复合材料学报
Acta Materiae Compositae Sinica
第 26 卷 第 1 期 2 月 2009 年
Vol. 26 No. 1 February 2009

文章编号：1000-3851(2009)01-0200-05

碳湿敏元件非线性感湿特性的影响因素

傅 刚*，陈利潮，彭振康，陈 环
（广州大学 物理与电子工程学院，广州 510006）

摘 要： 研究了不同配比导电炭黑和羟乙基纤维素(HEC)感湿胶制备的碳湿敏元件的感湿特性，探讨了山梨醇增湿剂对感湿非线性特性的影响。对碳湿敏元件的体积电阻率、湿敏特性和复阻抗谱的测试结果表明，炭黑含量和山梨醇含量对非线性感湿特性有很大影响，2%炭黑试样在 80%湿度附近开始出现电阻的非线性增大；适量山梨醇使试样的非线性湿度响应移向较低湿度区。试样的复阻抗谱在 54%湿度时为 1 个带拖尾的半圆弧，80%湿度时变为带拖尾的 2 个半圆弧，更高湿度时是拖尾拉长变形明显的 2 个半圆弧，表明其等效电路是由包括体电阻、炭黑粒界电阻和电极接触电阻三个阻容并联体的串联组成。半圆弧数目随湿度增加的现象，与感湿膜中水分子增加使不同极化机制的作用变得更加明显有关。

关键词： 碳湿敏元件；羟乙基纤维素；山梨醇；感湿性能；复阻抗谱
中图分类号： TB332；TP212 **文献标志码：** A

Influencing factors of the nonlinear sensing property of carbon humidity sensors

FU Gang*, CHEN Lichao, PENG Zhenkang, CHEN Huan
(School of Physics and Electronics Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: The humidity-sensing property of carbon black(CB)/hydroxyethyl cellulose(HEC) humidity sensors and its dependence on the chemical composition of the sample were investigated. Sorbitol was incorporated into the samples as a sensitizing agent and its effect on the nonlinearity of the devices' performance was studied. The measurement results of conductivity, sensitivity to humidity and complex impedance spectrum (CIS) suggest that the amounts of CB and sorbitol affect the sensing performance greatly. A nonlinear increase in resistance was observed at 80% humidity on the sample with 2% CB, and the sensitivity response shifts to lower humidity values when an appropriate amount of sorbitol is added. The sensor's equivalent circuits derived from the CIS results can be modeled by a Warburg impedance in series with a number of resistance-capacitance circuits that correspond to bulk resistance, CB-grain-boundary resistance and contact resistance, respectively. The number of semicircles in the CIS increases with humidity level, which indicates different polarization mechanisms due to the adsorbed water.

Keywords: carbon humidity sensor; hydroxyethyl cellulose; sorbitol; humidity-sensing property; complex impedance spectroscopy

碳湿敏元件广泛应用于环境湿度监测和控制领域，特别是结露控制，如防止电气设备凝露，在暴雨天气自动关闭霓虹灯或门窗，在制衣行业对熨斗蒸汽的控制，以及在气象、通信、粮仓、温室等方面的应用。碳湿敏元件的工作原理是：当湿度较低时，均匀分散含导电炭黑的有机聚合物感湿胶会发生收缩使碳粒子间距缩短，故电阻减小；当湿度较高时由于感湿胶吸水膨胀使碳粒子的接触松散，导致电阻增大；在接近结露时，感湿胶的膨胀达到某一临界状态，使元件电阻指数增大呈开关特性，该临界状态是影响碳湿敏元件响应特性的重要参数。

由于碳湿敏元件与其它湿度传感器相比，具有直流导电、制作方便、电路简单、成本低廉以及抗结露等优点[1-5]，目前的研究也十分活跃，如采用碳纳米管代替导电炭黑[5-6]，开发各种感湿聚合物[7-8]，研究感湿特性的线性化[9]等。利用碳湿敏元件的感湿开关特性，使元件电阻对湿度的非线性响应从结露点附近移向较低湿度区，将极大地拓宽

收稿日期： 2008-01-02；**收修改稿日期：** 2008-07-03
基金项目： 广州市科技计划项目(2007J1-C0341)；广州市属高校科技计划项目(62015)
通讯作者： 傅 刚，博士，教授，主要从事材料物理和敏感元器件的研究 E-mail: fugang_gz@tom.com

碳湿敏元件在湿度控制领域的应用，然而目前相关研究报道很少。

本文中制备了碳湿敏元件，探讨了导电炭黑与羟乙基纤维素感湿胶不同配比下的感湿特性，研究了山梨醇增湿剂对非线性感湿特性的影响，特别是山梨醇增湿剂使元件的非线性响应区向较低湿度方向移动的效果，最后测试了元件在不同湿度下的复阻抗谱，并提出相应的等效电路。

1　实　验

将市售导电炭黑(Printex L6)进行 400℃热处理，加入 10wt%阿拉伯树胶，充分混合后按 1∶15 质量比加入去离子水，用球磨机球磨 4 h。将上述浆料与羟乙基纤维素按不同比例球磨混合 3 h，制得碳湿敏浆料。然后在已制备好叉指电极(电极间距 4 mm，指间距 1 mm)的氧化铝基片上，用丝网印刷方法涂敷浆料，自然干燥后在大气中 140℃热处理 1 h，引出电极制成碳湿敏元件。

由 Quanta 400 热场发射扫描电子显微镜观察碳湿敏元件中炭黑粒子形成的网链状结构。在饱和盐溶液形成的湿度环境中测量碳湿敏元件的感湿特性，绘出电阻-湿度曲线，元件电阻值直接采用万用表测量，体积电阻率按欧姆公式计算。用 HP4192A 低频阻抗分析仪进行阻抗谱测试，测试频率范围为 5 Hz～13 MHz。

2　结果与讨论

首先考察在干燥环境下炭黑与羟乙基纤维素的不同配比对元件体积电阻率的影响。炭黑和羟乙基纤维素的相对含量及体积电阻率与炭黑含量(质量分数，下同)的关系曲线如图 1 所示。试样体积电阻率随炭黑含量的增加而减小，炭黑含量小于 2%时，试样电阻率较大，并随炭黑含量增加而急剧减小；炭黑含量在 2%～4%时，电阻率变化趋势减小；炭黑含量继续增大，电阻率的减小趋于平缓。

图 2(a)是炭黑中加入 10wt%阿拉伯树胶和去离子水，球磨机球磨混合 4 h 后烘干成膜的扫描电镜图像。由图 2(a)看出，炭黑粒子形成接触良好的网链状结构，但呈现团聚现象，未能形成更有效的导电网络。图 2(b)是加入羟乙基纤维素和炭黑含量为 2 %试样的扫描电镜图像，图中炭黑粒子团聚现象有所改善。网链状结构是炭黑导电聚合物的导电捷径，该“捷径”决定试样的体积电阻率，网链中

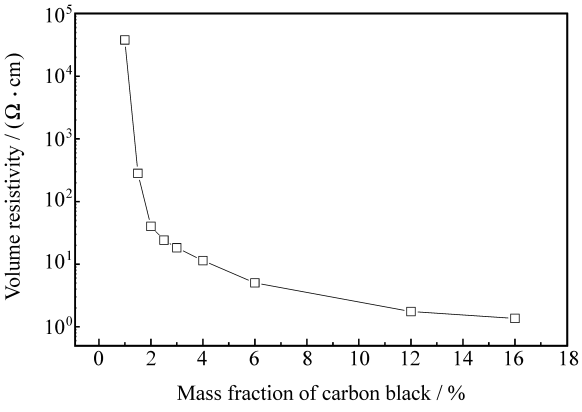

图 1　CB/HEC 试样体积电阻率与炭黑含量的关系曲线

Fig. 1　Relationship between carbon-doped amount and electrical resistance of CB/HEC samples

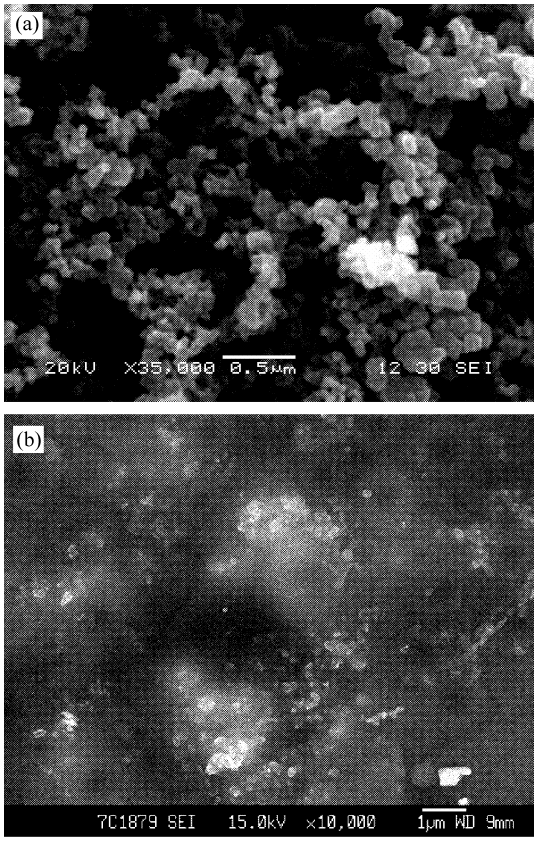

图 2　炭黑粒子网链状结构(a)和碳湿敏元件(b)的 SEM 图

Fig. 2　SEM photographs of carbon powders (a) and the carbon humidity sensor (b)

互相连通的有效分支越多，电阻率越小[10]。

不同炭黑含量条件下试样电阻随相对湿度变化的关系曲线如图 3。在 30%～75%湿度范围电阻随着湿度增加变化不大；湿度大于 80%后，电阻急剧增大；炭黑含量较大时，试样电阻随着湿度增加其

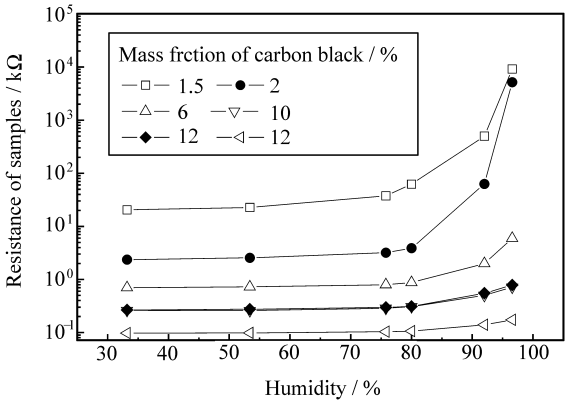

图 3　CB/HEC 湿敏元件的感湿特性曲线

Fig. 3　Resistance-humidity characteristic of CB/HEC samples with different mass fractions of carbon black

变化相对较小，但湿度大于 80%以后电阻均持续增大。说明羟乙基纤维素对湿度非线性响应的临界状态在湿度 80%附近，大于 80%时试样电阻的变化逐渐明显，表现为电阻的指数增加。其中 2%炭黑试样在湿度 80%以上的感湿灵敏度最大。

羟乙基纤维素有较好的吸湿性能是由于其含有的羟基可以与水形成氢键。一般认为，水分子与 HEC 分子的键合使 HEC 分子松散的螺旋状卷曲受到一个与绕螺旋管主轴旋转方向相反的方向扭转，致使 HEC 分子螺旋状卷曲的直径增大，但不影响 HEC 分子的基本结构；此外，支链也有可能与纤维素的主螺旋管形成较大的角度，从而增加 HEC 分子的有效直径，导致整个材料的体积发生膨胀。羟乙基纤维素的支链，使其分子间不能形成紧密的排列，当分子间发生交联后，就将形成一定的网格[11]。掺入其中的导电炭黑粒子被包围在这些网格里，炭黑粒子相互靠近的紧密程度由这些网格体积的变化决定。当环境湿度增加，水分子与 HEC 分子键合后网格增大，炭黑粒子接触更为松散，接触面积减小，通电情况下其阻值变大。

将图 3 中炭黑含量分别为 2%和 12%试样的感湿曲线重新绘于图 4，比较两种试样在湿度低于 80%环境下电阻随湿度的变化率。发现湿度在 33%～75%范围，2%炭黑试样也有较大的感湿率，说明采用较小炭黑含量有利于获得较低湿度下的高感湿率。其原因是炭黑含量较小形成的导电网络少，同时感湿胶含量相对较大，随湿度增加而膨胀的体积也大，在较低湿度下已使炭黑导电网络发生较多的“断裂”。在同样体积电阻率下减少试样的炭

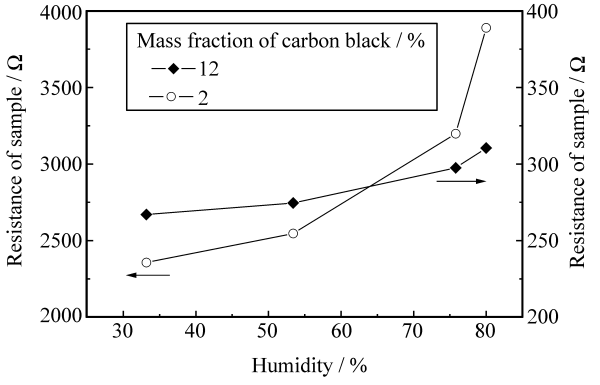

图 4　炭黑含量 2%和 12%的 CB/HEC 试样的感湿特性曲线

Fig. 4　Resistance-humidity characteristic of CB/HEC samples with carbon black mass fraction of 2% and 12%

黑含量，增加羟乙基纤维素的相对含量，能在湿敏胶中形成更有效的导电网络，使感湿率进一步提高。因此如果对导电炭黑进一步分散处理[9, 12]，有可能使非线性响应的湿度进一步移向较低湿度区。

图 5 是在 2%炭黑基础上添加 0.0%、0.5%、1.0%和 3.0%山梨醇时试样的感湿曲线。由图 5 可见，添加山梨醇使试样在湿度低于 80%时的感湿率得到提高，而且 0.5%山梨醇试样的感湿率较大。通过在湿敏胶中添加山梨醇等增湿剂可以调整材料的感湿特性，这是由于山梨醇存在于感湿聚合物分子之间，形成一个阻塞“垫”，一方面防止聚合物分子结构的规律性发展，以增加水与聚合物分子发生交联的数量；另一方面山梨醇较高的吸湿能力有助于使水分子由表面迅速地扩散到感湿膜的体内，但吸湿后山梨醇本身的体积变化不大。

图 6 是在不同湿度下 2%炭黑试样的复阻抗

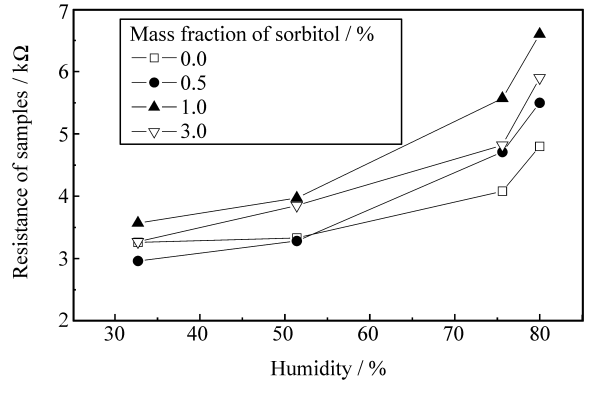

图 5　添加不同含量山梨醇的 CB/HEC 试样的感湿特性曲线

Fig. 5　Resistance-humidity characteristic of CB/HEC samples with different mass fractions of sorbitol

谱。由图 6 可见，电阻-电抗曲线在 33%湿度时仅为 1 小段弧线，54%时为带小拖尾的半圆弧，80%时成为拖尾拉长的 2 个半圆弧，在 92%时是拖尾更明显的 2 个半圆弧。根据复阻抗分析理论，半圆在等效电路上代表一个由电阻和电容组成的并联回路，因此根据图 6(b)的测量结果，碳湿敏元件的等效电路是由元件的体电阻、炭黑粒界电阻和电极接触电阻代表的 3 个阻容并联体的串联电路，体电阻和炭黑粒界电阻部分可以拟合为 2 个具有一定压低角的半圆弧，但电极接触电阻的影响在复阻抗谱中表现为 1 条接近于直线的拖尾部分[13]。随湿度增加拖尾部分变得愈加明显，半圆个数也增加，这可能是感湿膜内部以及感湿膜与电极之间水分子的增加引起的极化作用增强，使不同极化机制的效果逐一体现并更加明显。

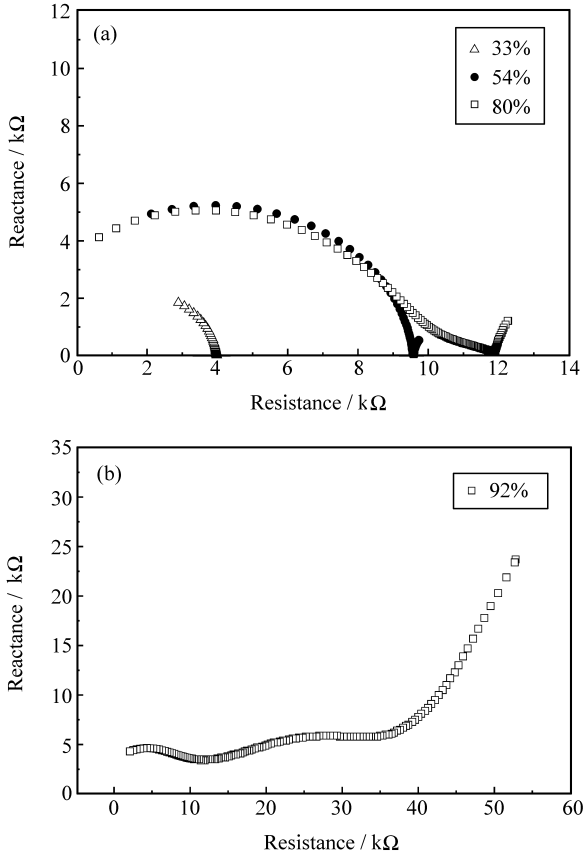

图 6　不同湿度下炭黑含量 2%的 CB/HEC 试样的复阻抗谱图

Fig. 6　Complex impedance plot of CB/HEC sample with 2% carbon at different humidity

3　结　论

(1) 炭黑含量小于 2%时，碳湿敏元件的体积电阻率急剧减小，随炭黑含量增加电阻率持续减小但变化趋于平缓。

(2) 体积电阻率对感湿特性有很大影响。2%炭黑的湿敏元件在湿度 80%附近的电阻开始急剧增大。

(3) 适量山梨醇增湿剂可以调整元件电阻的湿度非线性响应，电阻急剧增大所对应的湿度从 80%移向 75%附近，这将扩大碳湿敏元件在湿度控制领域的应用。

(4) 不同湿度下测量的复阻抗谱表明，2%炭黑试样在湿度 54%时为 1 个带拖尾的半圆弧，在 92%时对应拖尾更明显的 2 个半圆弧，拖尾部分对应于感湿膜与电极之间的相互作用。随湿度增加半圆个数增加，与水分子增加使感湿膜中不同极化机制的作用更加明显有关。元件的等效电路是由体电阻、炭黑粒界电阻和电极接触电阻代表的 3 个阻容并联体的串联电路。

参考文献：

[1] Huang J R, Li M Q, Huang Z Y, Liu J H. A novel conductive humidity sensor based on field ionization from carbon nanotubes [J]. Sensors and Actuators A, 2007, 133(2): 467-471.

[2] 徐文静，郭亚田，黄炳勋，顾善荣. GTS 探空仪碳湿敏元件性能测试数据分析及相对湿度订正 [J]. 气象科技，2007，35(3)：423-428.
Xu Wenjing, Guo Yatian, Huang Bingxun, Gu Shanrong. Analysis of GTS radiosonde humidity sensor testing data and correction of upper-air relative humidity radiosonde data [J]. Meteorological Science and Technology, 2007, 35(3): 423-428.

[3] 洪利杰，杨慕杰，李　杨. 一种基于碳黑-聚四乙烯吡啶纳米复合物的新型湿度传感器 [J]. 计测技术，2006，26(9)：39-41.
Hong Lijie, Yang Mujie, Li Yang. A novel humidity sensor based on carbon black/poly(4-vinyipyridine) nanocomposite [J]. Metrology & Measurement Technology, 2006, 26(9): 39-41.

[4] 陈文菊，郭　森，陈金霞，潘　敏，陈裕泉. 多壁碳纳米管湿敏传感器的研究 [J]. 传感技术学报，2005，18(4)：705-709.
Chen Wenju, Guo Miao, Chen Jinxia, Pan Min, Chen Yuquan. Research into humidity sensors based on multi-wall carbon nanotubes [J]. Journal of Transduction Technology, 2005, 18(4): 705-709.

[5] Su Piguey, Huang Shuaychwen. Electrical and humidity sensing properties of carbon nanotubes - SiO_2- poly(2-acrylamido-2-methylpropane sulfonate) composite material [J]. Sensors and Actuators B, 2006, 113(1): 142-149.

[6] Yu Haihu, Cao Tong, Zhou Lingde, Gu Erdan, Yu Dingshan, Jiang Desheng. Layer-by-layer assembly and humidity

sensitive behavior of poly(ethyleneimine)/multiwall carbon nanotube composite films [J]. Sensors and Actuators B, 2006, 119(2): 512-515.

[7] Li Yang, Hong Lijie, Chen Yousi, Wang Huicai, Lu Xin, Yang Mujie. Poly(4-vinylpyridine)/carbon black composite as a humidity sensor [J]. Sensors and Actuators B, 2007, 123(1): 554-559.

[8] Shim Y B, Park J H. Humidity sensor using chemically synthesized poly(1, 5-diaminonaphthalene) doped with carbon [J]. J Electrochem Soc, 2000, 147(1): 381-385.

[9] Yui H, Wu G Z, Sano H, Sumita M, Kino K. Morphology and electrical conductivity of injection-molded polypropylene/carbon black composites with addition of high-density polyethylene [J]. Polymer, 2006, 47(10): 3599-3608.

[10] 杨　波，陈晓浪，陈光顺，郭少云. 导电炭黑填充 PP-EAA 复合材料的形态及电性能 [J]. 复合材料学报，2007，24(3)：78-83.
Yang Bo, Chen Xiaolang, Chen Guangshun, Guo Shaoyun. Morphology and conductivity of conductive carbon black filled PP-EAA composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007, 24(3): 78-83.

[11] 郑文杰，叶　君，熊　犍. 改性羟乙基纤维素水溶液流变性能的研究进展 [J]. 化工进展，2007，26(5)：636-641.
Zheng Wenjie, Ye Jun, Xiong Jian. Research progress of rheological behavior of modified hydroxyethyl cellulose solutions [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2007, 26(5): 636-641.

[12] Jurgis Barkauskas, Investigation of conductometric humidity sensors [J]. Talanta, 1997, 44(6): 1107-1112.

[13] Barsoukov Evgenij, Macdonald J R. Impedance spectroscopy theory, experiment and applications [M]. A John Wiley & Sons Inc, Publication, 2005: 240.