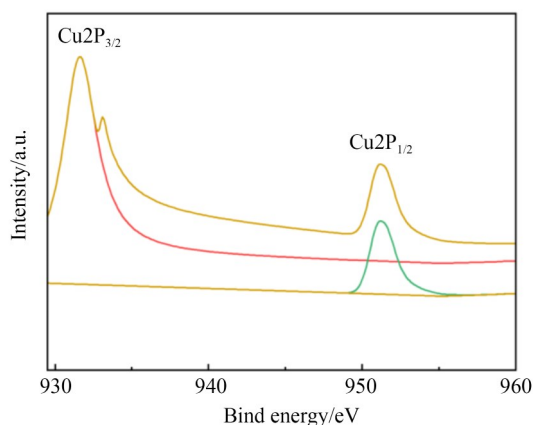
Fig. 2 Synthesis mechanism and morphology of fibers



(a) 未烧结与 50 °C、100 °C 烧结 Cu/Ag 样品的 FTIR 光谱
(a) FTIR spectra of unsintered and Cu/Ag samples sintered at 50 °C and 100 °C



(b) Cu/Ag 复合金属纤维在 50 °C 烧结前后的 XRD 谱图
(b) XRD spectra of Cu/Ag conductive fibers that are unsintered and sintered at 50 °C



(c) Cu/Ag 复合金属纤维的 XPS 测试图
(c) XPS spectrum of Cu/Ag composite metal fiber

图 3 纤维的组分表征

Fig. 3 Component characterization of fibers

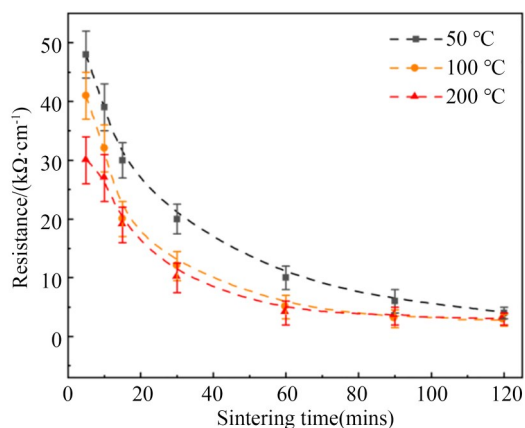
构可抑制铜离子与氧离子的结合,从而稳定了 Cu 的化学态。

3.2 Cu/Ag 纤维的电学性能

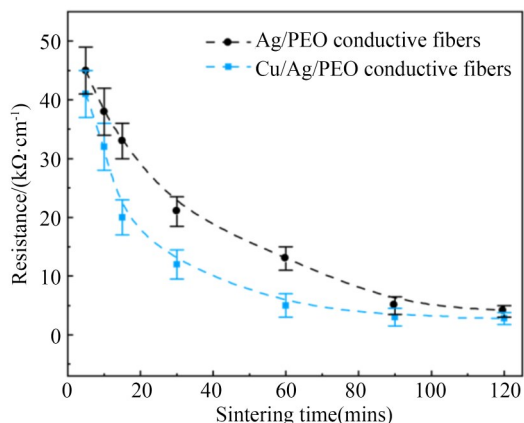
在湿度传感器里,导电性能对信号传输的效率与精度有着直接影响,Cu/Ag 高导电性为其快速响应给予了关键保障,而经过烧结处理后,Cu/Ag 复合金属纤维的导电性能得到进一步优化。我们系统考察 Cu/Ag 复合金属纤维在 50 °C、100 °C 以及 200 °C 烧结条件下的导电行为。实验结果如图 4(a) 显示,随着烧结温度的升高,纤维的电阻率呈现先显著下降后趋于稳定的变化趋势。Cu/Ag 复合金属纤维在 50 °C 烧结 120 min 条件下,纤维的电阻率为 4 kΩ/cm;在温度 100 °C 烧结 120 min 条件下,电阻率进一步降至 2.8 kΩ/cm,此时纤维内部形成了更为致密的金属网络结构,导电通路显著增强。然而,当烧结温度提升至 200 °C 时,电阻率无明显下降幅度,表明在该温度区间内,材料的导电性能已接近饱和状态。

进一步分析表明,烧结过程中,PEO 基体的适度交联与双金属颗粒的重排共同作用优化了导电性能。PEO 链段开始初步交联,形成稳定的支撑框架,同时 Cu 和 Ag 纳米颗粒在烧结过程中发生局部熔合,减少了颗粒间的接触电阻;在 100 °C 下,PEO 交联程度进一步提高,金属颗粒迁移效应增强,导电网络结构更趋完善,从而显著提升导电性能。而 200 °C 条件下,虽然金属颗粒进一步熔合,但过高的温度可能导致 PEO 基体发生热变形,破坏导电网络的完整性,反而对导电性能的提升产生抑制作用。当烧结时间趋近 120 min 时,三组纤维的电阻值趋于相等,基本不再变化。而在 120 min 条件下,50 °C 烧结的 Cu/Ag 纤维电阻率已降至 4 kΩ/cm,且进一步升高温度至 100 °C 或 200 °C 并未显著改善导电性能,反而可能因 PEO 基体热变形导致结构破坏。因此,选择 50 °C 烧结 120 min 作为最优工艺条件,兼顾性能与成本。

如图 4(b) 所示在 50 °C 烧结 120 min 条件下,Cu/Ag 复合金属纤维的电阻率始终低于 Ag 单金属纤维。烧结过程的前 30 min 内,Cu/Ag 纤维的电阻比 Ag 单金属纤维下降得更显著。60 min 后 Cu/Ag 纤维电阻率稳定在 5 kΩ/cm,而 Ag 单金



(a) 不同温度烧结的Cu/Ag纤维的电阻率-时间曲线
(a) Resistivity-time curves of Cu/Ag fibers sintered at different temperatures



(b) 不同导电纤维的电阻率-时间曲线(50 °C烧结)
(b) Resistivity-time curves of various conductive fibers sintered at 50 °C

图4 纤维在不同烧结条件下的电阻率

Fig. 4 Resistance of the fibers under different sintering conditions

属纤维在相同时间内电阻率降至 $13 \text{ k}\Omega/\text{cm}$, 两者差异达 $8 \text{ k}\Omega/\text{cm}$, 且 Cu/Ag 纤维表现出更优的电阻稳定性。这种电阻差异主要源于 Cu/Ag 合金的协同烧结效应。在热处理过程中, 金属离子通过表面扩散与晶界迁移促进颗粒生长, 形成更连续的导电通路。Cu 的引入有助于促进 Ag 颗粒的均匀分散, 抑制了单一 Ag 体系在烧结中易发生的过度团聚现象, 从而优化导电网络结构与性能稳定性。

3.3 Cu/Ag 组分的协同效应

为了深入探究 Cu/Ag 复合金属纤维组分的协同效应对传感器响应速度的影响, 对比了 Cu/

Ag 复合金属纤维与 Ag 单金属纤维在动态湿度变化条件下的电学响应特性。研究表明, Cu 的引入不仅优化了载流子的传输路径, 显著提高了电子迁移效率, 还与 Ag 金属协同作用, 强化了材料表面对水分子的吸附-脱附动力学性能。此外, PEO 基体所提供的亲水性环境可增强水分子在纤维表面的吸附能力, 而 Cu/Ag 复合金属导电网络能加速电荷传输, 促进吸附水分子的电离 ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$)。解离产生的 H^+ 和 OH^- 作为载流子, 在 Cu/Ag 导电网络中快速迁移, 导致纤维电阻变化, 实现湿度信号向电信号的转换, 显著提升响应速度与灵敏度。

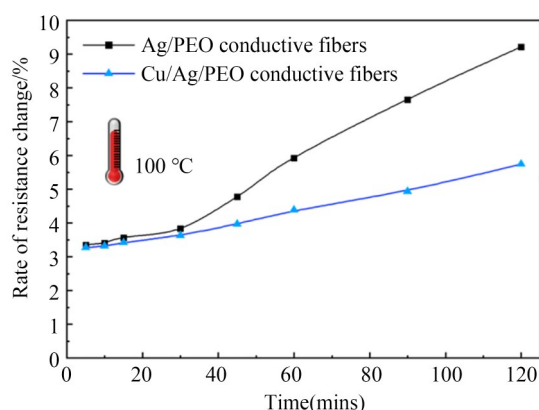
为了观测 Cu 的引入所带来的电学性能的变化, 对比了不同烧结温度处理后的 Cu/Ag 与 Ag 导电纤维的电阻变化率。电阻变化率 (R_c) 的表达式为:

$$R_c = \left| \frac{\Delta R}{R_0} \right| \times 100\%, \quad (1)$$

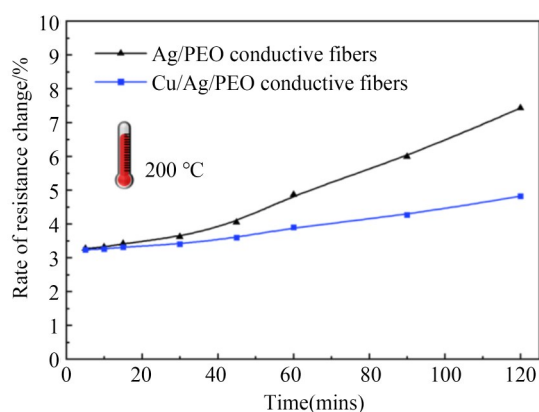
其中: R_0 表示传感器在初始状态下的电阻, ΔR 为电阻变化量。

实验结果表明, 两种纤维的电阻行为存在显著差异。如图 5(a) 所示: 在 100°C 烧结 120 min 后, Cu/Ag 纤维不仅电阻率始终低于 Ag/PEO 纤维, 还表现出更平稳的线性特征, 说明其在 100°C 烧结阶段已具备良好的导电性。当烧结温度升高至 200°C 时, 如图 5(b) 所示: Cu/Ag 纤维仍保持较低的电阻率和良好的线性稳定性, 而 Ag/PEO 纤维的电阻率则出现明显波动。这一现象表明, Cu/Ag 纤维在高温环境下仍能维持稳定的电学特性, 体现了信号传输的可靠性。

Cu/Ag 纤维的稳定性提升可归因于以下因素: 首先, Cu 的熔点高于 Ag, Cu-Ag 合金化有效提高了整体金属相的热稳定性, 使其在高温烧结过程中能够抵抗热应力引起的结构变形, 保持导电通路的完整性与连续性。其次, PEO 基体作为柔性高分子基质, 具有良好的机械柔韧性与耐化学性, 在高温条件下可能发生部分交联, 形成更稳定的网络结构, 从而抑制金属颗粒的过度迁移与团聚。Cu/Ag/PEO 三者之间的协同作用显著增强了复合材料在高温环境中的电学稳定性, 为其在动态湿度传感中的应用提供了关键优势。



(a) 两种纤维在100 °C烧结过程中的电阻变化率-时间曲线
(a) Rate of resistance change the two fibers sintering at 100 °C



(b) 两种纤维在200 °C烧结过程中的电阻变化率-时间曲线
(b) Rate of resistance change of the two fibers sintered at 200 °C

图5 两种纤维的电阻变化率

Fig. 5 Rate of resistance change curves for the two fibers

3.4 Cu/Ag的湿度传感器的传感特性

为评估铜银合金湿度传感器的湿敏性能,使用电阻变化率来量化传感器在外部刺激作用下电阻的相对变化,从而评估传感器的灵敏度。灵敏度(S)的义式为:

$$S = \frac{\Delta R}{R_0} \times 100\%, \quad (2)$$

其中: R_0 表示相对湿度为3.39%的传感器的初始电阻,而 ΔR 表示传感器的测量电阻值与其初始电阻之间的绝对差。

如图6(a)所示,Cu/Ag复合金属柔性湿度传感器在相对湿度为11%~80%的宽湿度范围内,其灵敏度呈现良好的线性关系($R^2=0.99$),这表明传感器在更宽的湿度范围内保持了更稳定的灵敏度。这种性能提升主要是以下原因:通过合

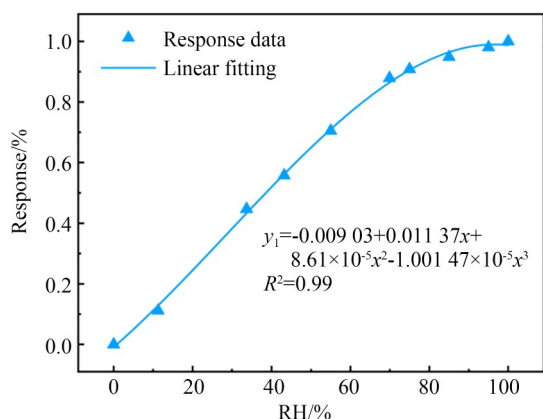
金化工艺构建的纤维状导电网络展现出优异的结构稳定性,其独特的组分协同效应可有效抑制高温或高湿循环条件下的微观结构演变,使导电网络在长期工作条件下仍保持优异的电学稳定性。其次,PEO基体与双金属合金间的强界面相互作用减少了水分子渗透导致的电阻波动。

低滞后性确保传感器在湿度循环变化中保持精确跟踪,避免信号失真。图6(b)表示Cu/Ag复合金属柔性湿度传感器的湿度迟滞量曲线,在相对湿度为36%和63%的环境下,记录到迟滞量分别为2.72%和2.1%,充分说明了Cu/Ag复合金属柔性湿度传感器在湿度响应和恢复时间方面的出色表现。

另外,Cu/Ag还表现出良好的导热性,有助于加速传感器表面水分子的吸附与解吸过程,从而缩短响应时间。在低温环境下,水分子运动速率降低,易导致传感器表面水分残留,增大滞后。Cu/Ag的导热性可快速平衡传感器与环境的温度,减少两者温差,进而降低局部冷凝或水分滞留的概率,确保传感器在不同湿度条件下均保持较高灵敏度。

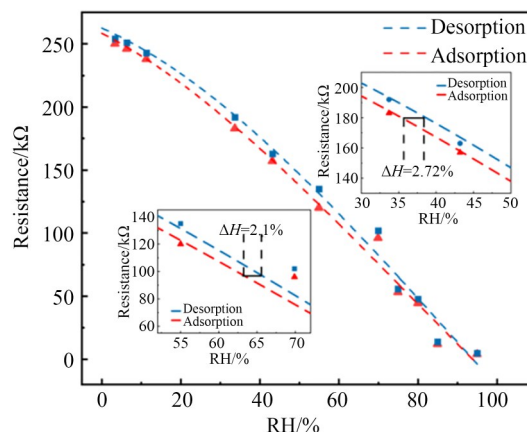
此外,Cu/Ag复合材料表现出的良好导热性,是提升传感器性能是提升传感器稳定性的因素之一,它有助于传感器在温度波动时快速均匀散热,减少局部过热对材料结构的破坏,从而提高稳定性。与其他常见湿度传感器材料相比,Cu/Ag在快速响应、稳定性和灵敏度等方面展现出显著优势。如图6(c)所示,Cu/Ag复合金属柔性湿度传感器在100°C高温环境下运行120 min后电阻温度漂移低于4.5%;图6(d)表示在相对湿度为80%高湿环境中,漂移低于3%。这种稳定性可能源于导热性对温度-湿度耦合效应的抑制。

本研究制备的Cu/Ag复合金属柔性湿度传感器展现出显著优势,其迟滞量仅为2.1%,且线性响应范围覆盖相对湿度11%~80%,兼顾低湿度检测能力与宽量程适用性。如表1所示:对比现有研究可知,本传感器迟滞量低于其他课题组所制备的碳纳米颗粒(CNPs)湿度传感器,后者在40% RH处的最大迟滞量达7.40%^[32],表明本研究传感器在吸湿-脱湿循环中的信号稳定性更优;同时,其11%~80%相对湿度的线性范围也



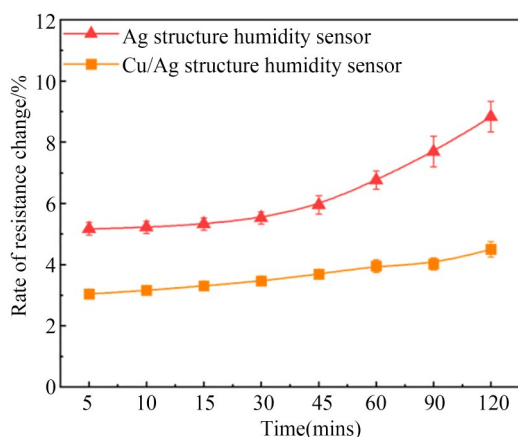
(a) Cu/Ag湿度传感器灵敏度的线性拟合函数

(a) Linear fitting function for Cu/Ag humidity sensor sensitivity



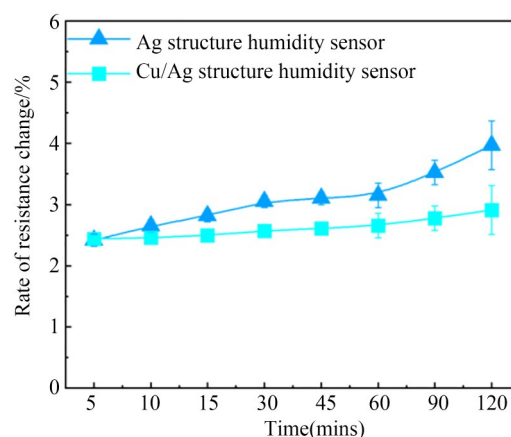
(b) 湿度传感器的动态曲线(相对湿度11%~95%)

(b) Dynamic curve of the humidity sensor (11%RH~95%RH)



(c) 传感器的电阻变化率-时间曲线(温度100 °C)

(c) Rate of resistance change-time curves of sensor (at 100 °C)



(d) 传感器的电阻变化率-时间曲线(相对湿度80%)

(d) Rate of resistance change-time curves of sensor (80%RH)

图6 传感器的传感特性

Fig. 6 Sensing characteristics of the sensor

表1 不同体系柔性湿度传感器对比

Tab. 1 Flexible humidity sensors from different systems

传感器材料	响应/恢复时间/s	线性范围/(%RH)	迟滞量/%
CNP ^[32]	8/9.7	5%~60%	7.40
AAO ^[33]	9/11	20%~80%	—
Cu/Ag	1.1/2.4	11%~80%	2.1

明显宽于其他课题组所制同类复合金属体系传感器(如阳极氧化铝(AAO))湿度传感器的线性范围为相对湿度20%~80%^[33]。

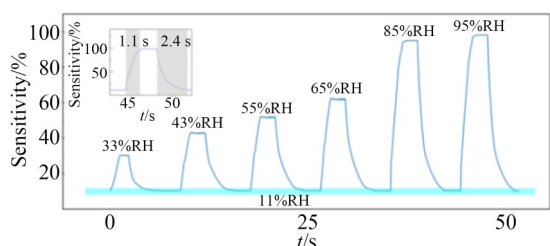
3.5 湿度传感器电路测试

为了直观展现传感器的导电性能情况,构建了Cu/Ag复合金属柔性湿度传感器与Ag单金属

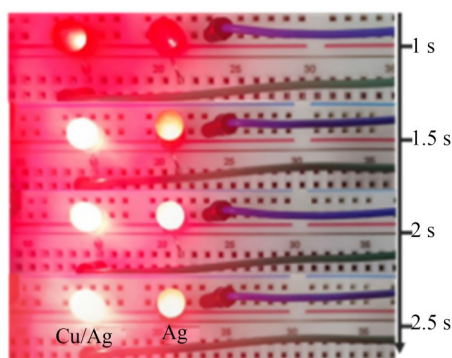
柔性湿度传感器。将发光二极管与Cu/Ag复合金属柔性湿度传感器和Ag单金属柔性湿度传感器引脚相连,并由CH₃COOK, K₂CO₃, KI和KBr的饱和盐溶液提供对应的相对湿度为11%~95%的环境,观察二极管的亮度情况。

电路连接后,检测其在相对湿度11%~95%的响应灵敏度,结果如图7(a)所示。传感器的动态响应曲线随吸附与解吸过程呈现上升和下降趋势,且随着湿度升高,传感器的响应灵敏度峰值持续增大,而吸附与解吸所需时间均保持稳定。进一步说明传感器能在不同湿度条件下稳定运行。

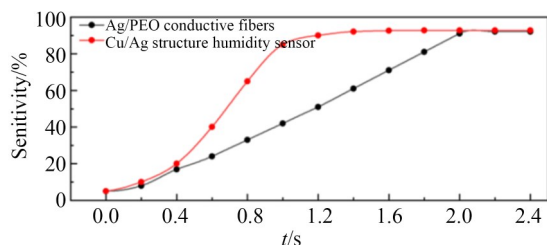
实验结果如图7(b)所示,Cu/Ag复合金属柔性湿度传感器与Ag单金属柔性湿度传感器在湿



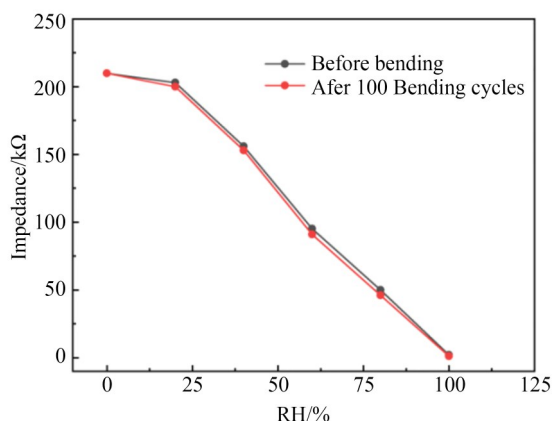
(a) 传感器的吸附与解吸过程动态曲线(相对湿度11%~95%)
(a) Adsorption and desorption dynamic curves of the sensor (11%RH-95%RH)



(b) Cu/Ag复合纤维与Ag单金属纤维的二极管电路实物图(相对湿度80%)
(b) Physical images of circuits fabricated with Cu/Ag composite fibers and Ag monometallic fibers (at 80% RH)



(c) 传感器的灵敏度曲线图
(c) Sensitivity curve of the sensor



(d) 未弯曲与经过30°弯曲重复100次后的湿度-阻抗曲线
(d) Comparison of humidity-impedance curves in the flat state and after being subjected to 100 repetitive 30° bends

图7 湿度传感器电路测试

Fig. 7 Humidity sensor circuit testing

度变化时均能够迅速调整其电阻值实现检测过程。在相对湿度为80%的条件下,Cu/Ag复合金属柔性湿度传感器展现出更好的灵敏性与响应速度,在持续60 min的测试中,所连接的二极管亮度保持高度稳定,而连接Ag单金属柔性湿度传感器的二极管则表现出明显的亮度波动。

如图7(c)清晰地展示了Cu/Ag复合金属柔性湿度传感器相较于Ag单金属柔性湿度传感器具有更优异的湿度响应特性。经测量Cu/Ag复合金属柔性湿度传感器吸附响应时间为1.1 s,解吸响应时间为2.4 s且在具备相对湿度11%~85%的宽范围检测的能力下,Cu/Ag复合金属柔性湿度传感器还可实现持续稳定工作,证明其具有高响应、宽范围、持续稳定等优点。

最后,为了评估传感器的机械性能,对所制备湿度传感器在弯曲100次前后的阻抗特性进行了对比,结果如图7(d)所示。图中比较了未弯曲状态与经过30°弯曲重复100次后的湿度-阻抗曲线,可见两者基本重合。结果表明,该湿度传感器在多次弯曲后仍能保持稳定的性能,表现出良好的柔韧性和耐用性。

4 结 论

针对传统柔性湿度传感器普遍存在的响应速度受限、灵敏性与稳定性难以兼顾的难题,以及单金属纳米材料在经济与性能难以平衡的瓶颈,本研究提出基于金属氨络合配位原理与电液耦合喷印技术的复合金属传感方案,成功制备出Cu/Ag复合金属纤维基柔性湿度传感器,并通过系统实验验证其性能优势。经过实验可得,在电学性能方面,Cu/Ag复合金属纤维的电阻率随烧结温度升高呈“快速下降-趋于饱和”趋势,50℃烧结120 min后电阻率低至4 kΩ/cm,显著优于同条件下Ag单金属纤维的13 kΩ/cm。该传感器在相对湿度为11%~80%的湿度范围内灵敏度线性度达 $R^2=0.99$,迟滞量最低仅2.1%。吸附与脱附响应时间分别低至1.1 s和2.4 s,同时该传感器在100℃高温持续工作120 min后仍能保持电阻漂移 $<4.5\%$;在相对湿度为85%的高湿环境下持续工作120 min后仍能保持电阻漂移 $<3\%$ 。综上所述,Cu/Ag复合金属纤维基柔性湿

度传感器具备优异的快速响应能力、环境适应性,满足高响应柔性湿度传感器对工艺可控性、低成本与高性能优势需求,可为环境监测、可穿戴健康设备等领域的湿敏器件开发提供可靠技术支持与理论参考。

作者贡献声明:

陈华坛:参与论文构思,主导复合金属纤维制备工艺的研究,获取研究资助,实施实验研究与数据收集,参与整体书稿撰写工作;

余中一:负责实验数据的整理与维护,采用统计方法对传感性能数据进行形式分析,参与传感器性能测试验证;

杜贤若:进行实验设计,参与湿度传感器微观结构表征实验,协助完成数据可视化呈现;

姜佳昕:参与电液耦合喷印技术相关实验的实施,获取研究资助,协助维护实验过程中的软件与设备参数;

王翔:协助进行项目管理,协调实验进度与资源分配,参与传感器电路测试实验;

李文望:主导论文构思与研究目的设计,负责项目整体管理与协调,获取研究资助,审核并修改论文终稿,监督研究活动全程;

郑高峰:参与研究方法论的设计与优化,指导复合金属材料抗氧化性能相关研究,获取研究资助,参与论文审核与编辑。

参考文献:

- [1] LUO D, SUN H B, LI Q Q, *et al.* Flexible sweat sensors: from films to textiles [J]. *ACS Sensors*, 2023, 8(2): 465-481.
- [2] NI Y M, ZANG X R, YANG Y, *et al.* Environmental stability stretchable organic hydrogel humidity sensor for respiratory monitoring with ultrahigh sensitivity [J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(38): 2402853.
- [3] LUO Y B, LI J Y, DING Q L, *et al.* Functionalized hydrogel-based wearable gas and humidity sensors[J]. *Nano-Micro Letters*, 2023, 15(1): 136.
- [4] 曹嘉璽, 沈文强, 王晓东, 等. 谐波减速器集成式薄膜温度传感器设计与测试[J]. *光学精密工程*, 2025, 33(13): 2066-2075.
- CAO J J, SHEN W Q, WANG X D, *et al.* Design and testing of thin-film temperature sensors integrated on harmonic reducer[J]. *Opt. Precision Eng.*, 2025, 33(13): 2066-2075. (in Chinese)
- [5] 崔云先, 黄金鹏, 曹凯迪, 等. 新型高温薄膜热流传感器的研制[J]. *仪器仪表学报*, 2021, 42(3): 78-87.
- CUI Y X, HUANG J P, CAO K D, *et al.* Development of a new type of high temperature thin film heat flux sensor[J]. *Chinese Journal of Scientific Instrument*, 2021, 42(3): 78-87. (in Chinese)
- [6] 张冬至, 周兰娟, 徐振原, 等. 柔性可穿戴湿敏传感器制备及呼吸检测实验[J]. *实验技术与管理*, 2024, 41(3): 192-196.
- ZHANG D Z, ZHOU L J, XU Z Y, *et al.* Fabrica-
- tion of a flexible wearable humidity sensor and its respiratory detection experiment [J]. *Experimental Technology and Management*, 2024, 41(3): 192-196. (in Chinese)
- [7] 张海力, 谢光忠, 刘太君, 等. 基于聚酰亚胺的柔性湿度传感器制备及研究[J]. *仪表技术与传感器*, 2024(4): 11-18, 47.
- ZHANG H L, XIE G Z, LIU T J, *et al.* Preparation and research of flexible humidity sensor based on polyimide[J]. *Instrument Technique and Sensor*, 2024(4): 11-18, 47. (in Chinese)
- [8] ZU Y Z, HU J R, YANG M, *et al.* Electrochemical power generation humidity sensor based on WS₂ nanoflakes [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2024, 405: 135325.
- [9] PARK H, LEE S, JEONG S H, *et al.* Enhanced moisture-reactive hydrophilic-PTFE-based flexible humidity sensor for real-time monitoring [J]. *Sensors*, 2018, 18(3): 921.
- [10] DUAN Z H, LI J, YUAN Z, *et al.* Capacitive humidity sensor based on zirconium phosphate nanoplates film with wide sensing range and high response [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2023, 394: 134445.
- [11] GUO P W, TIAN B, LIANG J, *et al.* An all-printed, fast-response flexible humidity sensor based on hexagonal-WO₃ nanowires for multifunctional applications [J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(41): e2304420.
- [12] LU Y Y, YANG G, SHEN Y J, *et al.* Multifunctional flexible humidity sensor systems towards

- noncontact wearable electronics[J]. *Nano—Micro Letters*, 2022, 14(1): 150.
- [13] LIANG Y N, DING Q L, WANG H, *et al.* Humidity sensing of stretchable and transparent hydrogel films for wireless respiration monitoring[J]. *Nano—Micro Letters*, 2022, 14(1): 183.
- [14] BI H C, YIN K B, XIE X, *et al.* Ultrahigh humidity sensitivity of graphene oxide[J]. *Scientific Reports*, 2013, 3: 2714.
- [15] NAKAJIMA T, NAKAMURA T, TSUCHIYA T. Flexible humidity sensors composed of graphite-like carbon micro-pinecone arrays[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(97): 95342-95348.
- [16] SU C H, CHIU H L, CHEN Y C, *et al.* Highly responsive PEG/gold nanoparticle thin-film humidity sensor *via* inkjet printing technology[J]. *Langmuir*, 2019, 35(9): 3256-3264.
- [17] ZHAO J P, YU Z X, TU Z Y, *et al.* Influence of electrode structure on performance of laser direct writing Cu-PI flexible humidity sensor[J]. *Micro-machines*, 2022, 13(7): 992.
- [18] HUSSAIN S, TAHIR M, Ibraheem, *et al.* Polypyrrole: synthesis, characterization and its potential application for humidity sensor[J]. *Polymer Bulletin*, 2024, 81(10): 8869-8882.
- [19] MUNONDE T S, NOMNGONGO P N. Nanocomposites for electrochemical sensors and their applications on the detection of trace metals in environmental water samples[J]. *Sensors*, 2020, 21(1): 131.
- [20] THEYAGARAJAN K, KIM Y J. Recent developments in the design and fabrication of electrochemical biosensors using functional materials and molecules[J]. *Biosensors*, 2023, 13(4): 424.
- [21] DENG Y F, SHI Y Y, ZENG Q Z, *et al.* Facile preparation of inexpensive polysaccharides-based antibacterial sensor for all-round monitoring of humidity and temperature in grain storage[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 507: 160514.
- [22] RAZA T, QU L J, KHOKHAR W A, *et al.* Progress of wearable and flexible electrochemical biosensors with the aid of conductive nanomaterials[J]. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, 2021, 9: 761020.
- [23] 康国毅, 钟易晟, 姜佳昕, 等. 柔性湿度传感器低温直写制备[J]. 光学精密工程, 2023, 31(22): 3279-3288.
- KANG G Y, ZHONG Y S, JIANG J X, *et al.* Low-temperature direct writing fabrication of flexible humidity sensors[J]. *Opt. Precision Eng.*, 2023, 31(22): 3279-3288. (in Chinese)
- [24] 李文望, 李晓旭, 王翔, 等. 多射流图案化静电纺丝系统开发及试验研究[J]. 机械设计, 2023, 40(10): 50-56.
- LI W W, LI X X, WANG X, *et al.* Development and experimental study of multi-jet patterned electrospinning system[J]. *Journal of Machine Design*, 2023, 40(10): 50-56. (in Chinese)
- [25] CHEN X, WANG J H, ZHANG J T, *et al.* Development and application of electrospun fiber-based multifunctional sensors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 486: 150204.
- [26] 陈天宇, 顾明飞. 激光烧结导电线路的气孔抑制[J]. 光学精密工程, 2020, 28(9): 1958-1966.
- CHEN T Y, GU M F. Stoma suppression of laser sintering conductive circuit[J]. *Opt. Precision Eng.*, 2020, 28(9): 1958-1966. (in Chinese)
- [27] 梁程, 李一田, 李万里, 等. 等离子体诱导铜油墨低温固化工艺及性能优化[J]. 包装工程, 2022, 43(19): 68-75.
- LIANG C, LI Y T, LI W L, *et al.* Plasma-induced low-temperature curing and performance improvement of copper inks[J]. *Packaging Engineering*, 2022, 43(19): 68-75. (in Chinese)
- [28] 王思萌, 谢望, 姚孟智, 等. 低温烧结无颗粒型银导电油墨的制备及其性能研究[J]. 贵金属, 2024, 45(2): 35-43.
- WANG S M, XIE W, YAO M Z, *et al.* Preparation and properties of particle-free silver conductive ink suitable for low temperature sintering process[J]. *Precious Metals*, 2024, 45(2): 35-43. (in Chinese)
- [29] 高君华, 黄浩, 曾冲, 等. 孔隙率对传感器多孔电极材料导电性能的影响[J]. 材料导报, 2021, 35(18): 18018-18023.
- GAO J H, HUANG H, ZENG C, *et al.* Effect of porosity on the electrical conductivity of porous electrode materials for sensors[J]. *Materials Reports*, 2021, 35(18): 18018-18023. (in Chinese)
- [30] 宋涵, 蔡琪辉, 刘明尧, 等. 基于自组装金钼核壳纳米颗粒单层膜的光纤 H₂ 传感器[J]. 光学精密工程, 2021, 29(9): 2092-2100.
- SONG H, CAI Q H, LIU M Y, *et al.* Optical fi-

- ber hydrogen sensor based on self-assembled of Au@Pd NPs monolayer film [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2021, 29(9): 2092-2100. (in Chinese)
- [31] 李贵茂, 柳艳, 李延增, 等. Ag 含量对 Cu-Ag 合金组织及性能影响研究[J]. *铸造技术*, 2018, 39(3): 530-532.
- LI G M, LIU Y, LI Y Z, *et al.* Influence of Ag content on microstructure and properties of Cu-Ag alloys [J]. *Foundry Technology*, 2018, 39(3): 530-532. (in Chinese)
- [32] QIAO S Q, PENG X Y, WANG L D, *et al.* Highly sensitive humidity sensor based on oblique carbon nanoplumes [J]. *Sensors*, 2018, 18(10): 3407.
- [33] CHUNG C K, KU C A, WU Z E. A high-and-rapid-response capacitive humidity sensor of nanoporous anodic alumina by one-step anodizing commercial 1050 aluminum alloy and its enhancement mechanism [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, 343: 130156.

作者简介:



陈华坛(1996—),男,福建泉州人,博士,讲师,2023年于厦门大学获得博士学位,主要从事微纳增材系统制造方面的研究。E-mail: Chenht@xmut.edu.cn

通讯作者:



郑高峰(1984—),男,福建泉州人,博士,教授,博士生导师,2006年于华中科技大学获得学士学位,2011年于厦门大学获得博士学位,主要从事静电纺丝和微纳米系统制造方面的研究。E-mail: zheng_gf@xmu.edu.cn

通讯作者:



李文望(1966—),男,福建泉州人,博士,教授,博士生导师,2014年于厦门大学获得博士学位,主要从事机械CAD/CAM、逆向工程与快速原型、微纳制造等领域。E-mail: xml-ww@xmut.edu.cn