

文章编号 1004-924X(2026)04-0611-13

抗溶胀壳聚糖基复合薄膜实现湿度传感器 高灵敏快响应

王宇扬¹, 杜贤若², 叶志俊¹, 郑高峰¹, 崔景芹¹, 颜黄苹^{1,3,4*}

(1. 厦门大学 萨本栋微米纳米科学技术研究院, 福建 厦门 361005;

2. 厦门大学 物理科学与技术学院, 福建 厦门 361005;

3. 现代精密测量与激光无损检测福建省高校重点实验室, 福建 莆田 351100;

4. CAD/CAM 福建省高校工程研究中心, 福建 莆田 351100)

摘要:壳聚糖作为生物基材料,兼具环境友好性与优异的吸湿能力,然而因其固有的高湿溶胀特性,导致传感器存在响应慢与长期可靠性低的问题。针对这些问题,本研究提出一种基于壳聚糖-二硫化钼复合材料的湿度传感器,旨在实现高灵敏度与快速响应。通过将二维二硫化钼纳米片引入壳聚糖基质,构建了具有交联网络的壳聚糖-二硫化钼复合湿敏薄膜。表征与性能测试结果表明,二硫化钼纳米片不仅通过氢键与壳聚糖形成交联网络,还构建了物理阻隔层,从而有效抑制了材料在高湿条件下的溶胀现象,同时增强了薄膜的水分子吸附能力与界面极化效应。所制备的壳聚糖-二硫化钼传感器具有宽工作湿度范围(7%RH~95%RH),高灵敏度(14 200 pF/%RH)、较短的响应/恢复时间(15/25 s)以及良好的重复性(5次循环相对标准差 2.08%)与长时间稳定性(120 h 无衰减)。此外,该传感器在呼吸模式识别与非接触式人机交互方面展现出潜在的应用价值。本研究为开发高性能、稳定的湿度传感器提供了一种有效的设计与制备策略。

关键词:湿度传感器;壳聚糖-二硫化钼;抗溶胀;高灵敏度;快速响应

中图分类号:TP394.1;TH691.9 文献标识码:A

doi:10.37188/OPE.20263404.0611

CSTR:32169.14.OPE.20263404.0611

Anti-swelling chitosan-based composite films for high-sensitivity and fast-response of humidity sensors

WANG Yuyang¹, DU Xianruo², YE Zhijun¹, ZHENG Gaofeng¹, CUI Jingqin¹, YAN Huangping^{1,3,4*}

(1. Pen-Tung Sah Institute of Micro-Nano Science and Technology, Xiamen University,
Xiamen 361005, China;

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

3. Modern Precision Measurement and Laser Nondestructive Testing Key Laboratory of
Fujian University, Putian 351100, China;

4. CAD/CAM Fujian Province University Engineering Research Center, Putian 351100, China)

* Corresponding author, E-mail: hpyan@xmu.edu.cn

收稿日期:2025-12-24;修订日期:2026-01-07.

基金项目:国家重点研发计划(No. 2023YFB3210200);福建省科技计划引导性项目(No. 2024H0002);CAD/CAM 福建省高校工程研究中心开放基金项目资助(No. K202502);现代精密测量与激光无损检测福建省高校重点实验室开放基金项目资助(No. XKA202402)

Abstract: Chitosan, as a bio-based material, combines environmental friendliness with excellent moisture adsorption capacity. However, its inherent high-humidity swelling characteristics often lead to issues such as, slow response and low long-term reliability in humidity sensors. To address these problems, a humidity sensor based on chitosan-molybdenum disulfide composite material was proposed in this study, aiming to achieve high sensitivity and fast response. By incorporating two-dimensional molybdenum disulfide nanosheets into the chitosan matrix, a chitosan-MoS₂ composite humidity-sensitive film with a cross-linked network was constructed. Characterization and performance test results show that molybdenum disulfide nanosheets not only form a cross-linked network with chitosan through hydrogen bonding, but also construct a physical barrier layer, which effectively suppresses the swelling of the material under high humidity conditions, and enhances the water molecule adsorption capacity and interfacial polarization effect of the film. The prepared chitosan-MoS₂ sensor exhibits a wide operating humidity range (7%RH-95%RH), high sensitivity (14 200 pF/%RH), short response/recovery time (15/25 s), good repeatability (5 relative standard deviation 2.08% over 5 cycles) and long-time stability (no attenuation over 120 h). Furthermore, the sensor demonstrates potential application value in respiratory pattern recognition and non-contact human-computer interaction. This study provides an effective design and fabrication strategy for the development of high-performance and stable humidity sensors.

Key words: humidity sensor; chitosan- molybdenum disulfide; anti-swelling; high sensitivity; quick response

1 引 言

湿度监测是环境感知的关键环节,在汽车工业、电子制造、食品加工、现代农业、工程结构监测及医疗健康等诸多领域^[1-6]中具有重要作用。目前,电容式湿度传感器因其灵敏度高、线性范围宽、稳定性强以及结构设计简便等优势,被广泛应用并持续受到关注^[7]。传感器性能的关键在于湿敏材料,目前主要材料体系包括聚合物^[8]、碳基材料^[9]、陶瓷^[10]及金属氧化物^[11]等。其中生物基材料,因其来源广泛、生物可降解、柔韧性好及富含亲水官能团等特性,为构筑新一代绿色、高性能湿度传感器提供了极具潜力的材料。

天然高分子壳聚糖(Chitosan, CS)作为生物基的代表材料,因其优异的亲水性和生物相容性而受到广泛关注。其分子链上丰富的羟基(—OH)和氨基(—NH₂)可通过氢键高效吸附水分子,赋予材料本征的湿敏特性。同时,壳聚糖含有大量易于修饰的官能团^[12],加之具有良好的成膜性以及较低的成本,因而被视为一种极具潜力的湿敏材料。然而,纯壳聚糖湿度传感器仍存在灵敏度有限、响应/恢复时间较长^[13]等问题,且在较高湿度环境下易发生过度溶胀,导致湿敏性

能衰减^[14]。已有研究尝试改善CS的湿敏特性,例如,Qi等人^[15]采用壳聚糖包裹多壁碳纳米管的复合材料构建了石英晶体微天平湿度传感器,但其响应/恢复时间较长(75/34 s)且灵敏度较低(46.7 Hz/%RH);Zhang等人^[16]使用壳聚糖-埃洛石纳米管复合膜修饰石英晶体微天平湿度传感器,实现了快速响应/恢复(10/2 s),但灵敏度提升有限(69.1 Hz/%RH)且制备成本较高。针对壳聚糖的溶胀问题,Song等人^[17]通过引入水热合成的MoS₂纳米花作为支撑结构,有效抑制了高湿条件下的材料溶胀,提升了传感器的稳定性。尽管壳聚糖在湿度传感领域具有巨大潜力,但现有的改性策略往往难以兼顾高灵敏度与结构稳定性,面临着“顾此失彼”的性能权衡:传统的化学交联方法虽然能显著抑制溶胀,但往往以消耗亲水活性位点为代价,导致传感器灵敏度大幅下降;而单纯引入导电填料虽能改善响应速度,却无法从根本上解决高湿环境下的聚合物骨架坍塌问题。

二维过渡金属硫化物(Transition Metal Dichalcogenides, TMDs)以其层状结构、高比表面积及优良的电学性能,在传感领域展现出应用潜力^[18]。其中,二硫化钼(MoS₂)作为典型代表,

不仅具有丰富的边缘活性位点,能增强水分子的物理吸附与解吸能力,其二维结构还为质子迁移提供了有效路径,有助于提升材料电导率^[19]。单层 MoS_2 纳米片所具有的直接带隙使其电学性能对环境变化极为敏感,但其高表面能而易于团聚和堆叠,在一般溶剂中难以均匀分散,这会显著降低其有效比表面积和活性位点数量。Tang等人^[20]通过水热法制备了GO、 C_{60} -OH与 MoS_2 纳米花的复合材料,所构建的传感器表现出极快的响应速度(1.3/1.2 s)和良好的频率稳定性;Guo等人^[21]则利用 MoS_2 /GOQD纳米复合材料构建电容式湿度传感器,实现了较快的响应/恢复速度(20/12 s),但灵敏度仍有提升空间。尽管 MoS_2 基湿度传感器通常具备快速响应的特点,但其性能优化往往依赖于复杂的制备工艺与精细的微观结构调控,这在一定程度上限制了其进一步的发展与应用。

针对现有湿敏材料高灵敏响应与抗溶胀稳定性难以兼顾的问题,本研究创新性地提出CS- MoS_2 复合湿敏薄膜构建策略,实现了传感响应增强与结构稳定性协同增强,开发了高灵敏、强稳定的湿度传感器。 MoS_2 纳米片在壳聚糖基体中的引入,一方面构建起有利于水分子快速迁移的多尺度传输通道,提升了湿度响应效率;另一方面 MoS_2 的物理交联与骨架支撑作用,形成了稳定聚合物网络结构,有效抑制高湿条件下的过度溶胀。通过材料设计、结构表征与性能测试,系统探究了CS- MoS_2 复合材料的湿敏机理与传感性能,为解决湿敏材料的溶胀问题并提升其可靠性提供了新的思路与实验依据,同时进一步探索了该传感器在呼吸监测、非接触交互等领域的应用潜力,为构建柔性与环境友好的高性能传感器提供了关键的材料与器件基础。

2 实验

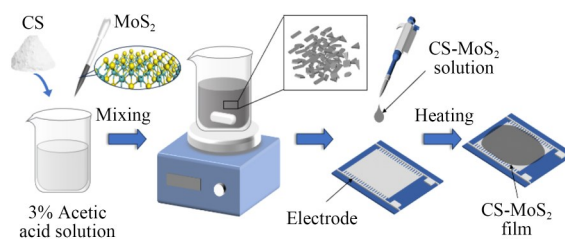
2.1 试剂与材料

壳聚糖(脱乙酰度 $\geq 95.0\%$,上海波尔化学试剂有限公司);单层二硫化钼纳米片分散液(1 mg/ml,锂插层法制备,南京牧科纳米科技有限公司);3%乙酸水溶液(上海原叶生物科技有限公司)。所有化学品均直接使用,未经进一步纯化。

2.2 器件制备

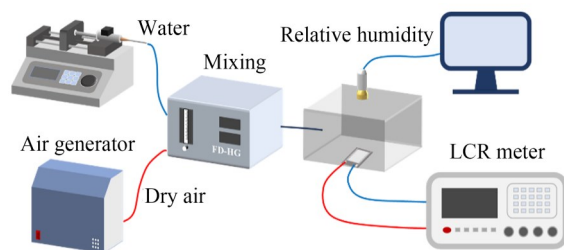
将10 mg壳聚糖溶于10 mL 3%乙酸水溶液中,制备五份单独的壳聚糖溶液。随后分别加入0 mL, 2.5 mL, 5 mL, 7.5 mL和10 mL的 MoS_2 分散液,在25℃下以1 000 r/m均匀搅拌12 h使其充分混合,得到不同配比的CS- MoS_2 复合溶液。

采用剥离法在具有二氧化硅绝缘层的硅衬底上制备了铂叉指电极(尺寸:2.64 mm $\times$ 4 mm,线宽:10 μm)。采用滴涂法在电极表面制备CS- MoS_2 膜,使用移液枪将4 μL CS- MoS_2 溶液均匀滴加于叉指电极区域,随后置于60℃下热处理4 h。具体制备流程如图1(a)所示。



(a) 湿度传感器制作示意图

(a) Schematic diagram of the humidity sensor fabrication



(b) 湿度传感测试系统示意图

(b) Schematic diagram of the humidity sensing test system

图1 湿度传感器制备流程及测试系统示意图

Fig. 1 Fabrication process and testing system of humidity sensors

2.3 表征与测试

为评估湿敏性能,搭建了如图1(b)所示的测试系统。该系统主要由空气发生器(PGA-6L)、注射泵(SPLAb 01)、湿度发生器(FD-HG)、玻璃测试腔及LCR数字电桥(TH 2832)组成。通过调节来自空气发生器的干燥空气与来自注入泵的去离子水的流速,可在7%RH~95%RH范围内精确控制测试环境的相对湿度。传感器电容由LCR表测量,工作电压为1 V。所有实验均在

室温(18~25℃)条件下进行。

采用场发射扫描电子显微镜(SEM, SUPRA55 SAPPHERE, 蔡司光学仪器公司)对CS膜及CS-MoS₂复合材料的表面形貌进行表征,并通过能量色散X射线光谱(EDS, SUPRA55 SAPPHERE, 蔡司光学仪器公司)分析薄膜的元素组成。利用傅里叶变换红外光谱仪(FTIR, MICOET iS 10, Microlet)对薄膜中官能团进行表征。薄膜的晶体结构通过X射线衍射仪(XRD, XRD-7000, Cu K α 辐射, 日本岛津)进行分析,扫描衍射角(2θ)范围为10°~80°。

3 结果与讨论

3.1 CS-MoS₂湿敏薄膜的表征与分析

利用SEM对CS基膜的表面形貌进行了表征。如图2所示,纯壳聚糖膜表面光滑且均匀。引入MoS₂后,可见纳米片均匀分散于壳聚糖基质中。在低掺杂比例下,MoS₂纳米片以单层形式均匀嵌于CS基体中,无明显团聚。随着MoS₂掺杂比例提高,单位面积内纳米片数量显著增加。然而,当掺杂比例进一步增大时,复合材料中出现部分MoS₂团聚现象。这主要归因于纳米片的高比表面积效应:掺杂量较高时,纳米片浓度增大,表面能升高,导致其在范德华力等相互作用下发生自聚集;同时,过量纳米片超出了壳

聚糖基质的有效包覆与稳定能力,界面相互作用不足以抑制纳米片间的相互吸引,从而引发团聚^[22]。

通过EDS对复合材料断面进行元素面扫描分析,进一步确认MoS₂在CS基体中的存在与分布。纯CS样品的EDS谱图中仅检测到C, N和O元素,与其元素成分相符。在CS-MoS₂复合材料中,如图3所示,Mo和S元素在检测区域内均匀分布,表明MoS₂已成功引入CS基体,并实现了良好的空间分散。

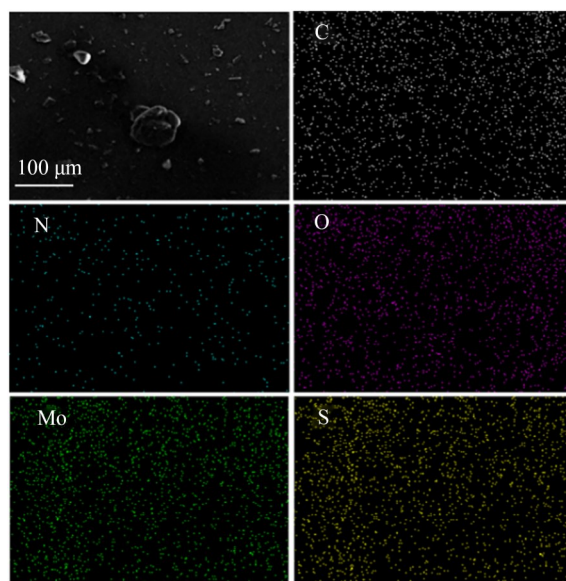


图3 CS-MoS₂复合材料的EDS图像

Fig. 3 EDS image of CS-MoS₂ composite material

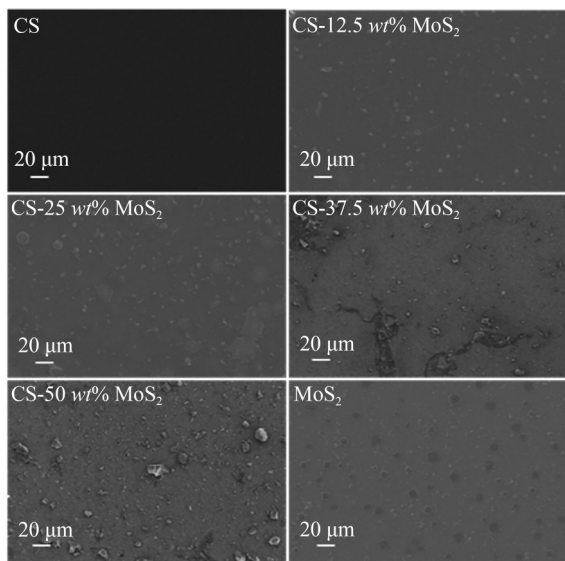


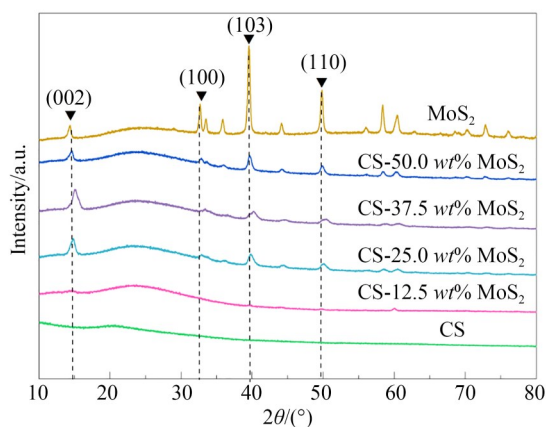
图2 CS与CS-MoS₂复合材料的SEM图像

Fig. 2 SEM image of CS and CS-MoS₂ composite material

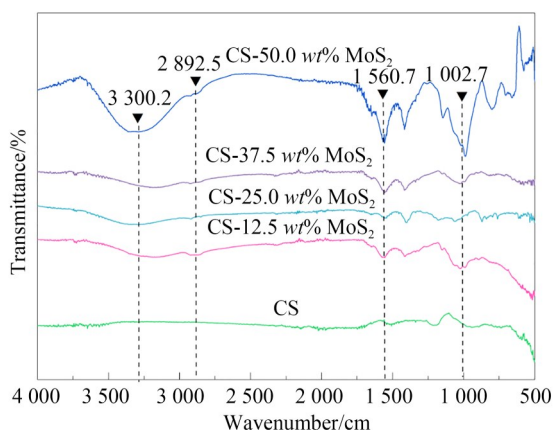
通过XRD对复合材料的晶体结构变化进行分析。图4(a)展示了CS及不同比例MoS₂-CS复合材料的XRD图谱。CS在 $2\theta=20^\circ$ 处呈现宽化的弥散衍射峰,符合其半结晶性聚合物特征^[23]。MoS₂纳米片在 $2\theta=14.4^\circ, 33.5^\circ, 39.5^\circ$ 和 58.7° 等处显示出尖锐衍射峰,分别对应(002), (100), (103)和(110)晶面,表明其高度有序的层状结构。在复合材料中, $2\theta=14.4^\circ$ 处在低掺杂比例时无明显特征峰,表明MoS₂纳米片在CS中分散均匀且无堆叠;随着掺杂比例提高,该峰明显出现且强度增强,说明高浓度下MoS₂出现堆叠现象^[24],与SEM结果一致。

通过FTIR分析进一步探究MoS₂与CS之间的相互作用。图4(b)对比了CS与CS-MoS₂的FTIR光谱。CS的红外光谱在约3 300.2 cm⁻¹处

出现宽峰,这归属于-OH的伸缩振动^[25];在 2892.5 cm^{-1} 处的峰为C-H伸缩振动峰; 1560.7 cm^{-1} 处的峰对应-NH的弯曲振动(酰胺II带)^[26]; 1002.7 cm^{-1} 处的吸收峰可能来自C-O伸缩振动。加入 MoS_2 后,复合材料的光谱基本保留了CS的主要特征峰,但-OH与-NH伸缩振动宽峰出现轻微红移并略有展宽,同时 1560.7 cm^{-1} 处的-NH弯曲振动峰发生明显位移与强度变化,表明CS分子链上的 $-\text{NH}_2$ 和-OH等极性官能团与 MoS_2 纳米片表面之间形成了氢键作用^[27]。



(a) CS与CS- MoS_2 复合材料的XRD图谱
(a) XRD patterns of CS and CS- MoS_2 composite material



(b) CS与CS- MoS_2 复合材料的FTIR图谱
(b) FTIR patterns of CS and CS- MoS_2 composite material

图4 CS与CS- MoS_2 复合材料的光谱表征

Fig. 4 Spectral characterization of CS and CS- MoS_2 composites

3.2 CS- MoS_2 湿度传感器的性能分析

测量时的工作频率会影响湿度传感器的电容特性。图5显示了在500 Hz至200 kHz频率范

围内,1 V电压下,CS传感器在不同相对湿度下的电容响应。随着频率的升高,传感器的电容值降低。在500 Hz和1 kHz下,传感器的电容响应更高,线性度更好。然而,在500 Hz的低频下,传感器受环境低频噪声干扰更为显著,相比之下1 kHz频率在保持优异响应的同时,减少了低频噪声干扰。因此选定工作频率为1 kHz。

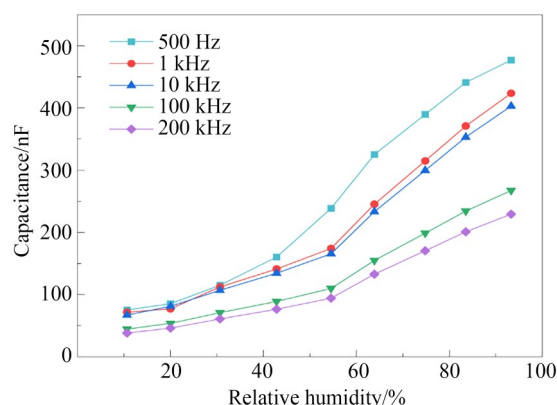


图5 频率从500 Hz到200 kHz的响应曲线

Fig. 5 Response curves with frequency from 500 Hz to 200 kHz

在7%RH~95%RH的宽湿度范围内对传感器进行了系统性的性能测试。如图6(a)所示,纯壳聚糖湿度传感器具有较宽的湿度传感范围和良好的线性度($R^2=0.978$),优于多数已报道的电容式湿度传感器^[28-30]。CS链上富含的-OH与 $-\text{NH}_2$ 基团可构成氢键网络(HBN),有利于水分子的可逆吸附,体现出良好的亲水性^[31]。随着环境湿度升高,壳聚糖薄膜能够吸附环境中的水分子。由于水分子的相对介电常数(约80)远高于壳聚糖(约6),吸水后薄膜的整体极化效应增强,引起介电常数增大,电容随之上升。同时,水分子作为增塑剂,削弱了聚合物链间的相互作用,促进了壳聚糖-水复合体系中的分子运动能力,进一步增强了材料的极化响应能力^[13]。

为研究膜的润湿性能测试了其水接触角。如图6(b)所示,CS膜接触角为 68.09° ,表明其本征亲水性良好。随着 MoS_2 的比例增加,膜表面接触角进一步下降,表明复合材料润湿性增强^[32],这主要源于 MoS_2 对材料表面性质的改善。增强的亲水性有助于更多水分子吸附,为复合材料响应灵敏度提升提供了协同作用。

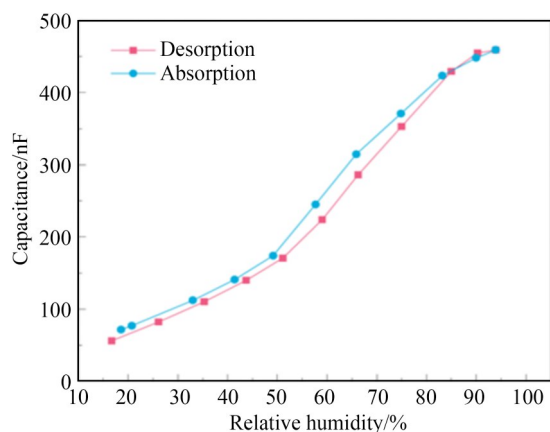
通过引入 MoS_2 改性CS,传感器性能得到显

著提升。如图 6(c)所示,CS-MoS₂复合材料借助 MoS₂的高比表面积,为水分子提供了丰富的吸附位点,显著提高了薄膜在相同湿度下的吸附容量。湿度升高时,更多水分子被吸附至CS-MoS₂复合膜表面及层间。水分子具有高偶极矩,可在电场下发生取向极化^[33];同时吸附水分子可电离产生少量H⁺与OH⁻离子,在电场中形成离子电导,两者共同促使复合膜介电常数显著增大,电容上升^[34]。在90%RH附近,纯CS湿度传感器的电容变化率为541.1%,而CS-37.5 wt% MoS₂的电容变化率达413 942.3%,是纯壳聚糖的765倍;CS-50 wt% MoS₂的电容变化率达557 910.9%,是纯壳聚糖的1 031倍。

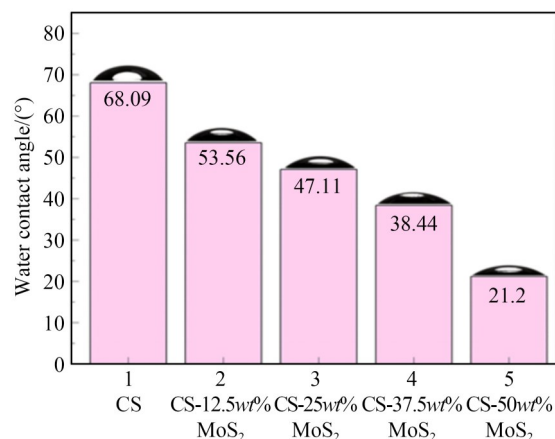
CS-MoS₂的电容响应曲线呈现分段线性特征。在高湿条件下,随着MoS₂掺杂浓度提高,灵

敏度依次为11 300 pF/%RH,12 700 pF/%RH,14 200 pF/%RH,11 300 pF/%RH,而纯CS膜灵敏度为5 140 pF/%RH,表明MoS₂的掺杂显著提升了传感器灵敏度。在低湿阶段,复合材料中因MoS₂团聚形成电荷迁移的局部物理屏障,抑制了CS基质中偶极子转向及界面与离子极化,导致电容响应降低。随着湿度增加,吸附水分子在MoS₂与CS界面形成连续水层,削弱了团聚引起的屏蔽效应,促进离子迁移与极化过程,从而显著提升电容性能。

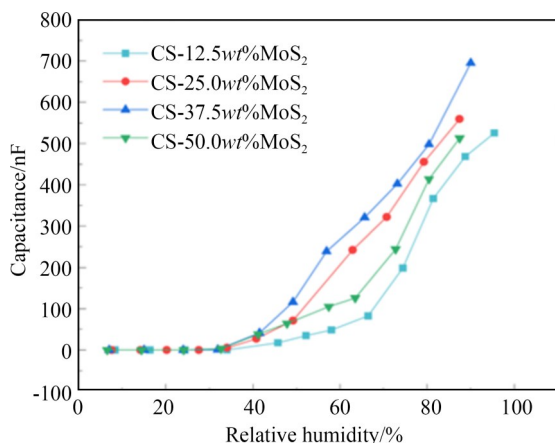
CS-37.5 wt% MoS₂在高湿区湿滞(约5%)大于纯CS(约3%),如图6(d)所示,但在低湿区湿滞极小,几乎可忽略。这一行为变化主要归因于引入MoS₂形成了多尺度亲水域与水传输路径:一方面,高比表面积的MoS₂为水分子吸附



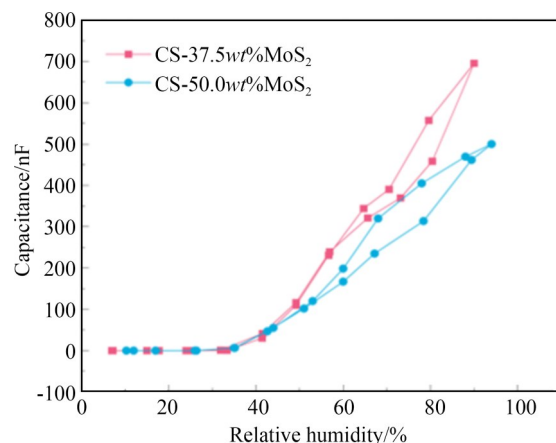
(a) CS的湿滞曲线
(a) Hysteresis curve of CS



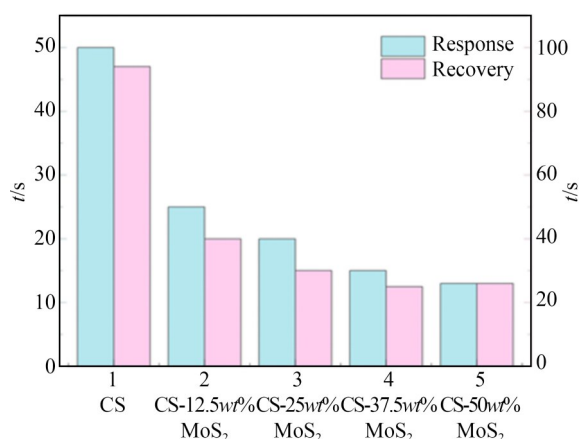
(b) CS与CS-25 MoS₂复合材料的水接触角
(b) Water contact angles of CS and CS-MoS₂ composite material



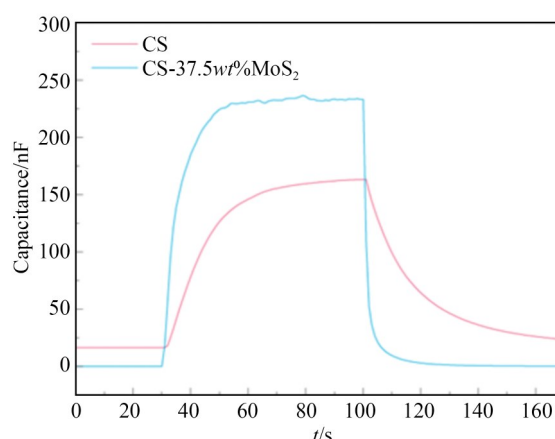
(c) 不同掺杂比例的CS-25 MoS₂湿度传感器湿度响应曲线
(c) Humidity response curves of CS-MoS₂ humidity sensors with different doping ratios



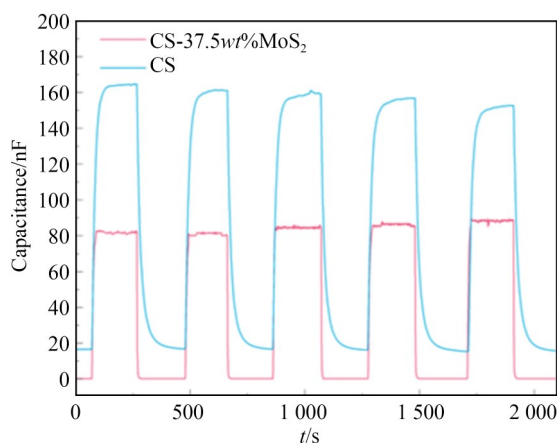
(d) CS-37.5wt% MoS₂与CS-50wt% MoS₂的湿滞曲线
(d) Hysteresis curve of CS-37.5wt% and MoS₂ CS-50wt% MoS₂



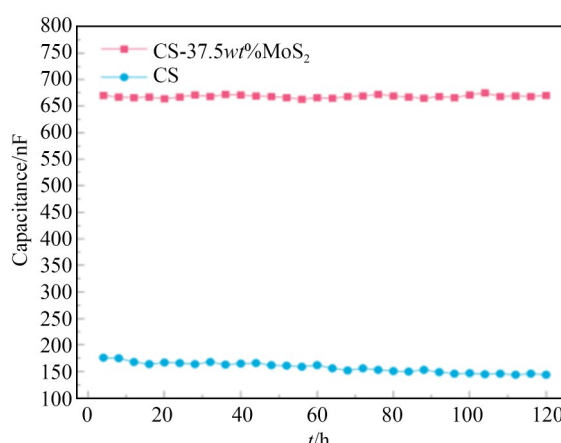
(e) CS与CS-MoS₂湿度传感器响应/恢复时间对比
(e) Comparison of response/recovery times between CS and CS-MoS₂ humidity sensors



(f) CS与CS-37.5wt% MoS₂的响应/恢复时间对比曲线
(f) Comparative response/recovery time curves of CS and CS-37.5wt% MoS₂



(g) CS与CS-37.5wt% MoS₂的五次响应/恢复曲线
(g) Five-response/recovery curves of CS and CS-37.5wt% MoS₂



(h) CS与CS-37.5wt% MoS₂湿度传感器长期稳定性对比
(h) Long-term stability comparison between CS and CS-37.5wt% MoS₂ humidity sensors

图6 传感器性能测试

Fig. 6 Performance evaluation of humidity sensors

提供丰富的吸附位点,在低湿条件下通过单层水分子的快速吸附与脱附实现可逆响应,湿滞极小;另一方面,在高湿环境下,CS基体吸水溶胀会暂时扩大纳米片间距或界面孔隙^[17]。在脱湿过程中,基体的收缩速度滞后于水分的解吸,部分滞留于深层或界面处的水分子扩散缓慢,同时MoS₂纳米片丰富的边缘及异质界面处,可能引入了少量能量较高的水分子结合位点。这些位点上的水分子脱附需要克服更高的能量势垒^[35],其解吸动力学相对缓慢导致了高湿区湿滞的增大。

图6(e)对比了CS与CS-MoS₂的响应与恢复

时间。随着MoS₂质量分数增加,响应与恢复时间均呈现缩短趋势。其中,CS-37.5 wt% MoS₂和CS-50 wt% MoS₂的响应/恢复时间分别为15/25 s和13/26 s,两者性能相近,但CS-50 wt% MoS₂的湿滞高达10.4%,如图6(d)所示。综合考虑高掺杂量样品湿滞较大,后续分析选取CS-37.5 wt% MoS₂与纯CS进行比较。图6(f)直观对比了CS与CS-37.5 wt% MoS₂的响应与恢复时间,掺杂后的传感器响应恢复时间(15/25 s)明显快于CS(50/94 s),表明MoS₂的引入显著提升了传感器的响应速度。

图6(g)展示了两组传感器在五个连续循环

中的重复性测试结果,CS-37.5wt% MoS₂湿度传感器的相对标准差(RSD)为2.08%,表明其具有良好的重复性。图6(h)为CS与CS-37.5 wt% MoS₂传感器的长时间耐久性测试结果。在高湿环境(85%RH)下连续监测120 h,纯CS传感器

RSD为6.02%,而CS-MoS₂传感器RSD为0.41%,表现出良好的长时间稳定性。

此外,表1提供了本研究中的CS-37.5wt% MoS₂湿度传感器与部分文献已报道的湿度传感器性能比较。

表1 CS-MoS₂湿度传感器与已报道的CS,MoS₂基湿度传感器的传感性能对比

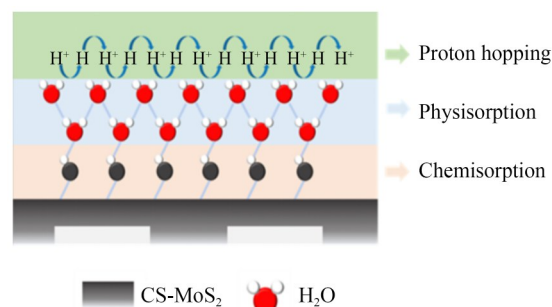
Tab. 1 Comparison of sensing performance between the CS-MoS₂ humidity sensor and previously reported CS-based and MoS₂-based humidity sensors

Sensing materials	Measurement range/%RH	Sensitivity	Response/Recovery time/s	Ref.
GQDs-CS	11~95	39.2 Hz/%RH	36/3	[36]
MWCNTs-CS	11~95	45.3 Hz/%RH	75/34	[15]
CuMn ₂ O ₄ -CS	22~94	-263.9 kΩ/%RH	20/47	[37]
CS/MCM-41	11~95	(58.4 ± 0.3) Hz/%RH	18/15	[38]
CS-NaCl	6~92	1 017.2 pF/%RH	18/31	[13]
MoS ₂	11~95	178.38 pF/%RH	30/40	[39]
CS-MoS ₂	7~95	14 200 pF/%RH	15/25	本工作

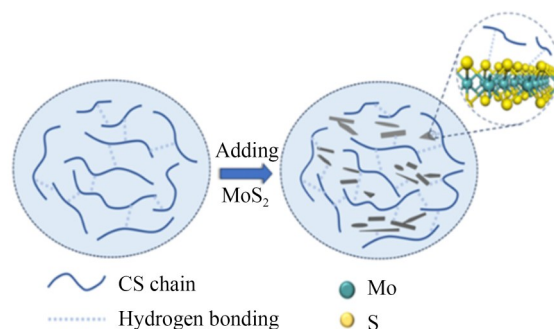
3.3 CS-MoS₂湿度传感器的机理分析

图7(a)为CS-MoS₂湿度传感器的吸附过程示意图。在低湿度环境下,CS分子链中丰富的极性官能团(-OH和-NH₂)优先通过化学吸附捕获水分子,其中-OH中的氢原子与水分子中氧原子形成氢键,而-NH₂中的氮原子则与水分子中的氢原子形成氢键,从而在薄膜表面构建初始化学吸附层^[40-41]。随着湿度升高,已吸附的水分子作为新的吸附位点,通过氢键进一步结合更多水分子,逐步形成第一层物理吸附层^[42]。在更高湿度条件下,水分子通过氢键持续结合到已有吸附层上,依次形成可移动的第二物理吸附层及多层水分子结构,最终在薄膜表面形成扩展的氢键网络^[43]。当表面形成连续水层后,部分水分子发生解离生成H₃O⁺等水合离子,这些水合离子在氢键网络中通过质子(H⁺)的快速接力式“跳跃”进行迁移,形成质子跃迁过程,增强了界面极化并提高离子电导率,进而加强电容响应^[43]。

值得注意的是,MoS₂的引入不仅通过其高比表面积提升了材料的吸水能力,还与壳聚糖分子链之间形成氢键网络,增大了聚合物无定形区的比例^[44-45],从而为水分子和离子的迁移提供了更多空间与通道,显著增强了界面极化效应。上述协同作用使得CS-MoS₂复合材料相较于纯CS具备更宽的湿度检测范围和更高的电容响应灵敏度。



(a) Adsorption model of CS-MoS₂ composite



(b) Diagram of the influence mechanism of MoS₂ on the structure of CS

图7 CS-MoS₂复合材料的传感机理分析

Fig. 7 Analysis of sensing mechanism of CS-MoS₂ composite

壳聚糖长期处于高湿度环境下易发生溶胀,影响其水分吸附与脱附的动态平衡,并降低薄膜

的使用寿命。引入 MoS_2 可有效抑制溶胀现象,如表 2 所示,随着 MoS_2 掺杂比例增加,薄膜的溶胀率逐渐下降。图 7(b)展示了 MoS_2 改善壳聚糖溶胀的机制。在物理层面,均匀分散于壳聚糖基质中的 MoS_2 纳米片通过与聚合物链缠结构成物理交联网络,从而在空间上限制壳聚糖分子链的运动,抑制基体膨胀^[17]。从化学层面分析,壳聚糖分子链上的 $-\text{OH}$ 和 $-\text{NH}_2$ 等极性基团可与二硫化钼纳米片边缘形成稳定的氢键。当水分子试图与壳聚糖的极性基团结合引发溶胀时,这类预先构建的界面氢键网络由于稳定性较高而难以被破坏,从而减少了壳聚糖中可用于水合反应的活性位点,增强了复合膜的抗水分子渗透能力^[46-47]。

表 2 CS 与 CS- MoS_2 复合材料的溶胀测试结果对比
Tab. 2 Comparison of swelling test structures for CS and CS- MoS_2 composite materials.

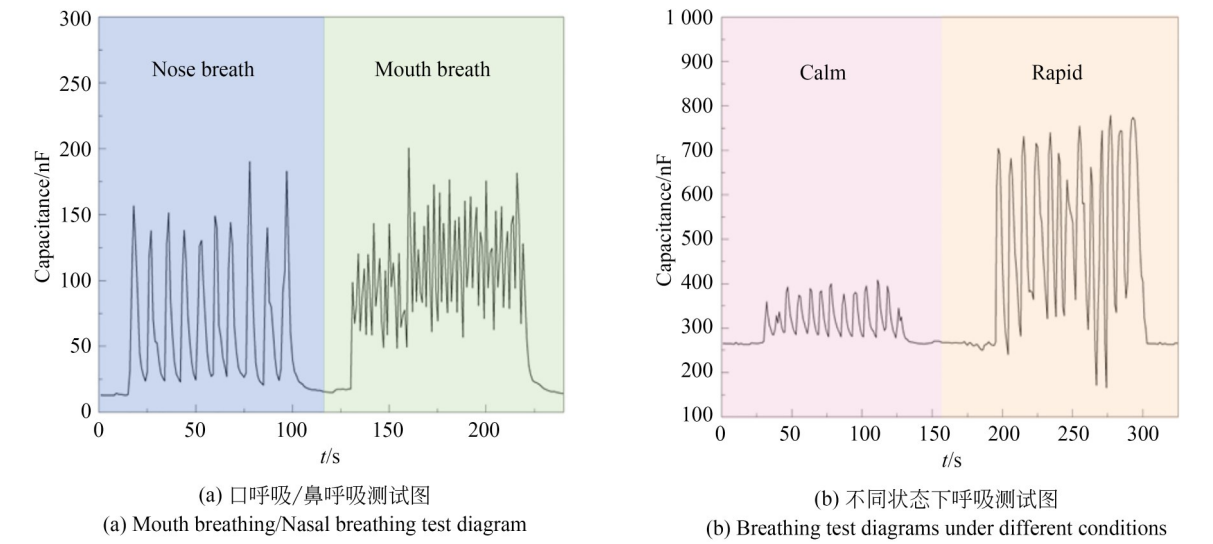
Materials	Swelling ratio/%
CS	190
CS-12.5wt% MoS_2	100
CS-25wt% MoS_2	81.3
CS-37.5wt% MoS_2	32.7
CS-50wt% MoS_2	26.3

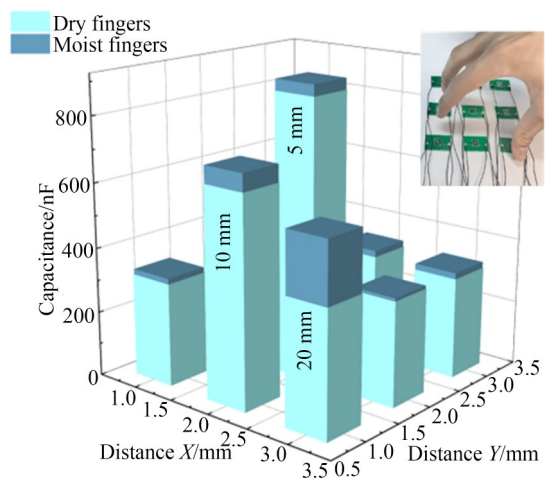
3.4 湿度传感器在呼吸监测及非接触传感中的应用

基于所开发的 CS- MoS_2 湿度传感器,本研究系统评估了其在呼吸监测与非接触式传感这

两个应用方向的性能。在呼吸监测方面,传感器通过检测呼出气流引起的局部湿度变化,实现了对不同呼吸模式的有效识别。如图 8(a)所示,鼻呼吸因气流经过鼻腔的缓冲作用,电容响应曲线较为平缓;而口呼吸因气流直接作用于传感界面,响应更为迅速,其峰值电容变化率较鼻呼吸高出约 107.6%。在区分呼吸强度方面,传感器能够稳定记录平缓呼吸的周期波形;而急促呼吸则引发高频、低幅的振荡信号,如图 8(b)所示。上述结果表明,该传感器在识别不同生理呼吸模式方面具有良好的性能,可适用于睡眠呼吸暂停初步筛查及哮喘管理等远程健康监测场景。

随着卫生敏感型人机交互需求的日益增长,非接触式传感技术在呼吸监测、智能门锁活体检测及手势识别等领域展现出广泛潜力。为此,本研究构建了 3×3 CS- MoS_2 传感器阵列,评估其在干、湿手指接近时的响应特性。实验结果显示,当手指与传感器距离分别为 5 mm, 10 mm 和 20 mm 时,传感器的响应值随着手指的靠近而显著增大,而其余未被靠近的传感器的读数则保持稳定,无明显变化,如图 8(c)所示。当手指在距离阵列表面移动时,阵列可通过检测指尖周围自然湿度场的变化,生成具有差异性的电容响应图谱,为模拟人体出汗等实际情形,本文还使用湿润手指重复上述实验,并与干燥手指的测试结果进行对比。结果表明,湿润手指所引起的电容值





(c) 干燥/湿润手指靠近湿度传感器阵列测试数据
(c) Test data of dry/ moist fingers close to humidity sensor array



(d) 非接触式轨迹识别功能示意图
(d) Schematic diagram of the contactless trajectory recognition function

图 8 CS-MoS₂湿度传感器应用测试
Fig. 8 Application test of CS-MoS₂ humidity sensor

变化幅度显著大于干燥手指。具体而言,干燥手指在 5 mm 距离处引起的平均电容变化约为 123.7%,而湿润手指在同等条件下电容变化提升至 239.9%。通过分析阵列中各传感单元信号的时空分布,系统可进一步还原手指的悬浮位置与运动轨迹,如图 8(d)所示。该非接触式传感机制有效规避了传统接触式操作中常见的机械磨损与细菌交叉感染风险,为无菌手术室、食品加工车间等特殊环境提供了安全可靠的人机交互方案。

4 结 论

针对传统生物高分子基湿度传感器在高湿环境下易过度溶胀、响应迟缓及稳定性不足的关键瓶颈,本研究成功构建了一种基于 CS 与 MoS₂ 纳米片复合的高性能湿度敏感材料,充分发挥了二者在湿度响应与微观结构调控方面的协同增强作用。壳聚糖中丰富的极性官能团赋予材料优异的水分子吸附能力与湿度敏感性,MoS₂ 纳米片的引入不仅显著增加了复合膜的比表面积与吸附位点,还通过界面氢键作用构建了交联网络,从而有效抑制了壳聚糖在高湿环境下的过度溶胀。基于上述设计,所制备的 CS-MoS₂ 复合湿

度传感器表现出优异的综合性能,包括高灵敏度 (14 200 pF/%RH)、优异的电容响应 (在 90%RH 下电容变化率为纯 CS 的 765 倍)、较短的响应/恢复时间 (15/25 s),以及良好的重复性 (5 次循环 RSD=2.08%) 与长时间稳定性 (120 h 无衰减)。进一步地,本研究展示了该传感器在实时呼吸模式识别与非接触式人机交互中的可靠应用,验证了其在可穿戴健康监测与智能交互领域的实用潜力。

本研究不仅为生物基湿度传感器在高湿环境下的性能衰减问题提供了有效的材料解决方案,也为天然高分子与二维材料复合体系在柔性电子、环境感知及智能传感等前沿领域的应用拓展提供了新的设计思路与技术参考。

作者贡献声明:

王宇扬:论文构思和撰写,实验与数据分析;
杜贤若:实验的设计、数据分析及可视化呈现;
叶志俊:实验数据可视化呈现;
郑高峰:实验的设计及验证;
崔景芹:实验数据整理;
颜黄苹:论文构思,论文审核与编辑写作,获取资助。

参考文献:

- [1] ZHANG D Z, WANG M Y, TANG M C, *et al.* Recent progress of diversiform humidity sensors based on versatile nanomaterials and their prospective applications [J]. *Nano Research*, 2023, 16 (10): 11938-11958.
- [2] 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.
- [3] PENG Y, ZHAO Y, CHEN M Q, *et al.* Research advances in microfiber humidity sensors[J]. *Small*, 2018: e1800524.
- [4] LI W W, KONG L Y, XU M Z, *et al.* Microsecond-scale transient thermal sensing enabled by flexible Mo(1-x)W(x)S(2) alloys[J]. *Research*, 2024, 7: 0452.
- [5] ZHANG M X, DUAN Z H, ZHANG B Y, *et al.* Electrochemical humidity sensor enabled self-powered wireless humidity detection system [J]. *Nano Energy*, 2023, 115: 108745.
- [6] 张森浩, 邱东海, 衣宁, 等. 可穿戴柔性电子的快速制备与医疗应用[J]. *光学精密工程*, 2019, 27 (6): 1362-1369.
- ZHANG S H, QIU D H, YIN, *et al.* Rapid preparation and medical application of wearable Flexible electronics[J]. *Opt. Precision Eng.*, 2019, 27(6): 1362-1369. (in Chinese)
- [7] PARK S J, JEON J Y, HA T J. Wearable humidity sensors based on bar-printed poly(ionic liquid) for real-time humidity monitoring systems [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2022, 354: 131248.
- [8] KUSHWAHA C S, SINGH P, SHUKLA S K, *et al.* Advances in conducting polymer nanocomposite based chemical sensors: an overview [J]. *Materials Science and Engineering: B*, 2022, 284: 115856.
- [9] 赵振刚, 刘晓为, 王鑫, 等. 基于555多谐振荡器检测的碳纳米管湿敏传感器[J]. *光学精密工程*, 2011, 19(1): 118-123.
- ZHAO Z G, LIU X W, WANG X, *et al.* Carbon nanotube sensors based on 555 multivibrators [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2011, 19(1): 118-123. (in Chinese)
- [10] XING J Q, XU M Q, XU K C, *et al.* Preparation of aluminum-based porous Al₂O₃ humidity-sensitive thin film sensors by microarc oxidation [J]. *Integrated Ferroelectrics*, 2024, 240(1): 113-120.
- [11] LI P, YU S G, LIANG C Y, *et al.* Preparation and properties study of high performance Eu₂Sn₂O₇ - SnO₂ composites humidity sensor [J]. *Ceramics International*, 2024, 50(13): 24662-24669.
- [12] KUMARI P, KUMAR A, YADAV A, *et al.* High performance humidity sensor based on a graphene oxide - chitosan composite [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2025, 27(6): 3420-3429.
- [13] HE A N, YAN H P, ZHENG G F, *et al.* A high-sensitive capacitive humidity sensor based on chitosan-sodium chloride composite material [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2024, 699: 134740.
- [14] HAN Q Y, LI M Z, LIU C, *et al.* A multifunctional anti-swelling hydrogel with high stretchability and adhesion for wearable flexible sensors [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2026, 14(1): 372-384.
- [15] QI P J, XU Z W, ZHANG T, *et al.* Chitosan wrapped multiwalled carbon nanotubes as quartz crystal microbalance sensing material for humidity detection [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2020, 560: 284-292.
- [16] ZHANG D Z, MAO R Y, SONG X S, *et al.* Humidity sensing properties and respiratory behavior detection based on chitosan-halloysite nanotubes film coated QCM sensor combined with support vector machine [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2023, 374: 132824.
- [17] SONG H Q, ZHU X X, YANG E Y, *et al.* A QCM humidity sensor based on MoS₂ nanoflower-modified chitosan composite with high quality factor [J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 2023, 70(4): 1849-1853.
- [18] LIU X, DENG C Y, WEI H, *et al.* High-sensitive uncooled mid-wave infrared photodetector based on PtSe₂/MoTe₂ heterojunction with fast speed [J]. *Advanced Functional Materials*, 2025, 35(30): 2423102.
- [19] BURMAN D, SANTRA S, PRAMANIK P, *et al.* Pt decorated MoS₂ nanoflakes for ultrasensitive resistive humidity sensor [J]. *Nanotechnology*, 2018, 29(11): 115504.
- [20] TANG K, CHEN X D, DING X, *et al.* MoS₂/

- graphene oxide/C₆₀-OH nanostructures deposited on a quartz crystal microbalance transducer for humidity sensing[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2021, 4(10): 10810-10818.
- [21] GUO L F, LI X Y, LI W X, *et al.* High-sensitive humidity sensor based on MoS₂/graphene oxide quantum dot nanocomposite[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2022, 287: 126146.
- [22] ZHYLTSOVA S V, LEONOVA N G, LYSENKOV E A. Effect of epoxy oligomer on the hierarchical structure of silica nanoparticles formed in a polymer matrix[J]. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 2020, 56(4): 275-282.
- [23] PRAMANIK S, SALI V. Connecting the dots in drug delivery: a tour d' horizon of chitosan-based nanocarriers system [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 169: 103-121.
- [24] WANG S M, WANG Z, QIN J Q, *et al.* Nanocrystalline MoS₂ through directional growth along the (002) crystal plane under high pressure [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2011, 130(1): 170-174.
- [25] PENG S J, LIU S X, SUN Y J, *et al.* Facile preparation and characterization of poly(vinyl alcohol)-NaCl-glycerol supramolecular hydrogel electrolyte [J]. *European Polymer Journal*, 2018, 106: 206-213.
- [26] KOLHE P, KANNAN R M. Improvement in ductility of chitosan through blending and copolymerization with PEG: FTIR investigation of molecular interactions[J]. *Biomacromolecules*, 2003, 4(1): 173-180.
- [27] PEM B, BRKLJAČA Z, PHILIPPE A, *et al.* FTIR spectroscopy and molecular level insight of diluted aqueous solutions of acetic acid[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2023, 302: 123135.
- [28] MUNEEB-UR-RAHMAN, SHAH G, ULLAH A, *et al.* Resistive- and capacitive-type humidity and temperature sensors based on a novel caged nickel sulfide for environmental monitoring [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2020, 31(4): 3557-3563.
- [29] TRIPATHY A, SHARMA P, PRAMANIK S, *et al.* Armalcolite nanocomposite: a new paradigm for flexible capacitive humidity sensor [J]. *IEEE Sensors Journal*, 2021, 21(13): 14685-14692.
- [30] AHMAD Z, TOUATIF, ZAFAR Q, *et al.* Integrated capacitive and resistive humidity transduction via surface type nickel phthalocyanine based sensor[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2017, 12(4): 3012-3019.
- [31] TAN L, SUN B B, LUO W, *et al.* Enhanced mechanical property and water solubility of polyvinyl alcohol film via constructing hydrogen-bond network by adding carboxymethyl chitosan [J]. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 2024, 61(1): 31-39.
- [32] TÜRK S. Characterization of chitosan/polyethylenimine film layer as a novel anti-fog coating surface [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2022, 139(37): e52884.
- [33] WANG J, LI Z L. Electric field modulated configuration and orientation of aqueous molecule chains [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2024, 161(9): 0222122.
- [34] JOSEPH T, GHORBANI-ASL M, BATZILL M, *et al.* Water dissociation and association on mirror twin boundaries in two-dimensional MoSe₂: insights from density functional theory calculations [J]. *Nanoscale Advances*, 2021, 3(24): 6992-7001.
- [35] ZHANG H, YONG M, HU T, *et al.* Multifunctional intercalants create stable subnanochannels in MoS₂ membranes for wastewater treatment [J]. *Nature Communications*, 2025, 16: 8353.
- [36] QI P J, ZHANG T, SHAO J R, *et al.* A QCM humidity sensor constructed by graphene quantum dots and chitosan composites[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2019, 287: 93-101.
- [37] CHANI M T S, KARIMOV K S, KHAN S B, *et al.* Impedimetric humidity and temperature sensing properties of chitosan-CuMn₂O₄ spinel nanocomposite [J]. *Ceramics International*, 2019, 45(8): 10565-10571.
- [38] QI P J, XU Z W, ZHOU T T, *et al.* Study on a quartz crystal microbalance sensor based on chitosan-functionalized mesoporous silica for humidity detection[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2021, 583: 340-350.
- [39] SIDDIQUI M S, MANDAL A, KALITA H, *et al.* Highly sensitive few-layer MoS₂ nanosheets as a stable soil moisture and humidity sensor[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2022, 365:

- 131930.
- [40] KITTAKA S, YAMAGUCHI K, TAKAHARA S. High physisorption affinity of water molecules to the hydroxylated aluminum oxide (0 0 1) surface [J]. *Journal of colloid and interface science*, 2012, 368(1): 552-557.
- [41] KE N F, SI F C, MA H L, *et al.* Fully flexible humidity sensor with fast response and high response based on rGO/MoS₂ for human respiration monitoring and nontouch switches [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2025, 17(1): 2317-2326.
- [42] LIN W D, CHANG H M, WU R J. Applied novel sensing material graphene/polypyrrole for humidity sensor [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, 181: 326-331.
- [43] CUI S Y, LU Y Y, KONG D P, *et al.* Laser direct writing of Ga₂O₃/liquid metal-based flexible humidity sensors [J]. *Opto-Electronic Advances*, 2023, 6(7): 220172.
- [44] WANG P L, WU J W, XIAO X L, *et al.* Engineering injectable coassembled hydrogel by photo-thermal driven chitosan-stabilized MoS₂ nanosheets for infected wound healing [J]. *ACS Nano*, 2024, 18(39): 26961-26974.
- [45] ROY S, MONDAL A, YADAV V, *et al.* Mechanistic insight into the antibacterial activity of chitosan exfoliated MoS₂ nanosheets: membrane damage, metabolic inactivation, and oxidative stress [J]. *ACS Applied Bio Materials*, 2019, 2(7): 2738-2755.
- [46] TANPICHA S, YUWAWECH K, WIMOLMALA E, *et al.* Enhanced physical, mechanical and barrier properties of chitosan films via tannic acid cross-linking [J]. *RSC advances*, 2025, 15(37): 30742-30757.
- [47] KAPATSI S, TARAS R, VARCHUK D, *et al.* Influence of calcium crosslinker form on alginate hydrogel properties [J]. *Gels*, 2025, 11(11): 885.

作者简介:



王宇扬(2003—),女,湖北孝感人,硕士研究生,2024年于武汉轻工大学获得学士学位,主要从事微纳传感器设计与制备研究。E-mail: wangyuyang1@stu.xmu.edu.cn

通讯作者:



颜黄苹(1975—),女,福建漳州人,博士,助理教授,硕士生导师,1999年、2002年、2010年于厦门大学分别获得学士、硕士与博士学位,主要从事微纳传感与检测、激光微纳加工及应用等方面的研究。E-mail: hpyan@xmu.edu.cn