

# 面向畜禽场景氨气检测的无源 RFID 传感标签研制及应用

时国龙<sup>1,2</sup>, 胡国平<sup>1</sup>, 蔡家柱<sup>3</sup>, 马文涛<sup>1</sup>, 丁鼎<sup>1</sup>, 武文辉<sup>1</sup>

(1. 安徽农业大学信息与人工智能学院, 合肥 230036; 2. 农业农村部农业传感器重点实验室, 合肥 230036;  
3. 安徽哈泰智能科技有限公司, 合肥 230601)

**摘要:** 氨气是畜禽场景中的主要有害气体之一, 针对有源传感器不适于电路有线连接受限的畜禽场景问题, 该研究基于高频电磁仿真软件 (high frequency structure simulator, HFSS) 设计了无源传感器仿真模型, 选择聚酰亚胺 (polyimide, PI) 作为基板材料, 采用丝网印刷技术研制了基于射频识别 (radio frequency identification, RFID) 原理的无源氨气传感标签。通过对氨气无源检测原理的解析, 选择了具有高表面积的碳纳米管作为氨气敏感材料, 推导了通过测量射频接收功率变化实现无源检测的数学模型; 考虑谐振频率的动态调整, 无源 RFID 传感标签采用开口间隙可调的裂环谐振器结构, 通过分析传输系数的变化对 RFID 传感标签的检测过程进行模拟; 搭建了用于实验室和畜禽场景氨气检测的射频测试系统, 围绕功率反射系数、谐振频率、传输系数开展测试分析。试验结果表明, 该标签检测效率易受到二氧化碳、温湿度因素的影响, 由于人工切割、基板变形、环境干扰等因素, 实物标签的谐振频率与 2.4 GHz 的仿真谐振频率之间存在 0.05 GHz 左右的偏差, 传感标签的灵敏度约为 15 MHz·L/mg, 最大阅读距离为 24 cm, 相比于商用氨气传感器, 该传感标签在使用寿命、响应时间方面有明显优势。研究结果为畜禽场景的氨气无源检测提供了有效的理论和实践依据。

**关键词:** 氨气; 无源检测; 无线传感器; 畜禽环境; RFID 标签

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.202402048

中图分类号: S126

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2024)-18-0202-08

时国龙, 胡国平, 蔡家柱, 等. 面向畜禽场景氨气检测的无源 RFID 传感标签研制及应用[J]. 农业工程学报, 2024, 40(18): 202-209. doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.202402048 <http://www.tcsae.org>

SHI Guolong, HU Guoping, CAI Jiazhu, et al. Development and application of the passive RFID sensing tags for ammonia detection in livestock and poultry environment[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2024, 40(18): 202-209. (in Chinese with English abstract) doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.202402048 <http://www.tcsae.org>

## 0 引言

氨气是畜禽养殖与腐化场景中的主要有害气体之一, 美国和欧洲环境署推测大约有 80% 的氨气来源于畜牧业<sup>[1]</sup>。畜禽长期处于低浓度氨气环境下, 会造成慢性中毒, 体质变弱, 抵抗力降低, 生殖能力下降, 发病率和死亡率升高<sup>[2]</sup>; 养殖场内过高的氨气浓度对工作人员有着潜在的健康威胁。传统的畜禽养殖与腐化场景氨气检测通常采用半导体式<sup>[3]</sup>、电化学式<sup>[4]</sup>和光学式<sup>[5-6]</sup>等有源检测方法, 有源检测方法增加了能源消耗, 热量集聚可能会影响检测系统性能, 不适于电路有线连接受限的畜禽养殖场景。此外, 半导体检测法存在灵敏度衰减、工作温度高等缺点, 电化学检测法电极使用寿命短, 维护成本高; 光谱学、质谱法、气相色谱法等仪器成本较高, 便携性差, 不适于生产场景的常规检测。因此, 氨气无源检测研究对于电路有线连接受限的畜禽场景具有重要意义。

随着设备传感和无线通信能力的共存和整合, 射频识别 (radio frequency identification, RFID) 以其轻便、价格合理、通用性强等优点得到了广泛应用, 成为识别传感的重要媒介。其中, 无源 RFID 标签具有理论上的“无限”使用寿命, 无需使用集成电路, 适用于独立的非接触式对象监测<sup>[7]</sup>。RFID 的普适性部署提高了无线检测效率、可扩展性和可移植性, 减少不必要的成本。此外, RFID 可以提供重要的射频跨域感知信息, 如目标的身份和位置<sup>[8]</sup>。贝哲斯咨询预测全球射频识别标签市场规模预计在 2027 年达到 1 255.48 亿元, 在预测期内年均复合增长率将会达到 17.23%, 大部分增长来自无源射频标签<sup>[9]</sup>。

自美国乔治亚理工学院 YANG 等<sup>[10]</sup>首次使用喷墨技术打印出碳纳米管负载 RFID 标签以来, 研究人员持续尝试设计和制作高性能 RFID 标签作为氨气无源检测器件。加拿大曼尼托巴大学 RAJU 等<sup>[11]</sup>利用双频环形天线接收正交极化的输入询问信号, 基于变电容二极管传导方案, 测出了与氨气浓度呈准线性关系的谐振频率偏移, 检测下限达到 20 mg/L。澳大利亚蒙纳士大学 FATHI 等<sup>[12]</sup>、台湾长庚大学 KAO 等<sup>[13]</sup>将射频识别传感器建模为阻抗可变模型, 中心谐振频率处的峰值对氨气吸附材料的电导率敏感, 指出氨气吸附导致的负载阻抗变化影响射频标签的雷达散射截面或者回波损耗。美国

收稿日期: 2024-02-17 修订日期: 2024-08-04

基金项目: 国家自然科学基金项目 (62303018); 安徽省高校协同创新项目 (GXXT-2023-075); 农业部农业传感器重点实验室开放课题 (KLAS2022KF008)

作者简介: 时国龙, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为智能感知与信息处理。Email: shigl@ahau.edu.cn

中国农业工程学会会员: 时国龙 (B041213367S)

密西根州立大学 KARUPPUSWAMI 等<sup>[14]</sup>提出了一种射频识别耦合无源数字传感器的标签，涂有氨气高亲和力的聚苯胺薄膜电容被用作敏感元件，同时使用了两种不同的测量技术评估了传感器灵敏度，包括无线近场技术（电容变化）和直接探测技术（电阻变化），试验发现电阻变化的重复性系数高于电容变化的重复性系数，电阻测量比电容测量更稳定。

近年来，国内学者对氨气无源检测也开展了相关研究，夏雨人等<sup>[15-16]</sup>指出当 RFID 标签传感器加载不同电阻和电容负载时，回波损耗受负载介电常数虚部影响，谐振频率偏移由实部变化引起。吉林大学 WANG 等<sup>[17]</sup>通过测量无线传感器反射系数变化实现了氨气检测，传感器在室温条件下表现出了优异的检测性能，包括良好的选择性、重复性、线性度和稳定性，敏感材料的介电常数被证明与氨气浓度密切相关，同时发现传感器性能受湿度影响小。中北大学电子测试技术国家级重点实验室王雅等<sup>[18]</sup>根据电感耦合原理研制出谐振式无源无线氨气传感器，气敏膜吸附氨气分子后介电常数及电导率的变化影响了敏感单元的电阻和电容值，根据驻波比设计出信号读取电路的整体框架并实现了氨气无源检测。当 RFID 标签传感器加载不同的阻性和容性负载时，回波损耗受负载介电常数虚部的影响，谐振频率则由实部的变化引起<sup>[19]</sup>。综上所述，现有的无源检测方法以电磁波特征变化作为度量依据，只能在理想的检测环境中获得较好的试验结果<sup>[20]</sup>。

针对上述问题，本研究拟基于高频电磁仿真软件（high frequency structure simulator, HFSS），设计无源 RFID 标签传感器仿真模型；针对实验室和畜禽场景，选择合适的基板材料，利用丝网印刷技术制作 RFID 标签实物并搭建测试系统，研究氨气无源检测原理，同时讨论检测过程中的关键特征参数变化，分析无源 RFID 传感标签的交叉敏感和温湿度特性；对比 RFID 标签传感器与商用氨气传感器的主要参数，以验证该标签传感器的实际应用前景。

## 1 氨气无源射频检测原理与方法

### 1.1 无源射频检测原理

碳纳米管具有高表面积、快速的电子转移动力学和良好的电催化性能，在室温下具有良好的氨气吸附特性<sup>[21]</sup>，是可以长期保持稳定的低成本敏感材料，广泛应用于无源检测场景<sup>[22]</sup>。当氨气分子接触碳纳米管表面后，注入电子或空穴会引起载流子浓度的变化，从而引起碳纳米管电阻值的变化。此外，通过改变碳纳米管类型或掺杂其他材料，可以有效提高氨气检测的选择性<sup>[23]</sup>。负载碳纳米管的 RFID 标签可以在室温下实现氨气检测，氨气和敏感材料负载表面自由载流子之间的吸附会导致天线频率失谐或阻抗失配，从而影响 RFID 后向散射信号域特性（图 1）。反射电磁波的谐振频率和功率变化在阅读端被检测到，以谐振频率或反射功率的变化指示待测气体含量，可以消除检测器件的调理电路、微控制器

单元和射频模块等。氨气无源射频检测过程中的信号特征变化示意如图 2 所示，无源射频检测过程中的电磁波信号特征变化主要包括谐振转换、雷达散射截面改变和回波损耗变化。

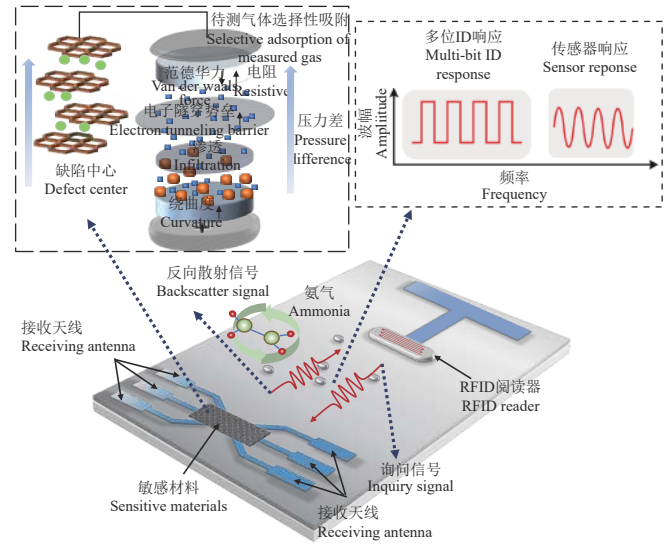


图 1 碳纳米管负载 RFID 的氨气无源检测原理

Fig.1 Passive ammonia detection principle of carbon nanotube loaded RFID tag

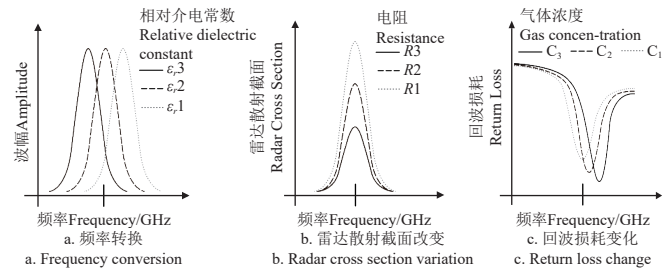


图 2 无源射频检测过程中的主要信号特征变化

Fig.2 Major signal characteristic changes during passive RFID detection

碳纳米管分为多壁和单壁碳纳米管，本研究采用多壁碳纳米管作为敏感材料，多壁碳纳米管表面积较大，能够提供更多的吸附位点，其良好的电子特性和稳定性，已被广泛应用于电化学和电阻型气体传感器。多壁碳纳米管的电阻主要由两部分组成，一部分是碳纳米管的固有电阻，由多壁碳纳米管的结构决定的。另一部分是多壁碳纳米管内部碳管相互连接缠绕产生的接触节点电阻。碳纳米管薄膜与树脂基体烧结后，树脂分子会填充碳纳米管之间的空隙，从而形成碳纳米管之间的隧道式连接，从而产生接触电阻。如果树脂分子的厚度非常小，当多壁碳纳米管壁上的自由电子受到电子隧穿效应的激发时，自由电子就会脱离自身的碳纳米管壁，穿过相邻的多壁碳纳米管壁，在碳纳米管的连接产生无数接触线，从而产生接触节点电阻。

当用碳纳米管薄膜印制的标签处于氨气环境时，随着氨气浓度的增加，碳纳米管薄膜吸附气体分子导致其电结构发生变化，分子的表面张力使得碳纳米管之间的

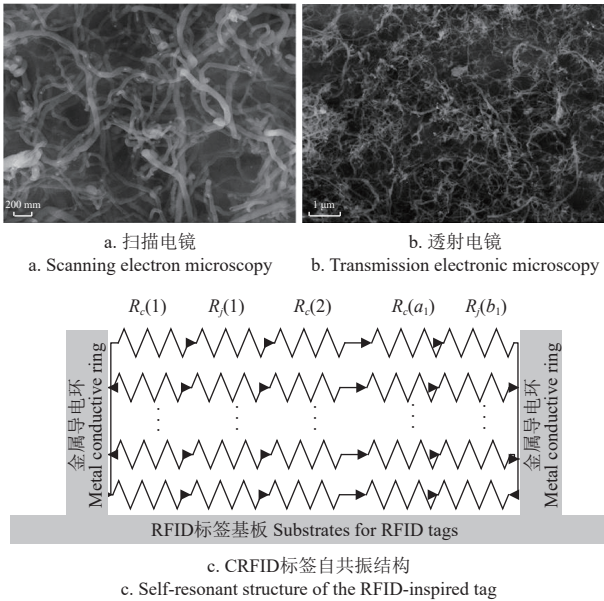
范德华力减小, 碳纳米管连接处的高度增加。当氨气在驱动力较差的情况下, 碳纳米管中的渗透扩散, 气体分子的表面张力降低了碳纳米管之间的范德华力, 导致碳纳米管之间的距离增加, 电子隧穿势垒的增加导致碳纳米管的电阻值发生变化。

## 1.2 无源检测数学模型

碳纳米管的扫描电镜和透射电镜如图 3a 和图 3b 所示, 碳纳米管负载 RFID 标签的自共振结构如图 3c 所示。假设理想状态下碳纳米管膜厚度远小于导电环间距, 每层膜在厚度方向上具有相同的电流分布。印刷在衬底上的金属导电结构与碳纳米管薄膜电阻简单等效为  $n$  层电阻并联, 每层电阻  $R_j(x)$  由  $a_1$  个有效本征电阻和  $b_1$  个结点电阻串联而成。当薄膜吸收氨气分子后, 每层的碳纳米管薄膜电阻 ( $R$ ) 计算式如下:

$$R = (a_1 \cdot R_c' + b_1 \cdot R_j') \cdot \theta + (a_1 \cdot R_c + b_1 \cdot R_j) \cdot (1 - \theta) \quad (1)$$

式中  $R_c$  与  $R_j$  分别为碳纳米管本征电阻和结点电阻,  $R_c'$  和  $R_j'$  为碳纳米管吸附分子后的本征电阻和结电阻,  $\theta$  为薄膜每层都能达到理想的饱和和吸附时的比例。



注:  $R_c(1)$  表示碳纳米管本征电阻 1 个;  $R_j(1)$  表示碳纳米管结点电阻 1 个;  $R_c(a_i)$  表示碳纳米管本征电阻  $a_i$  个;  $R_j(b_i)$  表示碳纳米管结点电阻  $b_i$  个。  
Note:  $R_c(1)$  denotes 1 carbon nanotube intrinsic resistance;  $R_j(1)$  denotes 1 carbon nanotube junction resistance;  $R_c(a_i)$  denotes carbon nanotube intrinsic resistance  $a_i$ ;  $R_j(b_i)$  denotes carbon nanotube junction resistance  $b_i$ .

图 3 碳纳米管微观表征与标签自共振结构

Fig.3 Carbon nanotube microcharacterization and tag self-resonant structures

通过标签谐振频率或天线增益的变化测量气体浓度变化, 检测过程消除了调理电路、微控制器单元和射频模块使用。RFID 天线接收功率 ( $P_{\text{RFID}}$ ) 可由式 (2) [24] 求得:

$$P_{\text{RFID}} = P_0 G_{\text{RFID}} G_r \left( \frac{\lambda}{4\pi d} \right)^2 \quad (2)$$

式中  $P_0$  为发送到 RFID 读写器接收天线的功率,  $\lambda$  为天线工作波长, m,  $G_{\text{RFID}}$  为标签天线的增益,  $G_r$  为接收模块天线的增益,  $d$  为接收天线与 RFID 天线之间的距离 [25-26]。

传感器由天线和碳纳米管敏感材料组成。氨气吸附导致敏感单元电阻变化, 从而改变 RFID 天线的反射系数。天线接收到的能量有一部分会被反射, 反射功率  $P_{\text{ref}}$  由式 (3) [24] 计算。

$$P_{\text{ref}} = P_{\text{RFID}} \eta = P_0 G_{\text{RFID}} G_r \eta \left( \frac{\lambda}{4\pi d} \right)^2 \quad (3)$$

式中  $\eta$  为功率反射系数。

RFID 阅读器接收到的  $P_{\text{RFID-ref}}$  反射功率可由式 (4) [24] 计算。

$$P_{\text{RFID-ref}} = P_{\text{ref}} G_{\text{RFID}} G_r \eta \left( \frac{\lambda}{4\pi d} \right)^2 \quad (4)$$

结合式 (3) ~ (4), 换算成分贝形式:

$$P_{\text{RFID-ref}} = P_0 + 2G_{\text{RFID}} + 2G_r - 40(\lg(\lambda/4\pi d) + \lg d) + \eta \quad (5)$$

式中检测前后, 除  $\eta$  外其他变量基本保持不变。通过测量读取器天线接收功率的变化实现无源检测 [27]。  $\eta$  可由式 (6) [24] 计算:

$$\eta = \left| \frac{Z_{\text{CNT}} - Z_{\text{ANT}}^*}{Z_{\text{CNT}} + Z_{\text{ANT}}} \right|^2 \quad (6)$$

式中  $Z_{\text{CNT}}$  为碳纳米管阻抗,  $Z_{\text{ANT}}$  为 RFID 天线阻抗。  $Z_{\text{ANT}}^*$  是  $Z_{\text{ANT}}$  的共轭形式。

## 1.3 无源射频标签仿真与设计

高频电磁仿真软件 (High frequency structure simulator, HFSS) 可用于高频器件结构模型仿真 [28]。本文采用 HFSS 仿真了 RFID 标签传感器模型, 该模型采用裂环谐振器结构 [29], 工作的中心频率为 2.4 GHz, 气体浓度取决于频域或时域反向散射响应, 与闭环谐振结构相比, 共振频率可以根据开口间隙的长度进行调整, 从而提供额外灵敏度。

本文采用方形单裂环谐振器模型, 方形单裂环谐振器采用 25 mm×25 mm 基板, 厚度为 2 mm, 介电常数为 3.4, 介质损耗正切为 0.03, 谐振环采用镀银材料。如图 4a 所示, 谐振器位于长方体气室的中心, 外部矩形指气室, 谐振环的尺寸为 22 mm×2.5 mm, 开口大小为 3 mm。将气室设置为沿  $x$  轴平面的理想电边界和沿  $y$  轴平面的理想磁边界, 电磁波沿  $z$  轴由上向下传播。采用控制变量法对方形单裂环谐振器的结构参数进行了仿真, 研究其回波损耗变化。首先, 保持谐振环的长度和宽度不变, 然后, 设置开口长度为 1~3 mm, 振幅为 0.5 mm, 进行扫描频率分析, 如图 4b 所示。由图 4b 可以看出, 当谐振环的长度和宽度保持不变时, 随着开口的增长长度加, 回波损耗  $S_{11}$  逐渐变小, 谐振频率逐渐增大。图 4c 和图 4d 分别为单裂环方形标签的电场和磁场仿真图, 从图中可以看出单裂环方形标签的开口处电场与磁场较强, 开口处的强耦合电场与磁场使得标签提供的电容值与电感值要大于相同尺寸的闭环结构, 有利于标签小型化设计。如图 5 所示, 可以通过检测传输系数 ( $S_{21}$ ) 偏移量和幅度变化计算标签的传输增益, 将模型的阻抗边界范围设为 20~700  $\Omega$ , 能够通过计算谐振频率的变化实现气体浓度检测。

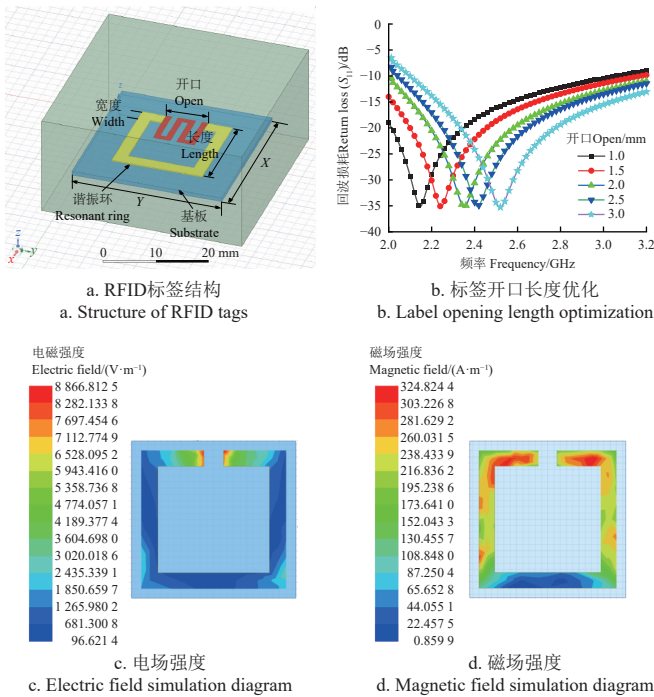


图 4 RFID 标签仿真图  
Fig.4 RFID tag simulation diagram

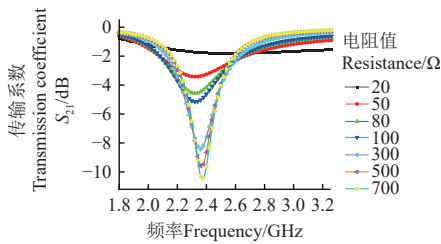


图 5 碳纳米管负载 RFID 标签的检测过程模拟  
Fig.5 Sensitive material simulation according to carbon nanotube-loaded RFID-inspired model

## 2 试验与结果分析

### 2.1 标签丝网印刷与测试系统搭建

采用丝网印刷技术<sup>[30]</sup>制作标签样品，涉及的器件主要包括丝网印刷工作台、刮板、丝网印刷膏、定制丝网、基板等。如图 6 所示，制造步骤如下：首先，选择合适的基板，根据 HFSS 仿真设计图测量标记的形状和尺寸，并切割成合适的尺寸；其次，将切好的基材放入烧杯中，加入适量去离子水，放入磁力搅拌器中搅拌；再次，选择适量导电银墨放入烧杯中，用玻璃杯充分搅拌，使银离子充分混合；最后，将油墨和承印物分别放置在印刷台的相应位置，用刮刀在承印物上印刷银带图案，将其放入恒温干燥箱进行干燥和成型，得到方形 RFID 标签。碳纳米管材料用同样的方法印刷到 RFID 标签负载。

由发射/接收天线、射频连接线、RFID 标签、矢量网络分析仪、反应室、温湿度探头组成的标签测试系统如图 7。矢量网络分析仪用于测试所设计的标签的回波损耗、谐振频率、相位。反应室大小为 10 cm×10 cm×10 cm，通过两个进出阀门导入和排出气体，反应室内外

部都安装有同轴连接器以便连接阅读器天线。试验开始前首先将矢量网络分析仪进行开路、短路和 50 Ω 负载校准，设置为扫频模式，扫频范围为 2.25~2.55 GHz，扫频次数 201。

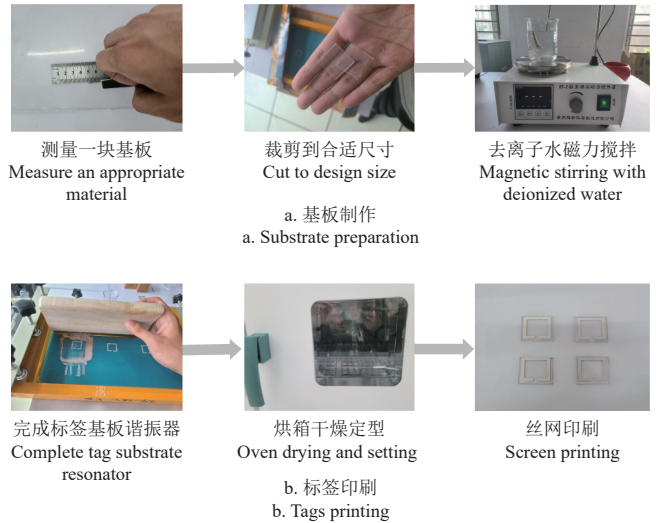


图 6 2.4 GHz RFID 标签制作  
Fig.6 Manufacture process of the 2.4 GHz RFID tag

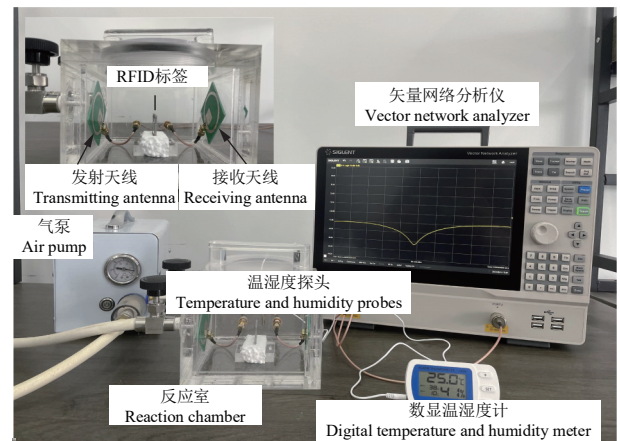


图 7 RFID 标签测试系统  
Fig.7 Test system for RFID tag

阅读器天线紧贴反应室内壁，将制作好的 RFID 标签放置在反应室中间，发射天线和接收天线通过同轴线连接矢量网络分析仪。利用胶头滴管将氨水从瓶中取出，放入烧杯中，用保鲜膜密封出口，等待氨水挥发产生氨气，用微型注射器插入烧杯中抽取氨气，将抽出的氨气通过导入孔注入气体盒子中，等待氨气与 RFID 标签表面材料发生反应的同时阅读器发射电磁询问信号读取 RFID 标签，询问信号的电磁波激活标签并为其提供能量，标签产生的反向散射信号返回接收天线，阅读器天线将接收到的信号可视化显示在矢量网络分析仪上，试验结束后通过气泵将反应室氨气抽出。

### 2.2 关键特征参数分析

图 8a、8b 给出了 HFSS 仿真模型与实物标签的相位、回波损耗  $S_{11}$  对比，实物标签的谐振频率与 2.4 GHz 的仿真谐振频率之间存在 0.05 GHz 左右的偏差。造成偏差的

原因可能是：人工切割的基材尺寸与设计尺寸之间存在偏差；基材在干燥和固化过程中有轻微的变形；实际测试过程中环境干扰<sup>[31]</sup>。选择聚对苯二甲酸乙二醇酯 (polyethylene terephthalate, PET)、聚酰亚胺 (polyimide, PI) 作为标签的基板材料，并将负载碳纳米管的 RFID 标签放置于反应室内，通过万用表探头连接标签谐振环开口处，注入氨气，获得氨气浓度为 0~200 mg/L 时的碳纳米管电阻变化，如图 8c、8d 所示，PI 基板上的碳纳米管电阻变化范围较大，因此该研究采用 PI 作为无源传感标签的基板材料。

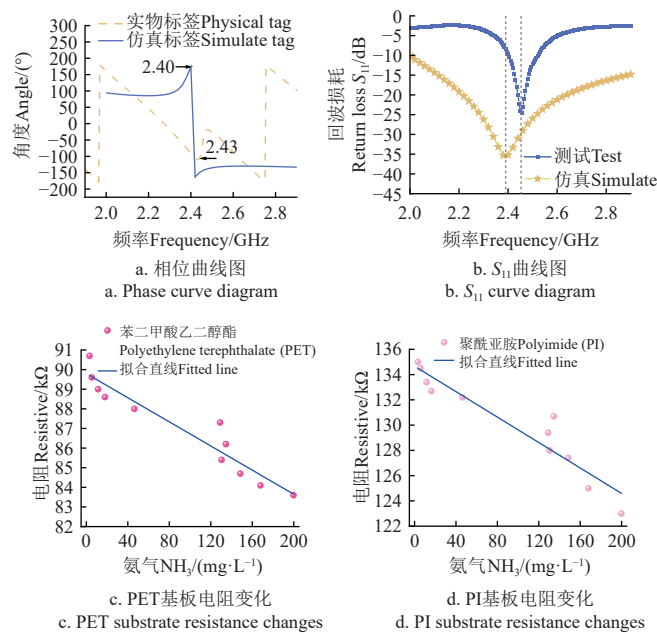


图 8 RFID 标签仿真试验对比图

Fig.8 Comparison chart of RFID tag simulation test

碳纳米管吸附氨气过程中介电常数和磁导率的变化会改变标签的谐振频率和幅度，如图 9a 所示，氨气环境下 RFID 标签在 2.4 GHz 谐振频点处功率反射系数升高了 10 dB 左右。如图 9b 所示，导入 0~18 mg/L 氨气后，谐振频率和回波损耗随氨气浓度发生变化，谐振频率减小了 270 MHz，灵敏度为 15 MHz·L/mg。通过移动阅读器收发天线的位置研究传输系数与传感器工作距离的关系 (图 9c)，在 8~23 cm 的距离范围内 RFID 标签的传输系数  $S_{21}$  随着收发天线距离的增加逐渐降低，这是由于距离的增加会导致接收信号强度减弱，当阅读器天线距离标签 24 cm 时， $S_{21}=0$ ，意味着接收天线将接收不到标签的反向散射信号。

### 2.3 畜禽养殖和腐化场景测试

在实际检测过程中，射频链路的频率、相位、功率等会受到复杂环境干扰。当使用平行极化询问模式时，发送和接收的信号具有相同的极化分量，信号同时从传感器标签表面和周围的材料/物体反射，导致接收器接收的反向散射信号包含干扰杂波<sup>[32]</sup>。当发射天线在垂直极化方向发射询问信号时，接收天线接收到水平极化方向的反射信号，标签在交叉极化方向反射含有共振信息的

电磁波。但是，周围物体通常不具有可变偏振特性，因此水平偏振接收器可以从传感器标签收集水平偏振信号，干扰背景噪声较小。因此，在畜禽养殖和腐化场景氨气检测过程中，双极化天线分别在垂直极化和水平极化方向连接到矢量网络分析仪的端口。无源 RFID 氨气传感器与商用氨气传感器的测试结果比较如图 10 所示。

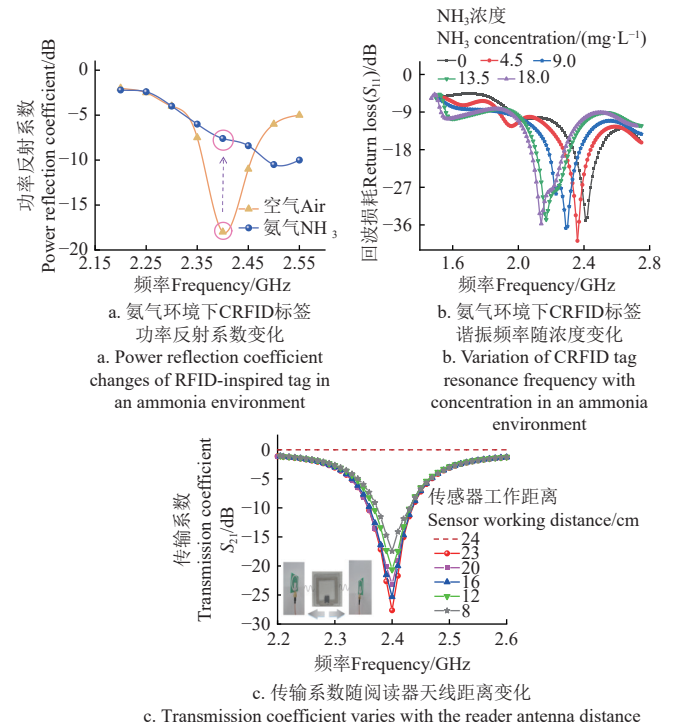


图 9 氨气无源检测关键特征参数分析图

Fig.9 Chart of key characteristic parameter analysis for ammonia passive detection

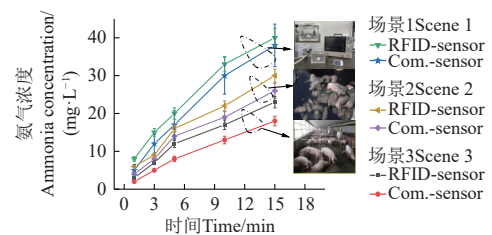


图 10 不同场景下的氨气检测结果对比

Fig.10 Comparison of ammonia detection results under different environment

由图 10 可知，无源 RFID 传感器和商用传感器分别用于实验室场景、畜禽养殖场景、畜禽腐化场景测试。因空间大、干扰因素多，畜禽养殖场景中的氨气检测产生了 5 mg/L 左右的误差；畜禽腐化场景中的氨气检测产生了 3 mg/L 左右的误差，实验室场景较为理想，氨气检测相对稳定。本研究使用山东精讯畅通公司的分体式商用氨气传感器 (JXBS-5001-NH<sub>3</sub>-V05) 与 RFID 型氨气传感器进行比较，主要参数对比如表 1 所示。由于 RFID 型氨

气传感器采用无源检测方式，所以在使用寿命、响应时间方面有明显优势。

表 1 RFID 型氨气传感器与商用氨气传感器的主要参数  
Table 1 Main parameters of RFID-type ammonia sensors and commercial ammonia sensors

参数名称 Parameter names	商用氨气传感器 Commercial ammonia sensor	RFID 型氨气传感器 RFID-type ammonia sensor
供电方式	内置电池	无电池
电池工作时间	≥ 3 year	长期
报告间隔	≥ 10 min	连续时间
采样间隔	10~720 min	无
通信系统	有线/WiFi	射频
响应时间	少于 15 s	3~5 s
测量范围	0~100 mg/L	最低可检测 1 mg/L
准确性	<±3% (25 °C)	定性并非定量
工作温度	-30~50 °C	室温使用

## 2.4 交叉敏感和温湿度特性分析

为了研究该标签的交叉敏感特性，选择二氧化碳干扰气体进行了对比测试，在试验箱角落的烧杯内放置干冰，关闭试验箱门，使试验箱充满二氧化碳气体，每隔 5 min 记录一次腔内二氧化碳浓度的变化，氨气和二氧化碳的传输系数对比如图 11a 所示。

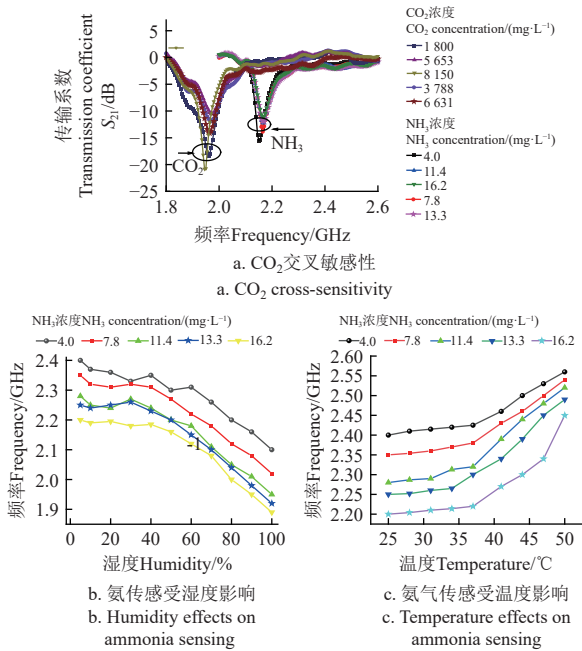


图 11 交叉敏感和温湿度特性分析

Fig.11 Analysis of cross sensitivity and temperature and humidity characteristics

随着二氧化碳浓度的增加，标签的谐振频点逐渐增大，当标签的谐振频率在 15 min 内从 2.367 GHz 增加到 2.373 GHz 时，谐振频率的总偏移量达到 28 MHz，当标签在二氧化碳环境中放置 20 min 时，谐振频率偏移至 2.375 GHz。加湿器通过气体注射孔将水份导入反应室，通过温湿度探头实时记录湿度变化情况，使用矢量网络分析仪记录标签谐振频率随相对湿度的变化情况，如图 11b 所示。随着反应室内相对湿度的上升，碳纳米管的相对介电常数发生变化导致标签的谐振频率逐渐降低，相对湿度增加时，氨气分子与预吸附水分子之间的相互

作用增强，从而加剧碳纳米管电导率和相对介电常数的变化，导致谐振频率的变化。利用电阻丝加热模拟反应室内温度上升场景，研究了温度对标签谐振频率的影响，如图 11c 所示。随着反应室内温度的升高，标签的谐振频率逐渐上升，主要是因为温度升高导致氨气分子运动加速，增加了与碳纳米管表面的碰撞频率，从而提高了气体的吸附效率。

## 3 结论

1) 该研究发现可以通过检测 RFID 标签的功率反射系数、回波损耗和相位变化实现氨气无源检测，裂环谐振器结构能够实现谐振频率的动态调整，开口处的强耦合电场与磁场使得标签提供的电容值与电感值要大于相同尺寸的闭环结构，有利于标签小型化设计。

2) 碳纳米管具有高表面积、快速的电子转移动力学和良好的电催化性能，负载碳纳米管敏感材料的 RFID 标签可以实现室温下的氨气检测，氨气和敏感材料负载表面自由载流子之间的吸附会导致天线频率失谐或阻抗失配，试验发现在 0~18 mg/L 氨气环境下标签的谐振频率减小了 270 MHz，灵敏度约为 15 MHz·L/mg。

3) 标签检测效率易受到二氧化碳、温湿度因素的影响，由于人工切割、基板变形、环境干扰等因素，实物标签的谐振频率与 2.4 GHz 的仿真谐振频率之间存在 0.05 GHz 左右的偏差，与商用氨气传感器相比该标签传感器具有无源无线、长寿命等优点，能够满足畜禽场景的氨气无源检测需求。

本研究为畜禽场景氨气无源检测提供了可靠的理论和实践依据，未来可以在敏感材料的选择和射频链路干扰抑制等方面进一步深入研究。

## [参考文献]

- [1] 汪开英, 吴捷刚, 赵晓洋. 畜禽场空气污染物检测技术综述[J]. *中国农业科学*, 2019, 52(8): 1458-1474. WANG Kaiying, WU Jiegang, ZHAO Xiao. Review of measurement technologies for air pollutants at livestock and poultry farms[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2019, 52(8): 1458-1474. (in Chinese with English abstract)
- [2] 王楠, 郝贝贝, 张思毅, 等. 1991—2021 年广东省农业面源污染源特征分析[J]. *农业工程学报*, 2023, 39(9): 190-200. WANG Nan, HAO Beibei, ZHANG Siyi, et al. Characteristics of agricultural non-point source pollution sources in Guangdong Province from 1991 to 2021[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2023, 39(9): 190-200. (in Chinese with English abstract)
- [3] DAS S, MOJUMDER S, SAHA D, et al. Influence of major parameters on the sensing mechanism of semiconductor metal oxide based chemiresistive gas sensors: A review focused on personalized healthcare[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2022, 352: 131066.
- [4] LIU H, LANG X, ZHU C, et al. Efficient electrochemical nitrate reduction to ammonia with copper - supported rhodium

- cluster and single - atom catalysts[J]. *Angewandte Chemie*, 2022, 134(23): e202202556.
- [5] XU H, CHEN L, MCCLEMENTS D J, et al. Progress in the development of photoactivated materials for smart and active food packaging: Photoluminescence and photocatalysis approaches[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 432: 134301.
- [6] ZHANG Y, WEI Y, WANG C, et al. Removal of gas-phase arsenic and selenium in flue gas by a new combined spray-and-scattered-bubble technology based on ammonia desulphurization[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 772: 145622.
- [7] 时国龙, 沈心怡, 辜丽川, 等. 面向智慧农业的无芯片射频跨域感知研究进展[J]. *农业工程学报*, 2023, 39(7): 10-23. SHI Guolong, SHEN Xinyi, GU Lichuan, et al. Research progress of chipless RF cross-domain sensing for Smart agriculture[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2023, 39(7): 10-23. (in Chinese with English abstract)
- [8] 王楚豫, 谢磊, 赵彦超, 等. 基于 RFID 的无源感知机制研究综述[J]. *软件学报*, 2022, 33(1): 297-323. WANG Chuyu, XIE Lei, ZHAO Yanchao, et al. Survey on RFID-based battery-less sensing[J]. *Journal of software*, 2022, 33(1): 297-323. (in Chinese with English abstract)
- [9] 贝哲斯咨询. 全球及中国射频识别 (RFID) 行业分析报告: 市场规模与行业趋势预测[N/OL]. 2023-07-30. <https://www.globalmarketmonitor.com.cn/reports/2587494-radio-frequency-identification--rfid--market-report.html>.
- [10] YANG L, ZHANG R, STAICULESCU D, et al. A novel conformal RFID-enabled module utilizing inkjet-printed antennas and carbon nanotubes for gas-detection applications[J]. *IEEE Antennas and Wireless Propagation Letters*, 2009, 8: 653-656.
- [11] RAJU R, BRIDGES G E. A compact wireless passive harmonic sensor for ammonia sensing in packaged food[J]. *IEEE Sensors Letters*, 2022, 6(4): 3500504.
- [12] FATHI P, KARMAKAR N C, BHATTACHARYA M, et al. Potential chipless RFID sensors for food packaging applications: A review[J]. *IEEE Sensors Journal*, 2020, 20(17): 9618-9636.
- [13] KAO H L, CHANG L C, TSAI Y C, et al. Microwave gas sensor based on carbon nanotubes loaded on open loop ring resonators[J]. *IEEE Electron Device Letters*, 2022, 43(10): 1740-1743.
- [14] KARUPPUSWAMI S, MONDAL S, KUMAR D, et al. RFID coupled passive digital ammonia sensor for quality control of packaged food[J]. *IEEE Sensors Journal*, 2020, 20(9): 4679-4687.
- [15] 夏雨人, 薛严冰, 冯冲, 等. 纸基 PVA 无芯片 RFID 湿度传感器[J]. *微波学报*, 2022, 38(4): 82-87. XIA Yuren, XUE Yanbing, FENG Chong, et al. Paper-Based PVA chipless RFID humidity sensor[J]. *Journal of Microwave*, 2022, 38(4): 82-87. (in Chinese with English abstract)
- [16] XUE Y, HOU B, WANG S, et al. A highly sensitive paper-based chipless RFID humidity sensor based on graphene oxide[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2023, 358: 114457.
- [17] WANG N, ZHANG N, WANG T, et al. Microwave gas sensor for detection of ammonia at room-temperature[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2022, 350: 130854.
- [18] 王雅, 谭秋林. 基于 PANI/RGO 纳米复合材料的高灵敏度无线 NH<sub>3</sub> 传感器[J]. *微纳电子技术*, 2020, 57(12): 1005-1011. WANG Ya, TAN Qiulin. Highly sensitive wireless NH<sub>3</sub> sensor based on PANI/RGO nanocomposite[J]. *Micronanoelectronic Technology*, 2020, 57(12): 1005-1011. (in Chinese with English abstract)
- [19] TAO B, YAO T, MIAO F, et al. Passive RFID microstrip photosensitive sensor based on TiO<sub>2</sub>/rGO/CuO composite[J]. *Vacuum*, 2023, 208: 111736.
- [20] LASA ANTHA L, KARMAKAR N C, RAY B, et al. Chipless RFID sensors for IoT sensing and potential applications in underground mining-A review[J]. *IEEE Sensors Journal*, 2023, 23(9): 9033-9048.
- [21] CHOI P G, TSURUTA A, MASUDA Y. Nanosheet-type tin oxide on carbon nanotube for gas sensing[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 472: 144799.
- [22] TRIPATHY S, SETT A, MAJUMDER S, et al. Study of gate induced sensitivity amplification in carbon nanotube thin film transistor based ammonia sensor[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2023, 382: 133511.
- [23] LAWANIYA S D, MEENA N, KUMAR S, et al. Effect of MWCNTs incorporation into polypyrrole (PPy) on ammonia sensing at room temperature[J]. *IEEE Sensors Journal*, 2023, 23(3): 1837-1844.
- [24] SHEN X, SHI G, CHENG L, et al. Chipless RFID-inspired sensing for smart agriculture: A review[J]. *Sensors and Actuators: A. Physical*, 2023, 363: 114725.
- [25] SHI G, SHEN X, GU L, et al. Multipath interference analysis for low-power RFID-Sensor under metal medium environment[J]. *IEEE Sensors Journal*, 2023, 23(18): 20561-20569.
- [26] XU J, MU B, ZHANG L, et al. Fabrication and optimization of passive flexible ammonia sensor for aquatic supply chain monitoring based on adaptive parameter adjustment artificial neural network (APA-ANN)[J]. *Computers and Electronics in Agriculture*, 2023, 212: 108082.
- [27] ZHANG L, YANG H, TAN Q, et al. Wireless detection of biogenic amines using a split-ring resonator with silver nanoparticles-decorated molybdenum disulfide[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, 343: 130155.
- [28] KHAKPARVARYAZDI A, MOSTAFAVI M, SAFAEE A, et al. An alternative method to accurately model magnetic components using ansys HFSS 3D[C]//2023 IEEE Applied Power Electronics Conference and Exposition (APEC). Orlando, FL, USA: IEEE, 2023: 1557-1564.
- [29] 王琨, 周红军, 唐华杰, 等. 基于开口谐振环结构的介电常数测量传感器研究[J]. *传感技术学报*, 2023, 36(5): 698-705. WANG Kun, ZHOU Houjun, TANG Huajie, et al. Research on permittivity measurement sensor based on split-ring resonator structure[J]. *Chinese Journal of Sensors and Actuators*, 2023, 36(5): 698-705. (in Chinese with English abstract)

- [30] WU Q, XIONG Y, SHEN Y, et al. Laser-assisted screen-printing of graphene folded reflectarray antenna for millimeter-wave applications[J]. *Carbon*, 2024, 227: 119235.
- [31] TAO B, FENG L, MIAO F, et al. High sensitivity chipless RFID humidity sensor tags are based on SnO<sub>2</sub>/G nanomaterials[J]. *Vacuum*, 2022, 202: 111126.
- [32] 肖夫克, 时国龙, 董大明, 等. 基于无源超高频 RFID 的农产品包装智能定位方法[J]. *农业工程学报*, 2024, 40(14): 221-231.
- XIAO Fuke, SHI Guolong, DONG Daming, et al. Intelligent positioning method for packaging of agricultural products based on passive UHF RFID[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2024, 40(14): 221-231. (in Chinese with English abstract)

## Development and application of the passive RFID sensing tags for ammonia detection in livestock and poultry environment

SHI Guolong<sup>1,2</sup>, HU Guoping<sup>1</sup>, CAI Jiazhu<sup>3</sup>, MA Wentao<sup>1</sup>, DING Ding<sup>1</sup>, WU Wenhui<sup>1</sup>

(1. School of Information and Artificial Intelligence, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China; 2. Key Laboratory of Agricultural Sensors, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Hefei 230036, China; 3. Anhui Hatai Intelligent Technology Co., Ltd., Hefei 230601, China)

**Abstract:** Ammonia is one of the most common toxic gases in livestock and poultry environment. Its high concentrations can pose a potential health threat to humans, plants, and animals. Traditional active detection methods increase energy consumption, heat buildup may affect detection system performance, and are not suitable for livestock and poultry environment where circuit wired connections are limited. With the gradual transition from traditional to smart agriculture, radio frequency identification (RFID) technology has been widely used to integrate device sensing and wireless communication, due to its lightweight, low-cost, and non-line-of-sight readability. In this study, a passive RFID sensor simulation model was designed by using the high-frequency structure simulator (HFSS) software. A split-ring resonator was employed to operate at a center frequency, which was adjusted according to the length of the open gap. The additional flexibility was provided rather than the closed-loop resonant structure. According to the HFSS simulation model, a physical RFID tags were fabricated by screen-printing technique based on polyethylene terephthalate and polyimide substrates, and carbon nanotubes with high surface area were selected as ammonia-sensitive materials. The surface morphology and nanostructure of carbon nanotube materials were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM). The sensor resistance was measured due to the contact of ammonia molecules on the surface of the sensitive materials, mathematical model of passive detection was established to analyze the sensing mechanism. Once an ammonia molecule came into contact with the surface of a carbon nanotube, some electrons or holes were used to change the carrier concentration, thus leading to the varying resistance of the carbon nanotube. Antenna frequency or impedance mismatch was found during adsorption between ammonia and free carriers on the surface of carbon nanotubes, thereby affecting the backscattering signal domain of RFID, the detection process of RFID sensing tags was simulated by analyzing the variation of transmission coefficients. Furthermore, a radio-frequency test system for ammonia testing in laboratories and livestock environment was built. The transmission gain of the tag can be calculated by detecting the transmission coefficient offset and amplitude change. According to the tag power reflection coefficient, return loss and phase analysis, the resonant frequency of the tags varied by 270 MHz under 0-18 mg/L ammonia ambient. The detection efficiency of the tag was easily affected by carbon dioxide, temperature and humidity factors, due to manual cutting, substrate deformation, environmental interference and other factors. There was a deviation about 0.05 GHz between the resonance frequency of the physical tag and the simulated resonance frequency, the sensing tag's sensitivity was about 15 MHz·L/mg, and the maximum reading distance was 24 cm. The sensing tag has obvious advantages in terms of service life and response time compared to commercial ammonia sensors. The tag sensor can be expected to fully meet the passive detection needs of ammonia. This finding can provide a reliable theoretical and practical basis for the passive detection of ammonia from agricultural sources. Further research can also be conducted to select the sensitive materials or suppress the interferences of radio frequency links in the future.

**Keywords:** ammonia; passive detection; wireless sensors; livestock and poultry environment; RFID tag