文章编号: 1007 - 4252(2023) 04 - 0004 - 257 DOI: 10.20027/j.gncq.2023.0030

温度不敏感的柔性氧化石墨烯湿度传感器研究

任明科[1],赵全亮[1],张怀文[2],张萌颖[1],王兴涛[3],何广平[1]
(1. 北方工业大学机械与材料工程学院,北京,100144)
(2. 中国石油集团工程技术研究院有限公司,北京,102206)
(3.遵义师范学院工学院,遵义,563006)

摘要: 本文设计并制作了一种氧化石墨烯(GO) 柔性湿度传感器,通过阻抗分析测试法,分别比较了温度对其电阻和电容湿敏特性的影响,并研究了其动态响应特性。结果表明,电阻工作模式的 GO 柔性湿度传感器湿敏特性受温度影响较大,而电容工作模式则几乎对温度不敏感。当湿度为 50% 时,传感器的响应时间和恢复时间分别约为 1.7s 和 8.4s。同时,验证了该传感器可实现穿戴式人体呼吸频率的监测。

关键词: 湿度传感器; 氧化石墨烯; 温度影响; 呼吸监测;
中图分类号: TP212.3 **文献标志码:** A

A Temperature-insensitive Flexible Graphene Oxide Humidity Sensor

REN Ming-ke[1], ZHAO Quan-liang[1], Zhang Huai-wen[2], ZHANG Meng-ying[1], WANG Xing-tao[3], HE Guang-ping[1]
(1. School of Mechanical and Materials Engineering, North China Univ. of Tech., Beijing, 100144, China)
(2. CNPC Engineering Technology R&D Company Limited, 102206, Beijing, China)
(3. College of Engineering and Technology, Zunyi Normal University, 563006, Zunyi, China)

Abstract: A flexible humidity sensor based on graphene oxide (GO) was designed and fabricated in this paper. The effect of temperature on its resistive and capacitive humidity sensitive characteristics were compared respectively by impedance analysis test method later. And its dynamic response characteristics were investigated. The results show that the humidity sensitivity of the GO flexible humidity sensor in the resistive mode of operation is strongly influenced by temperature, while the capacitive mode of operation is almost insensitive to temperature. The response time and recovery time of the sensor are about 1.7s and 8.4s respectively when the humidity is 50%, and it is also verified that the sensor can be used for weara-

收稿日期: 2023-07-06; **修订日期:** 2023-07-24
基金项目: 复杂系统管理与控制国家重点实验室开放课题(20210103) ,遵义市红花岗区科技计划项目(2022-09) ,遵义师范学院服务地方产业革命项目(2022-01) ,遵义师范学院"2023 年学术新苗培养及创新探索项目"培育项目(2023-01-03) .
作者简介: 任明科(1997-) ,女,硕士,主要研究方向为氧化石墨烯及其器件(E-mail: rmk1170128923@ 163.com) .
通信作者: 赵全亮(1980-) ,男,博士,教授,主要研究方向为功能材料与微纳器件. (E-mail: zql-01@ 163.com) .

ble human respiration rate monitoring.

Key words: Humidity sensors; graphene oxide; temperature effects; respiration monitoring

0 引言

湿度是一个与人类生活息息相关的物理量，随着人们生活水平的提升和对健康的重视以及人工智能的发展，湿度传感器在消费电子、智能家居和医疗领域备受关注[1-2]。异常的呼吸频率变化可以预示许多疾病信号(例如贫血、哮喘、呼吸暂停、睡眠障碍、焦虑症等)[3]。而水蒸气是人体呼出气体的重要组成部分，通过实时监测呼吸湿度值以反映呼吸频率。从而监测人体的健康状况，并诊断一些潜在疾病[4,5]。因此，湿度传感器在呼吸监测上的应用研究成为众多学者关注的重点。

目前，用于湿度传感器的材料包括陶瓷纳米材料、金属氧化物、聚合物和碳基材料等[6-9]。其中，氧化石墨烯(GO)作为一种二维碳材料，其表面上具有丰富的含氧官能团(包括羟基、环氧和羧酸基团)，有很强的亲水性，在低湿环境下有较高的电阻，是湿度传感器的一个热门研究材料[10]。基于GO材料的湿度传感器的原理可主要分为电阻型、电容型、光纤型、石英晶体质量型和声表面波型等[11-15]。GO片由于具有大的表面体积比和独特的二维结构，有利于提供大的表面反应位点，因此基于GO的湿度传感器可以对水分子的吸附和解吸做出快速响应[16]。并且已有研究表明GO湿度传感器的响应时间可低至毫秒级(约为30ms)[17]，GO湿度传感器的超快响应时间让其在人类呼吸监测上也有了应用前景。

温度和湿度作为环境中密不可分的两个物理量，温度对湿度传感器的影响也不容忽略。然而，已有研究表明氧化石墨烯不仅对湿度敏感，同时对温度也很敏感。Borini等人的研究表明温度对GO的湿度传感特性度有重要影响，但并未将温度对其湿度传感性能的影响进行论述，也没有单独测试GO的温度传感性能[17]。Descent等人利用热转印和供体带技术分别印刷了GO湿度传感器和GO温度传感器，并分别对GO温度传感器的温度传感性能和GO湿度传感器的湿度传感性能进行了简单测试。但其关注的重点是它的制备技术，也并未深入研究温度和湿度之间的相互影响[18]。

本文设计并制作了一种柔性GO湿度传感器，并通过阻抗分析测试法，分别比较了温度对其电阻和电容湿敏特性的影响。结果表明，GO湿度传感器电容湿敏特性对温度不敏感，可实现穿戴式人体呼吸频率的监测。

1 制作与测试

1.1 GO的制备

本实验采用改进的Hummers方法制备GO，可参考我们的前期工作[19]。具体过程是，首先将石墨粉末(2g)和$NaNO_3$(1g)加入浓H_2SO_4(120mL)中，冰浴搅拌1小时后，缓慢加入$KMnO_4$(6g)搅拌2小时。然后，将混合物溶液倒入去离子水中(200mL)以除去过量的氧化剂，再加入到H_2O_2(5%，50mL)中静置12小时。最后，用H_2SO_4、H_2O_2、HCl和水溶液洗涤沉淀物，得到棕色GO水悬浊液。

1.2 柔性GO湿度传感器的制作

柔性GO湿度传感器的结构如图1所示。该传感器共分为3层。从下至上分别为聚酰亚胺(PI)衬底、银浆印刷叉指电极、GO薄膜。当施加不同频率的交流电信号下，这种结构的GO湿度传感器既可以通过测量其低频阻抗使其工作在电阻模式，也可以测量其高频阻抗实现电容模式，即该传感器既可以作为电阻型湿敏传感器，也可以作为电容型湿敏传感器。

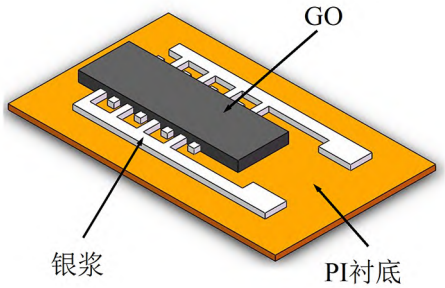

图1 柔性GO湿度传感器的结构。

Fig.1 Structure of flexible GO humidity sensor.

柔性GO湿度传感器的制作流程如图2所示。首先将厚度为125 μm PI薄膜进行等离子体表面处

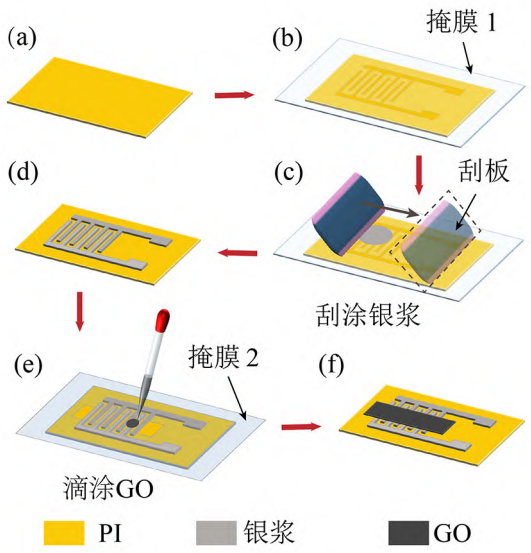

图 2　柔性 GO 湿度传感器的制作流程。(a) 等离子体表面处理的 PI 薄膜; (b) 制作掩膜 1; (c) 刮涂银浆; (d) 去除掩膜 1 后的银浆叉指电极; (e) 制作掩膜 2 并滴涂 GO 悬浊液; (f) 去除掩膜 2 后的完整器件。

Fig.2 Manufacturing process of flexible GO humidity sensor. (a) PI thin film with plasma surface treatment; (b) Fabrication of a mask 1; (c) Scraping silver paste; (d) Silver paste interdigital electrode after removing mask 1; (e) Make mask 2 and apply GO suspension dropwise; (f) Complete device after removal of mask 2.

理，以增强 PI 衬底和银浆以及 GO 薄膜的粘合强度，如图 2(a) 所示; 然后在 PI 衬底上固定一层 50 μm 厚的聚丙烯薄膜胶带，通过刻纸机在聚丙烯薄膜表面刻出叉指电极的形状，形成掩膜 1，如图 2(b) 所示; 接着在掩膜 1 表面滴涂银颗粒含量为 68%且方阻≤0.2 Ω的导电银浆(苏州普强导电涂料有限公司) ，并用刮板刮抹形成厚度均匀且连续的平面，如图 2(c) 所示; 将其置于 60℃下加热 5 分钟，待银浆固化后去除掩膜 1 完成叉指电极的制作，如图 2(d) 所示; 接下来，在叉指电极表面放置一层热释放胶带，刻制形成如图 2(e) 所示的掩膜 2，并滴涂 GO 悬浊液，60℃下加热 10 分钟后，去除掩膜 2 完成 GO 薄膜的制备，如图 2(f) 所示。最后，利用银浆焊接固定导线以备测试。

1.3　柔性 GO 湿度传感器的表征和测试

采用原子力显微镜(AFM，Bruker，Multimode 8) 表征 GO 表面形貌。采用共聚焦显微拉曼成像仪(WITec，Alpha300R) 表征 GO 分子结构。采用阻抗分析仪(Keysight E4990A，20Hz-120MHz) 测量 GO 湿度传感器输出阻抗。采用 LCR 数字电桥(Victor 4092E，10Hz-1MHz) 测量 GO 湿度传感器输出电容变化。USB 型温湿记录仪(建大仁科，Cos-03) 记录测试环境温度湿度变化。

2　测试结果与分析

2.1　柔性 GO 湿度传感器的表征与分析

图 3(a) 为柔性 GO 湿度传感器照片，包含了 GO 湿度传感器以及用银浆焊接固定的导线。结果表明，该 GO 湿度传感器能够实现弯曲变形，具有较好的柔性。图 3(b) 为 GO 的拉曼光谱图，在 1612cm^{-1}处的 G 峰对应石墨的 sp^{2}杂化结构，这个振动峰是石墨烯主要的特征之一，即超大的共轭 π 键。1349 cm^{-1}处的 D 峰来自于 sp^{2}杂化碳原子环的环呼吸振动模式，表现了碳晶格的缺陷和无序，这是由于在制备过程中，引入了羧基、羟基和环氧等含氧基团。I_D/I_G越大，表明 GO 的含氧基团越多，氧化程度越高。本文中 $I_D/I_G = 0.96$，表明所制备的 GO 氧化程度较高。又由于含氧基团的数量与 GO 的亲水性能正相关，因此 I_D/I_G比值是判断 GO 湿度传感能力的一个标准。图 3(c) (d) 分别为 GO 的 AFM 照片及其单层薄片边缘的厚度测量。已有研究表明，单层 GO 厚度约为 1nm [20] ，而图 3(d) 显示本实验所制备的单层 GO 薄片厚度约为 2.14nm，因此，本文制备的 GO 薄片大约包含 2 层单层氧化石墨烯。

2.2　湿度传感器的静态性能测试与分析

图 4 为柔性 GO 湿度传感器在不同温度和湿度下的测试阻抗 Bode 图，其中横坐标 f 为测试频率，纵坐标 |Z| 为阻抗模。可以看出，当测试交流信号频率较低时，所有 |Z| 随频率增加呈略微下降趋势; 当高于一定频率时，|Z| 随频率增加呈一定斜率直线下降。通常，这种传感器的曲线特征可以用电容和电阻并联的等效电路模型表示 [21] 。对于此等效电路模型，曲线在低频略微下降区域主要表现为电阻特性，此时等效电阻 $R \approx |Z|$; 而在高频斜直线下降区域则主要表现为电容特性，等效电容 $C \approx 1/(2\pi f|Z|)$。因此，通过测量低频或高频信号的 |Z|，就可以分别实现 GO 湿度传感器的电阻型或电容型工

作模式。

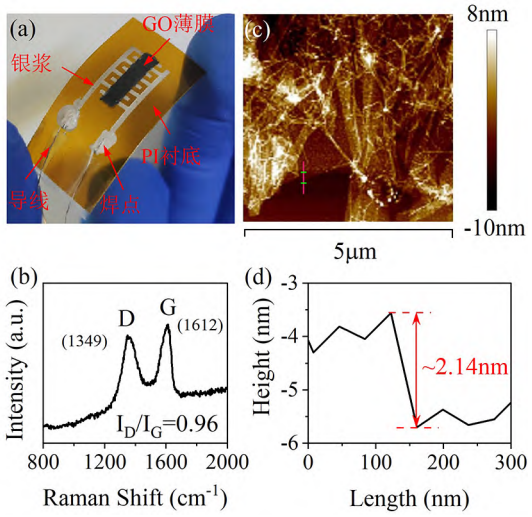

图 3 柔性 GO 湿度传感器的表征。(a) 柔性 GO 湿度传感器的照片;(b) 为 GO 拉曼光谱图;(c) GO 的 AFM 图片;(d) 为 GO 在图 3(b) AFM 照片上红线标记处的台阶厚度曲线。

Fig. 3 Characterization of flexible GO humidity sensor. (a) Photos of flexible GO humidity sensor; (b) Raman spectrogram of GO; (c) AFM image of GO; (d) Is the step thickness curve of GO at the red line mark on the AFM photo in Fig. 3 (c).

图 4(a)、4(b)、4(c) 分别是湿度条件为 40%、50%、60%时测试的不同温度(26℃~43℃)条件下的测试阻抗 Bode 图。当湿度条件固定时,GO 湿度传感器的低频阻抗随着温度的升高而下降(右上方的插图)。而高频阻抗则基本没有变化。图 4(d)、4(e)、4(f) 分别是温度条件为 26℃、33℃、41℃时测试的不同湿度(30%~80%)条件下的测试阻抗 Bode 图。当温度不变时,随着湿度的升高,GO 湿度传感器的低频阻抗降低更为明显,同时曲线的转折点向高频率方向移动,高频阻抗变化开始明显。

图 5 为以 10^2 Hz 和 10^6 Hz 频率测得的柔性 GO 湿度传感器在不同室温范围和湿度条件下的低频阻抗(即等效电阻 R)和高频阻抗(即等效电容 C)。图 5(a) 是湿度为 50%时,GO 湿度传感器的电阻和电容分别与温度的关系曲线。随着温度的升高,GO 湿度传感器的 R 逐渐减小;当温度升高至 40℃时,R 值趋于稳定。然而,在此温度范围内,C 值几乎没有变化。

温度对 GO 湿度传感器的电阻和电容的影响与 GO 材料自身的性质有很大关系。由于 GO 中氧原子的电负性比碳原子的电负性大,其可看作是一种 p 型掺杂的半导体材料[22],并且其导电方式属于电子传导,电导率为

$$\sigma_e = ne\mu \quad (1)$$

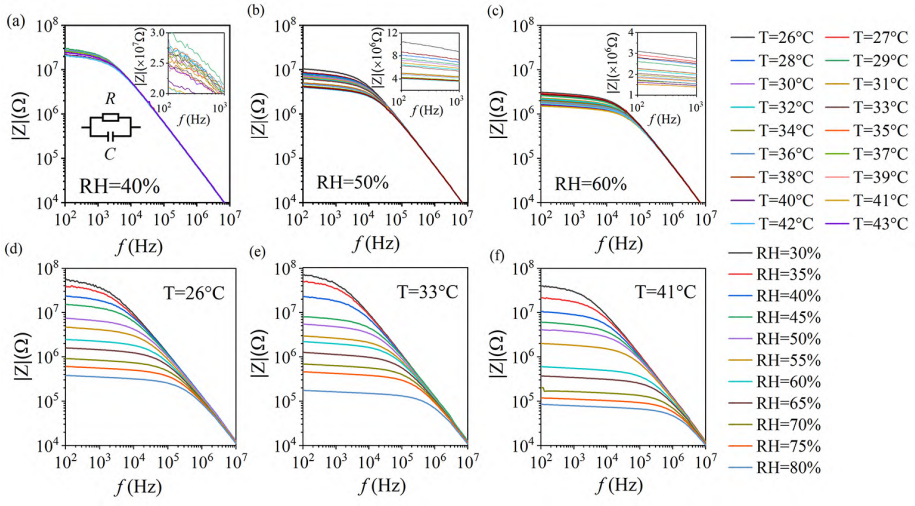

图 4 柔性 GO 湿度传感器的 Bode 图.(a)(b)(c) 分别为湿度在 40%、50%、60%条件下时温度为 26℃~43 °的 Bode 图;(d)(e)(f) 分别为温度在 26℃、33%℃、41%℃条件下时湿度为 30%~80%的 Bode 图。其中,(a) 图左下方插图为电阻和电容并联的等效电路模型。

Fig. 4 Bode plots of flexible GO humidity sensor. (a-c) Bode plots of the impedance under different temperature (26℃~43℃) conditions at humidity levels of 40%, 50%, and 60%, respectively; (d-f) Bode plots of the impedance under different humidity (30%~80%) conditions at temperatures of 26℃, 33℃, and 41℃, respectively. The lower left illustration of (a) is the equivalent circuit model of resistance and capacitance in parallel.

式中 n 为载流子浓度，e 为电子电荷量，μ为迁移率，其中载流子浓度和迁移率均受温度影响[23]。当温度在 26℃～43℃时，半导体材料的本征激发可以忽略，载流子主要由杂质电离提供，它随温度升高而增加。此温度条件下材料中的散射主要由电离杂质决定，因此迁移率

$$\mu \propto bT^{\frac{3}{2}} \tag{2}$$

也随温度升高而增大。故 GO 电导率随温度升高而增大，电阻随温度的升高而下降。然而，在测试频率为 10^6Hz，GO 的极化方式主要为电子位移极化，在材料一定时，极化质点数和极化率几乎不受温度的影响，故介电常数几乎不发生变化，等效电容也几乎不产生变化[23]。

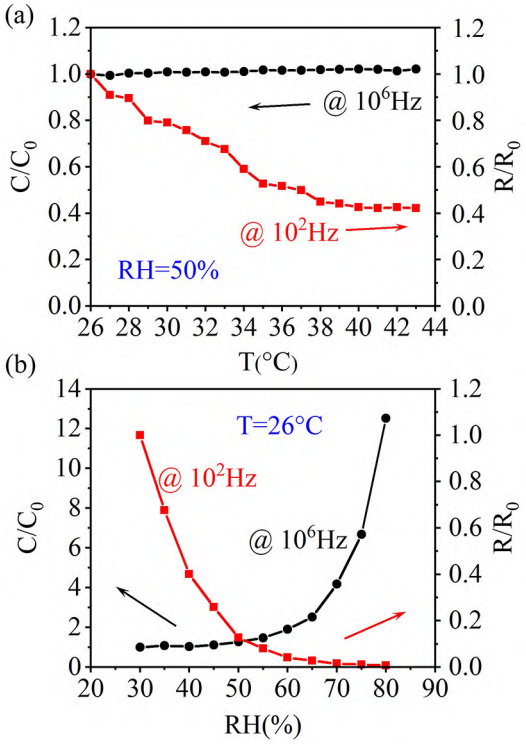

图 5（a）柔性 GO 湿度传感器的温度分别与电容和电阻的关系曲线；（b）柔性 GO 湿度传感器的湿度分别与电容和电阻的关系曲线。

Fig. 5 (a) Relation curve between temperature and capacitance and resistance of flexible GO humidity sensor; (b) Relation curve between humidity and capacitance and resistance of flexible GO humidity sensor.

图 5（b）是温度为 26℃时 GO 湿度传感器的电阻和电容分别与湿度的关系曲线。随着湿度的升高，GO 湿度传感器的电阻先迅速减小后趋势变缓，而电容则是先缓慢而后迅速增大。这是因为 GO 湿度传感器的电阻和电容随湿度变化的趋势与其在不同湿度阶段与水分子结合的方式密切相关。

当湿度较低时，GO 薄膜表面尚未形成连续的水分子，H^+仅通过跳跃传输机制在 GO 表面相邻的羟基官能团间移动[24]，电子传导占主要作用。因此 GO 薄膜的导电能力较差，电阻值较高。随着温度的增大，GO 薄膜表面和层间逐渐形成连续的水分子层，导电机制也逐渐由固有的电子传导占主要传导地位转变为 H^+离子传导占主要传导地位，其导电性能增加，电阻减小。

对于该湿度传感器，其电容值主要取决于不同湿度下 GO 的介电常数。当湿度较低时，介电常数主要受 GO 的电子位移极化影响，因此湿度的变化对介电常数影响较小，电容值变化不大。随着湿度的增大，水分子的极化影响也愈发显著，使整个器件的介电常数迅速增加，电容值也随之增大。

由图 5 可知，电阻和电容都容易受湿度影响，但是在室温附近的 26℃～43℃温度范围内，电阻值在 60%内变化，而电容值变化十分微小。这表明，该传感器采用电容式传感原理，外界环境温度对其影响几乎可以忽略不计，即电容对温度不敏感，能够比电阻式原理获得更高的准确度。因此，选择 GO 湿度传感器工作在电容模式，可以有效屏蔽温度的影响。

2.3　湿度传感器的动态性能测试与分析

图 6（a）为柔性 GO 湿度传感器在 35%、50%和 70%三个湿度时的动态响应曲线，测试频率固定为 10^6Hz。结果表明，GO 湿度传感器在不同湿度范围内都具有良好的重复性。图 6（b）为该传感器在湿度为 50%时的一个周期的动态响应曲线，其响应时间约为 1.7s，恢复时间约为 8.4s。

图 7 为柔性 GO 湿度传感器和商用湿度传感器的动态响应性能的对比曲线。此时，采用随机增加测试湿度。可以看出，GO 湿度传感器与商用湿度传感器动态响应的变化趋势一致，这表明该 GO 湿度传感器具有良好的动态响应。

为了进一步研究该柔性 GO 湿度传感器的性能，将其固定在口罩内，以监测人的呼吸频率，如图 8 所示。图中分别测试了慢、中、快三种呼吸模式下的 GO 湿度传感器的循环动态响应曲线，并通过每个呼吸周期计算其瞬时呼吸频率。由图中看出，慢、

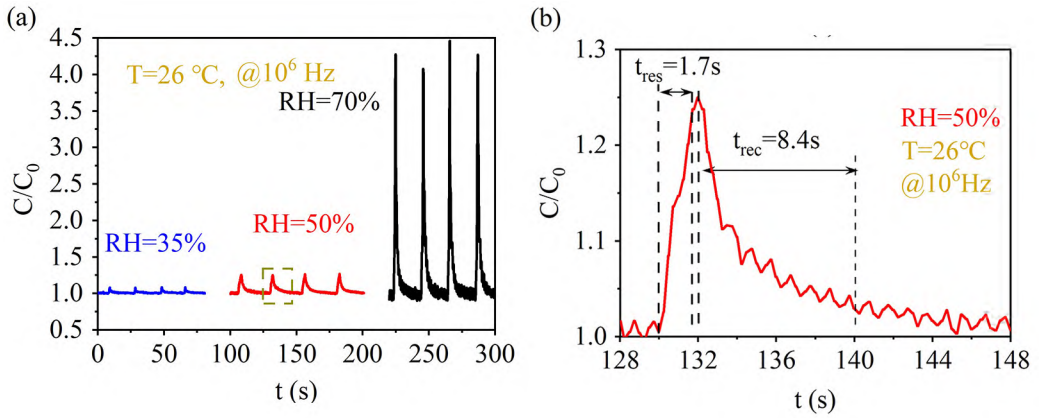

图 6　柔性 GO 湿度传感器动态响应曲线。(a) 传感器在温度为 26℃ 频率为 10^6 Hz 时不同湿度条件下的电容响应曲线；(b) 为(a) 图虚线框内放大图，即温度为 26℃ 频率为 10^6 Hz 湿度为 50%时的电容响应曲线，显示了吸附和解吸过程的响应和恢复时间。

Fig. 6 Dynamic response of flexible GO humidity sensor. (a) Capacitance response of the sensor under different humidity conditions when the temperature is 26℃ and the frequency is 10^6Hz; (b) It is an enlarged diagram in the dashed frame of Fig. (a), and it is the capacitance response when the temperature is 26℃, the frequency is 10^6Hz, and the humidity is 50%, showing the response and recovery time of the adsorption and desorption process.

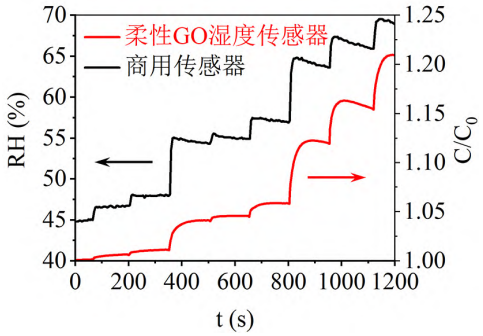

图 7　柔性 GO 湿度传感器和商用传感器的动态响应曲线对比图。

Fig. 7 Comparison of the dynamic response of the flexible GO humidity sensor and commercial sensor.

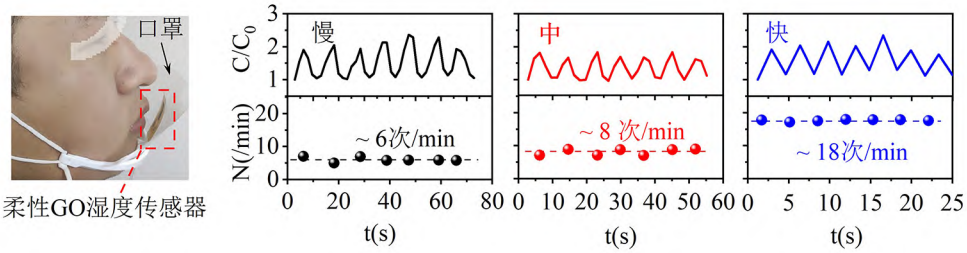

图 8　柔性 GO 湿度传感器在不同呼吸频率下的响应。

Fig. 8 Response of the flexible GO humidity sensor at different breathing frequencies.

中、快三种呼吸模式对应的呼吸频率分别为约 6 次/min、8 次/min、和 18 次/min。这表明该 GO 湿度传感器可以用来监测呼吸频率的变化，从而可以监测人体的生理特征信号。

3 结论

本文制作了一种基于 GO 材料的柔性湿度传感器。对其形貌特征和温度对该传感器的电阻、电容输出的影响以及该传感器的响应特性和其在呼吸检测上的应用进行了研究与分析。结果表明，该传感器可实现弯曲变形; 其输出电阻不仅受湿度影响，还受温度的影响，而输出电容仅受湿度影响，温度对其影响非常小，可以忽略; 在不同的湿度条件下都有较好重复性，在湿度为 50%时的响应时间为 1.7s，恢复时间约为 8.4s。在对呼吸进行监测时，该传感器在三种呼吸频率(6 次/min、8 次/min、和 18 次/min) 下都展现了良好的重复性。柔性 GO 湿度传感器的快速响应以及它在不同湿度条件下和不同呼吸频率下的良好响应特性都为其在呼吸监测上的应用提供了可能。

参考文献:

[1] Guo H Y, Chen J, Tian L, et al. Airflow-induced triboelectric nanogenerator as a self-powered sensor for detecting humidity and airflow rate [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(19): 17184-17189.

[2] Chi H, Liu Y J, Wang F, et al. Highly sensitive and fast response colorimetric humidity sensors based on graphene oxides film [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(36): 19882-19886.

[3] Dai J, Zhao H, Lin X, et al. Ultrafast response polyelectrolyte humidity sensor for respiration monitoring [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(6): 6483 - 6490.

[4] Liu Y, Wang H, Zhao W, et al. Flexible, stretchable sensors for wearable health monitoring: sensing mechanisms, materials, fabrication strategies and features [J]. Sensors, 2018, 18(2): 645.

[5] Zhang D Z, Wang M Y, Zhang W Y, et al. Flexible humidity sensing and portable applications based on $MoSe_2$ Nanoflowers/copper tungstate nanoparticles [J]. Sensors & Actuators, B: Chemical. 2020, 304: 127234.

[6] Hong H P, Jung K H, Kim J H, et al. Percolated pore networks of oxygen plasma - activated multi - walled carbon nanotubes for fast response, high sensitivity capacitive humidity sensors [J]. Nanotechnology, 2013, 24: 085501.

[7] Mcghee J R, Sagu J S, Southee D J, et al. Printed, fully metal oxide, capacitive humidity sensors using conductive indium tin oxide inks [J]. ACS Applied Electronic Materials, 2020, 2(11): 3593 - 3600.

[8] Lazarova K, Bozhilova S, Ivanova S, et al. Flexible and transparent polymer - based optical humidity sensor [J]. Sensors, 2021, 21: 3674.

[9] Hosseini Z S, Zad A I, Ghiass M A, et al. A new approach to flexible humidity sensors using grapheme quantum dots [J]. Journal of Materials Chemistry C, 2017, 35: 8966 - 8973.

[10] 杨芳，张龙，余堃，等. 石墨烯湿敏性能研究进展 [J]. 材料导报, 2018, 32(17): 2940-2948.

[11] Caccami M C, Mulla M Y S, Natale C D, et al. Graphene oxide-based radiofrequency identification wearable sensor for breath monitoring [J]. IET Microwaves Antennas & Propagation, 2018, 12(4): 443-646.

[12] Bi H C, Yin K B, Xie X, et, al. Ultrahigh humidity sensitivity of graphene oxide [J]. Scientific Reports, 3013, 3: 2714.

[13] Chiu Y D, Wu C W, Chiang C C. Tilted Fiber Bragg Grating Sensor with Graphene Oxide Coating for Humidity Sensing. Sensors, 2017, 17(9): 2129.

[14] Yao Y, Chen X D, Li X Y, et al. Investigation of the stability of QCM humidity sensor using graphene oxide as sensing films [J]. Sensors & Actuators, B: Chemical, 2014, 191: 779-783.

[15] Le X H, Liu Y H, Peng L, et al. Surface acoustic wave humidity sensorsbased on uniform and thickness controllable graphene oxide thin films formed by surface tension [J].Microsystems & Nanoengineering, 2019, 5: 36.

[16] Tang M, Zhang C, Zhang J Y, et al. Ultrafast-response humidity sensor with high humidity durability based on a freestanding film of grapheme oxide supramolecular [J]. Physica Status SolidiA - Applications and Materials Science, 2020, 217: 1900869.

[17] Borini S, White R, Wei D, et al. Ultrafast graphene oxide humidity sensors [J]. ACS Nano, 2013, 7(12): 11166-11173.

[18] Descent P, Izquierdo R, Fayomi C. Printing of temperature and humidity sensors onflexible substrates for biomedical applications [C] // 2018 IEEE International Symposium on Circuits and Systems (ISCAS). Florence, Italy: IEEE, 2018: 2379-447x.

[19] Tang M, Zhang C, Zhang J Y, et al. Ultrafast-response humidity sensor with high humidity durability based on a freestanding film of graphene oxide supramolecular [J]. Application and Materials Science, 2020, 217(2): 1900869.

[20] Kim J, Cote L J, Huang J X. Two dimensional soft material: new faces of graphene oxide [J]. Accounts of Chemical Research, 2012,45(8): 1356-1364

[21] 姚尧. 氧化石墨烯的湿敏特性及其在微纳湿度传感器上的应用 [D]. 成都: 西南交通大学,2013.

[22] Kraus J D, Carver K R. Electromagnetics [M]. New York: McGraw-Hill, 1973.

[23] 吕文中,汪小红,范桂芬. 电子材料物理 [M].北京: 科技出版社,2016.

[24] Garcia-Belmonte G, Kytin V, Dittrich T, et al. Effect of humidity on the acconductivity of nanoporous TiO_2 [J]. Journal of Applied Physics, 2007, 94(8): 5261.