

一种新型的耐水性高分子湿度传感器^{*}

莫天麟 顾庆超 李汝谅 吴 岚

(南京大学大气科学系和化学系, 南京 210008)

提 要

我们研制了一种新型的耐水性高分子薄膜湿度传感器, 其湿敏材料是由一种基质聚合物和碱金属盐形成的配合物。

测定了这种传感器在不同湿度下的复数阻抗, 为测量线路设计中的参数选择提供了必要的依据。用一个 RC 振荡电路测量了传感器的振荡频率与相对湿度的关系。结果表明, 传感器除了具有响应快、滞后小、灵敏度高等优点外, 在它遇水汽结露后, 返回各相对湿度时其电参量仍几乎不变, 即具有极好的耐水性; 在 20%—90%RH 范围内, 传感器的振荡频率与相对湿度的关系几乎是线性的。

关键词: 高分子—碱金属盐配合物; 湿度传感器; 振荡电路。

一、引 言

毛发是天然高分子湿敏材料, 随湿度变化其长度有伸缩性, 早在 18 世纪就被用来制成湿度表进行湿度测定, 至今仍广泛应用于毛发湿度表、毛发湿度计及探空仪测湿元件之中。另一种天然高分子湿敏材料肠衣, 其感湿原理与毛发相同, 也应用在无线电探空仪中, 例如我国的 59 型探空仪。随着现代科学技术的发展, 对湿度传感器的需求正在不断增加。近年来, 国内外对湿度传感器的开发已十分感兴趣, 发展很快。湿度传感器已在气象、化学、纺织、电子器件生产、家用电器、造纸、蔬菜保鲜、食品加工、医药保健等方面得到了广泛的应用^[1]。

目前, 人们已经开发出许多种用于湿度传感器的湿敏材料, 有吸湿性无机盐(如 LiCl)、金属氧化物(如 Al_2O_3 , ZrO_2 , SnO_2 , Ta_2O_5 , Fe_2O_3 等)、半导体(如 Si, Ge, Se 等)、多孔和致密陶瓷材料、聚合物^[2]等各种材料, 而且每年都有许多新的成果出现。其中高分子材料是研究和应用得较多, 也是被认为最有发展前景的湿敏材料之一, 被推荐用于电子湿度检测用的例子^[2-10], 包括: (1) 醋酸纤维素和丁酸—醋酸纤维素; (2) 聚苯乙烯; (3) 离聚物(例如聚苯乙烯磺酸盐、季胺化的聚乙烯基吡啶、Nafion 膜); (4) 具有磺酸和羧酸两种功能侧基的卤代有机聚合物; (5) 用聚电解质支链接枝的聚乙烯膜; (6) 具有亲水基团的有机聚硅氧烷; (7) 碱金属盐—聚环氧乙烷杂化薄膜。

本文报道一种由高分子基质和碱金属盐形成的配合物构成的湿度传感器。

1991 年 12 月 20 日收到, 1992 年 2 月 23 日收到修改稿。

^{*} 国家自然科学基金资助项目。

二、实 验 部 分

1. 湿敏材料

高分子固态离子导体主体材料的制备方法和步骤, 我们已在别处^[1]作过介绍. 将碱金属盐与该主体材料以不同的摩尔比配制成几种溶液备用, 摩尔比较高和较低的溶液分别标记为 K 型和 H 型湿敏材料.

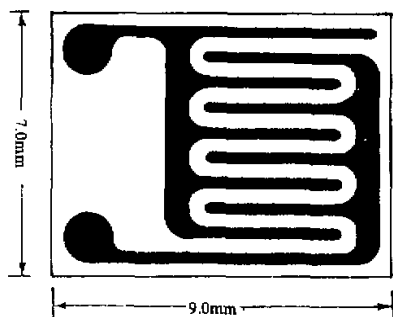


图1 梳状电极的结构

2. 底板电极的结构

根据材料特性, 我们设计了如图1所示的梳状电极. 该梳状电极的梳齿长4.7mm, 宽0.3mm, 两个梳齿的间隔为0.36mm. 连线电极两端圆的直径为13mm. 电极底板采用高频陶瓷板(95% Al_2O_3 , 长9mm, 宽7mm, 厚0.6mm).

3. 底板电极的制作工艺

我们采用厚膜丝网印刷工艺将事先配制好的金浆印刷在陶瓷板上, 所得梳状金电极底板在室温空气中放置10分钟, 使浆料展平后, 放入烘箱中于150℃下烘50分钟左右, 然后放在马福炉中烧结, 温度在1小时左右升至850℃, 在此温度条件下保温一刻钟后, 开始逐步降温, 直至室温即可.

4. 传感器的制作

将上述传感器的底板电极焊上金属引线, 然后先后用乙醇和丙酮加以清洗, 并在红外灯下烘干. 再通过浸渍法将高分子基质-碱金属盐复合物的溶液涂覆在具有一对梳状金电极的陶瓷片上, 将涂膜在红外灯下于90—125℃干燥3小时以上, 即得耐水性高分子薄膜湿度传感器.

5. 感湿特性

我们将制得的K型和H型两种传感器连接在一种RC振荡电路中, 通过湿度箱控制恒条件, 进行几次增湿和脱湿循环测试, 测定它们的振荡频率与相对湿度的关系. 图2给出了K型和H型传感器的频率与相对湿度的关系.

6. 响应特性

我们使用LiCl, NaCl和 K_2SO_4 三种盐的饱和溶液, 进行了两次吸湿和脱湿循环过程测量传感器的

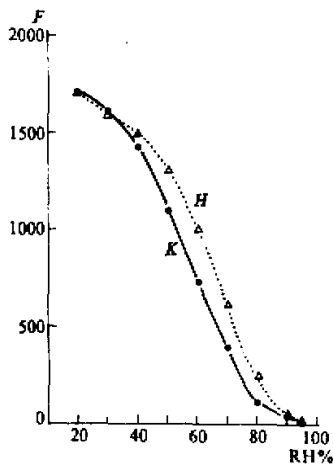


图2 K型和H型传感器的感湿特性

响应时间^[15]。测量结果表明, 对于不同的始、末相对湿度, 在各次循环吸湿和脱湿过程中, 传感器的响应时间是不同的。在吸湿过程中, 始末相对湿度相差越大, 响应时间就越长。例如, 与 LiCl 饱和液 (12%RH) 平衡的传感器, 当其转变为与 NaCl 饱和液 (76%RH) 相平衡时, 响应时间为 3 分钟左右; 当将其放入 K_2SO_4 饱和液 (97%RH) 容器中时, 响应时间长达 5 分钟左右; 而当传感器开始与 NaCl 饱和液相平衡, 然后将其放入 K_2SO_4 饱和液容器中时, 响应时间只需 1 分钟左右。而在脱湿过程中, 终态相对湿度越低, 响应时间就越短。例如, 从 97%RH (用 K_2SO_4 饱和液) 降低到 76%RH (用 NaCl 饱和液) 时, 响应时间为 1—3 分钟; 而从 76%RH 降低到 12 RH (用 LiCl 饱和液) 时, 响应时间只需半分钟。由此可见, 传感器的响应时间与其所处的初始环境湿度、湿度改变幅度以及吸湿或脱湿过程等有关。

7. 稳定性

我们将传感器放入 NH_4NO_3 饱和液 (65%RH) 容器中, 连续 19 天测量了它的频率响应, 结果如图 3 所示, 表明传感器在短期内是稳定的。而从传感器的主体材料而言, 它既不溶于水, 也不受一般有机溶剂 (如乙醇、丙酮等) 的影响, 稳定性是好的。

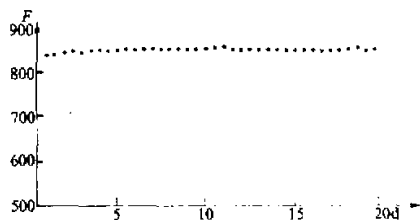


图 3 传感器稳定性

8. 迟滞特性

传感器在第二次循环期间比第一次循环期间响应要快, 并显示较小的滞后。图 4 给出 K 型传感器第二次循环中的迟滞特性曲线。由图 4 可见, 在中、低湿度下滞后是很小的, 在高相对湿度下则稍大些。

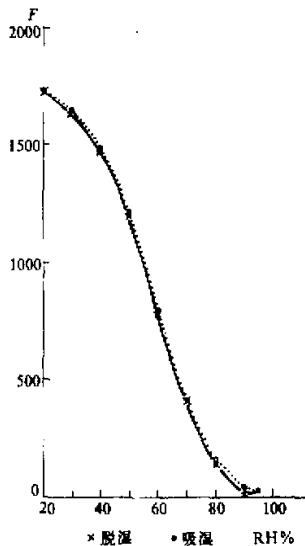


图 4 K 型传感器的迟滞特性

9. 耐水性

将传感器置于某一盐饱和液容器中测定后, 取出将其喷上蒸馏水, 然后用吸水纸将水吸干或在低湿度下蒸发干, 放回原来的饱和液容器中待其平衡后再作测量, 结果表明喷蒸馏水前后的测量结果是相当一致的 (误差小于 1%RH)。

三、结果与讨论

测定结果表明, 在湿度箱试验范围 (20%—95%RH) 内, 传感器除了具有响应快, 滞后小, 灵敏度高的优点外, 传感器在遇水汽结露后, 当水分蒸发, 传感器返回到处于各相对湿度下时, 其电参量几乎不变; 换句话说, 这种湿度传感器具有极好的耐水性。从图 2 可

见,湿度在 80% RH 以下, K 型传感器的频率与相对湿度近似地呈线性,而 H 型传感器的这种近似线性关系可延伸至 90% RH. 这种近似线性关系的延伸,是由于 H 型传感器的高分子基质和碱金属盐配比与 K 型传感器的不同所造成的,这种高湿部分线性关系的改善,是十分符合大气测湿工作的需要的,如果通过电子线路匹配性的改进,以及高分子基质和碱金属盐配比的进一步优化,有可能得到更大测量范围的更好的线性关系,从而给实际使用带来更大的方便.

我们所采用湿敏材料的主体聚合物,既不溶于水,也不受普通有机溶剂的影响,稳定性是好的,传感器短时期的实验测量也证实了这一点(图 3). 至于其长期稳定性,正在进一步试验中.

传感器的响应特性测量表明,响应时间与其所处的初始环境湿度、湿度改变量以及吸湿或脱湿过程等因素有关.

为了确定滞后的正确值,必须知道传感器的以往经历,测量条件是很重要的. 从图 4 的迟滞特性曲线可见, K 型传感器滞后在中、低湿度下是小的,而在高相对湿度下则稍大些.

四、结束语

我们曾采用高分子基质与两种不同碱金属盐以多种配比形成的复合物作湿敏材料,制成湿敏传感器,并对这些传感器作了对比测试. 测试结果表明,这些传感器都是响应较快、滞后较小、灵敏度高,又具耐水性的传感器,改变基质与碱金属盐的摩尔比,能改善传感器在高湿度或低湿度下的振荡频率与相对湿度的线性关系.

由此可知,我们研制的这种新型的耐水性高分子固态离子导体薄膜湿度传感器具有实际应用前景,它们的长期稳定性和漂移等问题正在研究中.

参 考 文 献

- [1] 清山哲郎, 董万堂译, 1990, 化学传感器, 化学工业出版社, 2—10.
- [2] 酒井义郎, 1988, 湿度センサの現状と技術動向, センサ技術, 8(11), 51—55.
- [3] Inagaki, N., et al., 1986, Capacitive moisture sensor devices from plasma films, *J. Appli. Polymer Sci.*, 31, 2473—2481.
- [4] SadaoKa, Y., et al., 1986, A humidity sensor using alkali salt-poly (ethylene oxide) hybrid films, *J. Mater. Sci.*, 21, 235—240.
- [5] Grange, H., et al., 1987, A capacitive humidity sensor with very fast response time and very low hysteresis, *Sensors and Actuators*, 12(3), 291—296.
- [6] Sakai, Y., et al., 1988, Humidity-sensitive and water-resistive polymeric materials, *Sensors and Actuators*, 13(3), 243—250.
- [7] Huang, P.H., 1988, Halogenated polymeric humidity sensors, *Sensors and Actuators*, 13(4), 329—337.
- [8] Tsuchitani, S., et al., 1988, A humidity sensor using ionic copolymer and its application to a humidity-temperature sensor module, *Sensors and Actuators*, 15(4), 375—386.
- [9] Sakai, Y., et al., 1989, Humidity sensors based on organopolysiloxanes having hydrophilic groups, *Sensors and Actuators*, 16(4), 359—367.
- [10] Sakai, Y., et al., 1989, A humidity sensor using graft copolymer with polyelectrolyte branches, *Polymer*, 30(6), 1068—1071.

- [11] Xu Weizheng, Gu Qingchao, Ye Wenwen and Mo Tianlin, 1990, *Recent Advances in Fast Ion Conducting Materials and Devices*, World Scientific, 313—317.

A New Type of Water-resistive Polymeric Humidity Sensor

Mo Tianlin, Gu Qingchao, Li Ruliang and Wu Lan

(*Department of Atmospheric Sciences and Department of Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210008*)

Abstract

We have developed a new type of water-resistive polymeric humidity sensor. The humidity-sensitive material of the sensor was made of complex formed between a host polymer and an alkali salt.

The complex impedance of the sensor was determined under various humidities to provide one requirement for selecting of parameters in the design of measuring circuit. The relationship between oscillation frequencies and relative humidities was measured with a RC oscillatory circuit for the polymeric humidity sensor. The results show that the sensor has another merit, its electric parameters are nearly unchanged even after condensation of water vapor on it and evaporated again besides fast response, less hysteresis, high sensitivity and so forth. In other words, the sensor has excellent water resistivity. The relationship between oscillation frequencies and relative humidities (%RH) of the sensor is nearly linear over the range of 20%-90%RH.

Key words: Polymer-alkali salt complex; Humidity sensor; RC oscillatory circuit.