

文章编号:1006-3471(2003)02-0217-05

全氟磺酸锂电导率式湿度传感器

徐洪峰*, 刘晶, 万莉

(大连铁道学院环境科学与工程系, 辽宁 大连, 116028)

摘要: 以碳纸为电极, Nafion 溶液再铸薄膜为感湿材料, 并用氯化锂将膜转换成 Li^+ 型, 制备了固体聚合物电解质湿度传感器. 测定了不同相对湿度下, 传感器的电导率响应与相对湿度之间关系. 结果表明: 在相对湿度为 10% ~ 97% 范围内, 传感器的电导率响应数与相对湿度之间成良好的线性关系, 线性度为 0.997; 传感器响应的时间为 40 s 左右; 于 200 h 内稳定性和重复性良好.

关键词: 固体聚合物电解质; 湿度传感器; Nafion

中图分类号: O 646; O 657.11

文献标识码: A

湿度传感器作为重要的化学传感器, 在仓储, 过程控制, 环境监测, 家用电器, 气象等方面有着广泛的应用. 诸如: 航天导弹, 火箭贮存, 粮食防霉, 温室种植和禽蛋贮存等等. 湿度传感器的开发以氯化锂电解质制成的电阻型传感器为代表, 始于上世纪 30 年代. 就感湿材料而言, 大致可分为电解质型, 半导体陶瓷型和有机高分子聚合物型三大类. 目前的湿度传感器普遍存在稳定性和可靠性不理想, 耐湿性能差, 抗干扰能力不强等缺点, 多年来一直制约和阻碍了其实际应用和进一步发展. 为此, 探索高精度, 高可靠性, 长寿命的感湿材料对研制各类新型传感器具有重要的意义. Nafion 膜是一种全氟磺酸质子交换膜, 具有优良的机械和化学稳定性, 已经被广泛用于燃料电池^[1]和电解水^[2]等. 由于 Nafion 带有磺酸基团, 能吸附空气中的水分, 吸附量与空气湿度存在定量关系, 因而可以作为湿度传感器的感湿材料. 但成型的 Nafion 膜厚度在 25 ~ 180 μm 之间, 作为湿度传感器, 因其材料太厚而变化不敏感, 所以研究者通常改用含 Nafion 为 5% 的树脂溶液, 再铸成厚度为 1 μm 左右的薄膜以作感湿材料. Pusatcioglu S Y 等^[3]利用 H^+ 型 Nafion 为感湿材料, 采用金属铬为电极, 得到了在相对湿度为 34% ~ 94% 范围内其交流阻抗对数与相对湿度具有良好的线性关系. Raimundo I M 等^[4]利用再铸的 Nafion 膜作为感湿材料, 制备了光学湿度传感器, 在相对湿度为 30% ~ 70% 范围内, 信号响应和相对湿度之间具有线性关系.

尽管利用 Nafion 为感湿材料的湿度传感器已有了一些研究, 但其湿度响应线性范围都不宽, 同时制备比较复杂. 为了防止腐蚀, 多以金作电极, 成本较高. 本文利用燃料电池用的耐腐蚀碳纸为电极, 将 Nafion 膜转换为 Li^+ 型, 制备了以 Nafion 为感湿材料的湿度传感器, 测定了

收稿日期: 2002-08-9, 修订日期: 2002-11-26

* 通讯联系人, Tel: 13904086056, E-mail: hfxu@fuelcell.com.cn

辽宁省教育厅计划项目(201321189)资助

传感器的电导率,在相对湿度为 10 % ~ 97 % 范围内,电导率的对数与相对湿度之间具有良好的线性响应。

1 实验部分

1.1 仪器

DDSM11A 型电导率仪(上海第二分析仪器厂),二孔电热恒湿水浴锅(龙口市先科仪器公司)。

1.2 试剂

分析纯氯化锂,氯化镁,碳酸钾,硝酸镁,氯化钠,氯化钾,硝酸钾,硫酸钾,饱和氨水,0.5 mol/L 硫酸,5 % Nafion 溶液(美国杜邦化学公司)。

1.3 湿度传感器的制作

用 3 % 聚四氟乙烯 (PTFE) 乳液浸渍多孔碳纸(日本 KULIKA 公司),使碳纸上含 PTFE 的量约达 40 % ~ 50 %。在 370 °C 下灼烧 40 min,PTFE 颗粒熔融,碳纸即具有良好的机械强度。同时为了使碳纸表面平整,用 50 % 的 XC-72 碳粉和 50 % 的 PTFE 乳液混合物涂覆整平,再于 370 °C 下灼烧 40 min。碳纸经以上处理后,表面平整,厚度在 0.2 mm 左右。

将两块处理好的碳纸剪成梳状,相互交叉放置在大小相同的一面涂有 EVA 热熔胶的 PET 薄膜上。在 1.5 MPa/cm² 压力和 130 °C 下,用粉末压片机热压 2 min 取出。两片梳状碳纸就是传感器的两个电极。用胶带将正负两电极末端遮蔽起来,于未被遮蔽的电极表面与电极间均匀涂覆 Nafion 溶液。待烘干后,再均匀的涂抹,经反复几次后,两电极之间便形成一完整均匀的薄膜。膜的厚度会影响信号大小和响应时间,一般以 1 μm 左右为宜。移去胶带,即成了以 Nafion 为电解质的湿度传感器。如图 1 所示。

1.4 饱和盐溶液定点湿度标定传感器装置

相对湿度是指在同一温度压力下,空气(或其他气体)中实际水蒸气压力与其饱和水蒸气压力之比。本实验采用饱和盐水溶液湿度法给出所需相对湿度(RH)。全部实验装置见图 2。取一组玻璃密封容器,分别装入某一选定的无机盐饱和水溶液,溶液体积约占玻璃容器容积的 1/5,留下 4/5 的空间作测试用。在给定温度下该饱和盐水溶液的相对湿度依文献[5]取值。为加速温度及气、液相之间水蒸气压的平衡,在饱

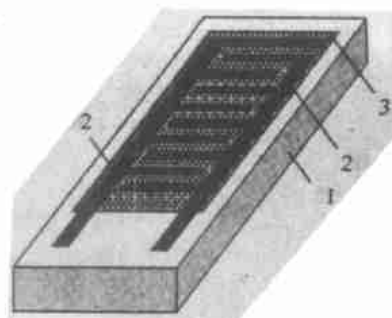


图 1 固体聚合物电解质湿度传感器示意图
(1) PET 聚酯膜, (2), (3) 传感器的两个碳纸电极, (4) 聚合物电解质感湿薄膜

Fig. 1 Structure of the solid polymer electrolyte humidity sensor
1) PET film, 2, 3) two carbon paper electrodes of the sensor, 3) polymer electrolyte humidity sensing film

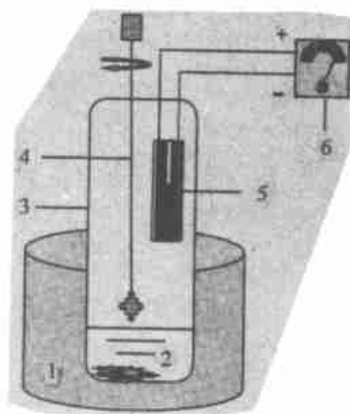


图 2 固体聚合物电解质湿度传感器标定装置示意图

(1) 恒温水浴, (2) 饱和盐水溶液, (3) 玻璃容器, (4) 搅拌器, (5) 湿度传感器, (6) 电导率仪

Fig. 2 Scheme of the calibrating device for solid polymer electrolyte humidity sensor

1) constant temperature water tank, 2) saturated salt solution, 3) glass vessel, 4) stirrer, 5) humidity sensor, 6) conductivity device

和盐溶液上方安装一个封闭式的搅拌器.将电导仪的导线分别接在湿度传感器两电极的末端,湿度传感器置于饱和盐溶液上方气相空间内,整个装置置于恒温水浴中.开动搅拌器,稳定后,就可以测出不同相对湿度时的电导率值.从而可以绘制出电导率和相对湿度的关系曲线,进而检验所制作的湿度传感器的性能.由于电导仪给出的电导率值与电极种类,电极常数等有关,本传感器与电导仪的正负极相接已经改变了电导仪原来的使用参数,所以测定的电导率仅是相对值,不影响结果.

2 结果与讨论

2.1 离子类型的影响

Nafion 是一种全氟磺酸树脂,具有离子交换功能.由于不同的阳离子在膜中结合水的能力不同,而膜的导电性直接受膜中水含量的影响,所以膜的电阻或电导率也会因磺酸基团上所交换的阳离子的不同而不同.对此,本实验将制备好的湿度传感器分别在 0.5 mol/L 的硫酸, 0.5 mol/L 氯化锂, 0.5 mol/L 氯化镁和饱和氨水中浸泡 4 h,经去离子水冲洗干净后,传感器感湿膜中的磺酸基团便依上序各交换了 H^+ , Li^+ , Mg^{2+} 和 NH_4^+ . 图 3 给出了这 4 种不同离子型传感器的电导率(σ)对数随相对湿度(RH)变化关系.其中 H^+ 型传感器在相对湿度 40%~97%范围内, $RH \sim \log(\sigma/S)$ 具有近似的线性关系,与 Pusatcioglu S Y 等报道的结果相同^[3]. Mg^{2+} 型的和 NH_4^+ 型的线性关系不好,而 Li^+ 型的则在相对湿度为 10%~97%范围内,呈现良好的线性关系,为此下一步研究均采用 Li^+ 型交换膜.图 3 中的直线是根据实验数据对锂离子型湿度传感器 $\log(\sigma/S) \sim RH$ 关系进行线性拟合所得,结果可表示为:

$$\log(\sigma/S) = aRH + b \quad (1)$$

其中 $a = 0.026$; $b = -0.980$, 相关系数为 0.996. 由于在传感器的制作中,电极面积和电解质膜厚度会有所不同,因此,每一件产品的常数 a 和 b 自然不同.

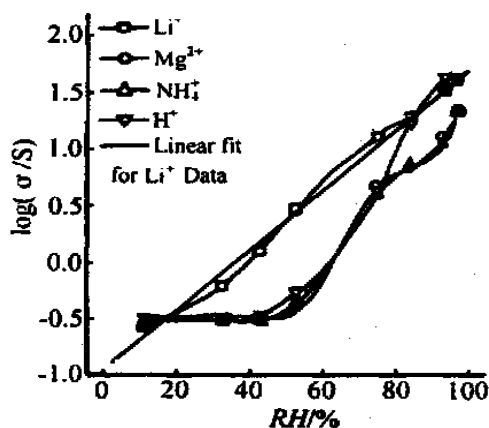


图3 不同离子型湿度传感器的 $\log(\sigma/S) \sim RH$ 曲线

Fig. 3 $\log(\sigma/S) \sim RH$ curves for the different type of humidity sensors

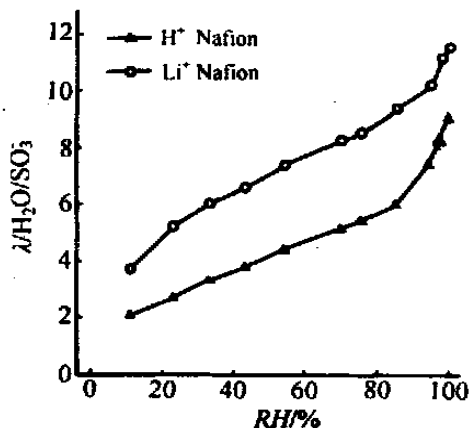


图4 Nafion115 膜水含量与相对湿度之间关系

Fig. 4 The relations between Nafion115 membrane water content and relative humidity at 20

图 4 分别给出 Li^+ 型和 H^+ 型 Nafion115 膜的膜平衡水含量随相对湿度的变化关系. 由图可见, 在同一相对湿度条件下, Li^+ 型膜比 H^+ 型膜型具有较高的水含量. 如果不考虑两者导电性的区别, 则根据 Srinivasan 等^[6]实验结果, 当膜的水含量 (λ) 小于 4 或大于 4 时, 膜的电导率变化对数均与 λ 成线性关系, 且后者 ($\lambda > 4$) 的线性关系更佳. 图 5 表明对 Li^+ 型膜在 RH 为 10 % ~ 97 % 范围内, 其 $\log(\sigma/S)$ 值都大于 4, 与图 4 所拟合的结果 (即 $\log(\sigma/S) \sim RH$ 呈良好线形关系) 是一致的.

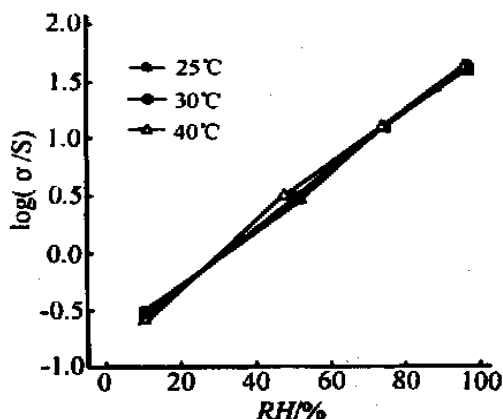


图 5 湿度传感器在不同温度下的 $\log(\sigma/S) \sim RH$ 曲线

Fig. 5 $\log(\sigma/S) \sim RH$ curves of the Humidity sensor at different temperatures

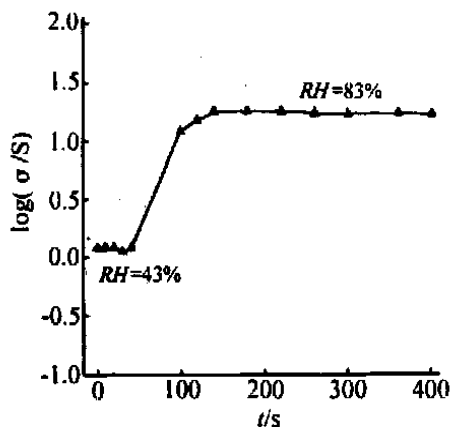


图 6 湿度传感器的时间响应

Fig. 6 Curves of the time response of humidity sensor

2.2 温度对湿度传感器的影响

无论哪种类型的湿度传感器, 最好对温度不敏感, 这样就可以测定不同温度下的湿度而不用温度校正. 图 5 给出了在 25, 30 和 40 °C 下 Li^+ 型湿度传感器的相对湿度与电导率的对数之间关系. 结果显示, 温度的影响很小, 变化在 3 % ~ 5 % 范围内. 这是因为当温度升高时, 膜内水分的保有量虽减少, 膜电导率下降; 但另一方面, 温度升高, 膜内离子传递速度加快, 膜电导率升高. 此二者的相反作用结果使得传感器对温度变化不敏感.

2.3 传感器的响应时间和稳定性

作为传感器, 其特点就是响应时间要短. 检测的办法是先将湿度传感器放在 RH 为 11 % 的环境中稳定, 而后突然 (约 30 s) 将其置入另一 RH 为 83 % 的环境中, 并观察此时的电导率变化. 结果表明, 该传感器响应很快, 约 40 s 就趋于稳定 (见图 6). 图 7 示出 Li^+ 型湿度传感器于 RH 为 54 % 和 11 % 的稳

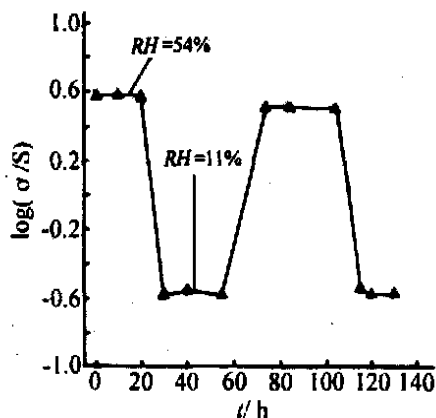


图 7 Li^+ 型湿度传感器的时间响应稳定性

Fig. 7 The time response stability of Li^+ humidity sensor

定实验结果.如图可见,在实验的 200 h 范围内该传感器响应性能非常稳定,而且重复性良好.

3 结论

以锂离子型全氟磺酸固体聚合物作感湿材料,碳纸为电极制作电导率式湿度传感器,制备过程简易,价格便宜.在相对湿度为 10 % ~ 97 % 范围内,电导率响应的对数与相对湿度之间具有良好的线性关系.传感器响应时间快,稳定性良好.

Perfluorinated Sulfonic Acid Lithium Conductivity Humidity Sensor

XU Hong-feng^{*}, LIU Jing, WAN Li

(Dalian Railway Institute, Dalian 116028, China)

Abstract : Treat carbon paper with 3 % PTFE solution and dried in 340 °C for 40 minutes to enhance its intension, and level off the surface of the carbon paper with a mixture of XC-72 carbon black and PTFE solution. With those treated carbon paper as electrodes, recast Nafion thin film from 5 % Nafion solution as humidity sensitive material, a solid polymer electrolyte humidity sensor was prepared on a thin PET film. Take the relative humidity data from several saturated salt solutions, the relationship between conductivity response and relative humidity was studied at different relative humidities. The results showed: when the polymer electrolyte was H^+ type, the linear response of range was about 40 % ~ 97 % relative humidity, and exchanging the H^+ of the Nafion into Li^+ , a linear response range was from 10 % to 97 % relative humidity, the humidity sensor has good stability and reversibility in 200 hours, its response time is less than 40 seconds and its conductivity response is less affected by temperatures.

Key Words : Solid polymer electrolyte, Humidity sensor, Nafion

References :

- [1] Srinivasan S, Velev O A, Parthasarathy A, et al. High energy efficiency and high power density proton exchange membrane fuel cell-electrode kinetics and mass transport [J]. J. Power Sources, 1991, 36(1) :299.
- [2] McElroy J F. SPE water electrolyzers in support of mission from planet earth [J]. J. Power Sources, 1991, 36(1) :219.
- [3] Pusatioglu S Y, Milwaukee, Zuercher J C, Lewis E G, et al. Moisture sensor [P]. U S Patent :5036704, 1991.
- [4] Raimundo I M, Narayanaswamy R. Evaluation of nafion-crystal violet films for the construction of an optical relative humidity sensor [J]. Analyst, 1999, 124(11) :1 623.
- [5] Pei Qingqing, Chen Zaikang. An experimental study on isothermal moisture absorption and desorption process of some common used building material [J]. J. of Hunan University (in Chinese). 1999, 26(4) :87.
- [6] Yang C, Srinivasan S, Benziger J, et al. Water uptake and conductivity of composite membrane operating at reduced relative humidity [C]. Electrochemistry Society, 201 meeting abstracts, 1 010.