

碳湿敏膜的非线性感湿特性和导电机理

陈 环[†] 彭振康 傅 刚

(广州大学物理与电子工程学院, 广州 510006)
(2009 年 2 月 6 日收到, 2009 年 4 月 9 日收到修改稿)

采用羟乙基纤维素(HEC)和导电炭黑并添加山梨醇增湿剂制备碳湿敏膜,研究了膜在偏离结露区的非线性感湿特性和导电机理.扫描电镜观测到,膜中炭黑粒子形成网链状的空间导电结构,2%炭黑含量使膜的导电通路处于渗流区,膜电阻在 80%RH 附近对湿度有较强的非线性特性.分析 $I-V$ 曲线认为,是导电网链中炭黑粒子的间距使膜电阻对湿度变化和测量电压的变化都非常敏感,非线性感湿特性与导电机理密切相关.复阻抗谱表明,碳湿敏样品在 33%RH 时只出现与炭黑体电阻有关的半圆弧,在 80%RH 时出现与炭黑粒界面电阻有关的第二个半圆弧,92%RH 时的复阻抗谱是以上两个半圆弧外加接近 45° 角的拖尾,拖尾部分对应膜与电极之间水分子引起的极化作用.

关键词:碳湿敏膜,逾渗阈值, $I-V$ 特性,复阻抗谱

PACC: 7280T, 7390, 7740

1. 引 言

导电塑料以绝缘高分子聚合物为基体,混入导电填充物质,从而使材料呈现导体或者半导体的电特性,在全固态电池、非线性光学器件、抗静电和电磁屏蔽材料、隐形涂料以及有机半导体器件等众多方面,都取得应用并成为研究热点.

碳湿敏膜以导电炭黑为填充物质,具有抗凝露、直流电压工作、成本低廉和应用电路简单^[1-4]的特点,适合作为开关型传感器,应用于高湿度环境特别是控制结露的场合.目前在研究方面,以碳纳米粒子或碳纳米管作为导电相、开发各种新型感湿聚合物、获得具有线性湿敏特性的湿敏膜等方面的文献^[5-8]相继出现.显然,将开关型碳湿敏膜的“阈值”移向非结露的湿度区,对拓宽碳湿敏膜的应用具有重要意义.然而这方面尚未看到有研究报道.

本文采用羟乙基纤维素为基体,添加纳米级导电炭黑和山梨醇增湿剂制备了碳湿敏膜,测量了不同湿度下膜的感湿性能、 $I-V$ 特性和复阻抗谱,分析了材料的非线性感湿特性和导电机理,并提出碳湿敏样品对湿度响应的等效电路.

2. 实 验

将经过 400 °C 热处理 1 h 的市售导电炭黑,加入适量阿拉伯树胶粉和 0.5wt% 山梨醇等添加剂,按 1:15 质量比加入去离子水,在球磨机球磨 4 h,使炭黑粒子充分分散.然后加入不同重量比的羟乙基纤维素,球磨混合 3 h,制得碳湿敏浆料,其中导电炭黑分别为 1.5, 2, 6, 10 和 16wt%. 在厚度为 1 mm 的氧化铝基片上,制备指间距为 1 mm 的碳叉指电极,然后用丝网印刷方法涂敷碳湿敏膜,自然干燥后经 120 °C 热处理,最后引出电极制成碳湿敏膜样品.

采用 Tencor™ P-1 型膜厚测试仪测量氧化铝基片表面的粗糙度,采用 Quanta 400 型扫描电子显微镜观察碳湿敏膜的显微结构.由饱和盐溶液法获得湿度条件,通过 HP4140B 皮安计测量碳湿敏膜的电阻-湿度曲线和 $I-V$ 响应特性.湿敏膜样品的复阻抗谱用 HP4192A 低频阻抗分析仪测量,测试频率范围为 5 Hz—13 MHz.

3. 结果和讨论

首先测量了所用两种氧化铝基片的表面粗糙度,如图 1(a)和(b)所示.图 1(a)中基片表面的粗糙

[†] E-mail: chenhuan@gzhu.edu.cn

起伏不大于 $0.3 \mu\text{m}$, 图 1(b) 中粗糙起伏约 $1 \mu\text{m}$. 试验发现, 基片表面粗糙度对膜的附着度和感湿特性有影响, 膜对表面粗糙度为 $1 \mu\text{m}$ 的基片的附着度较

好. 另一方面, 基片表面较粗糙, 使碳叉指电极表面也较粗糙, 改善了电极与湿敏膜间的接触. 以下讨论的湿敏膜均在图 1(b) 的基片上制备.

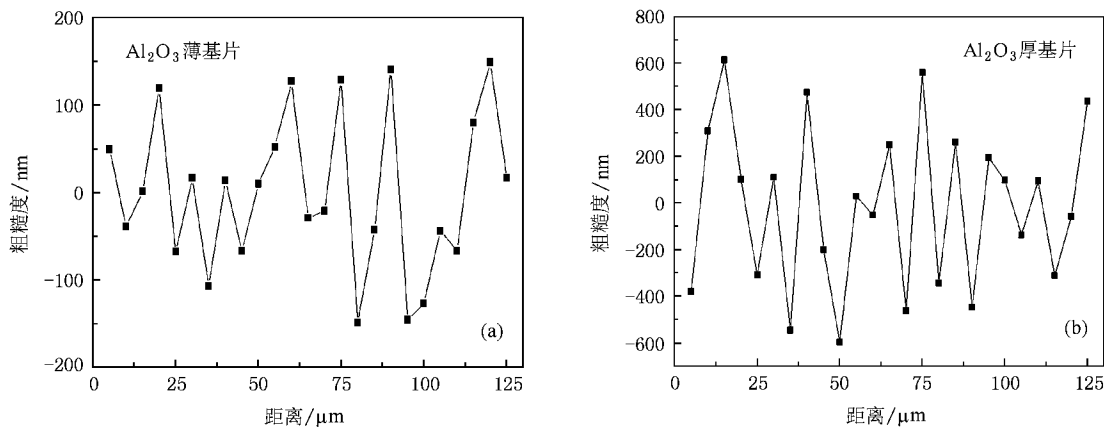


图 1 不同氧化铝基片的表面粗糙度

图 2 是在不同炭黑含量和相对湿度变化时膜电阻的变化曲线, 测量电压为直流 1V . 图中, 1.5% — 16% 炭黑含量时膜的厚度依次为 $16, 18, 15, 18$ 和 $17 \mu\text{m}$. 在湿度不变条件下, 可以观测到膜的电阻率随炭黑含量的增加呈 L 形变化趋势. 低于 2% 炭黑含量时电阻率很大, 但电阻率随炭黑增加急剧下降; 在 2% — 6% 炭黑含量范围, 电阻率变化处于 L 形曲线的“拐点”, 大于 6% 炭黑含量后电阻率的变化趋于缓慢, 炭黑含量对膜的体积电阻率有很大影响.

75% 以上湿度环境时膜的电阻相对增大了许多. 因此, 羟乙基纤维素湿敏胶对湿度响应的开关状态在 $80\% \text{RH}$ 附近, 此时膜的膨胀达到某一临界状态, 对应的炭黑粒子含量为 2% .

图 3 是炭黑含量为 2% 时湿敏膜的 SEM 图, 图 3(a) 中炭黑粒子形成接触良好的网状结构. 可以看出, 网链状或葡萄状结构的炭黑粒子聚集容易形成空间导电网络, 这种网络由于炭黑粒子的彼此接触或当炭黑粒子的间距足够小时 (一般认为在 10nm 左右) 形成电子传输的通道, 提供碳湿敏膜的导电“捷径”, 因此决定膜的体积电阻率. 炭黑含量越多, 网链状中互相连通的有效分支越多, 因而电阻率越小. 结合图 2 分析认为, 当炭黑含量太少时, 炭黑粒子之间没有接触或极少接触, 膜的电阻很大, 接近于绝缘体. 炭黑含量达到 2% 时, 炭黑粒子开始形成导电通路网络, 使电阻突然降低, 表现出“逾渗现象”, 该炭黑含量临界值即逾渗阈值, 是影响碳湿敏膜响应特性的重要参数^[9-12]. 2% 的炭黑含量有利于获得高的感湿率, 是由于形成的导电网络和网络中的炭黑粒子间距处于导电通路渗流区, 在较低湿度下感湿胶较小的膨胀就能使炭黑导电网络发生较多的“断裂”, 导致电阻明显增大. 图 3(b) 是膜表面形貌, 显示有炭黑粒子网络和微米尺寸的孔洞, 孔洞有利于水分子对膜的吸附和解吸.

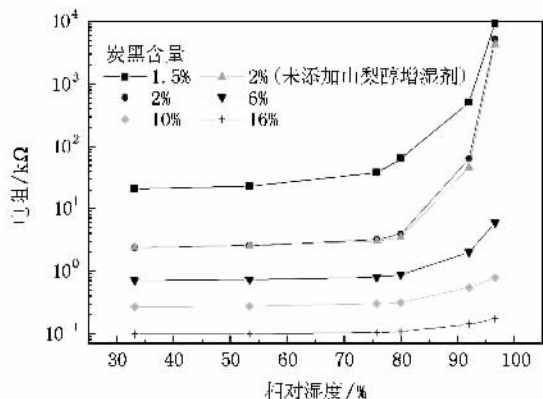


图 2 碳湿敏膜的感湿特性曲线

由图 2 可见, 炭黑含量大于 6% 时, 膜电阻随湿度增加的变化较小; 在 2% 炭黑含量时, 电阻对湿度的变化最敏感, 湿度大于 75% 时电阻开始增大; $80\% \text{RH}$ 后电阻随着湿度增加急剧增大呈开关特性. 图中给出未添加山梨醇增湿剂的 2% 炭黑含量样品的感湿曲线, 表明添加山梨醇有利于水分子的吸附,

图 4 是 2% 炭黑含量的膜在不同湿度中的 $I-V$ 特性曲线. 由图可见, 测量电压在 2V 以下, 所有 $I-V$ 曲线为线性, 遵守欧姆定律; 在 5V 电压时, 33% 和

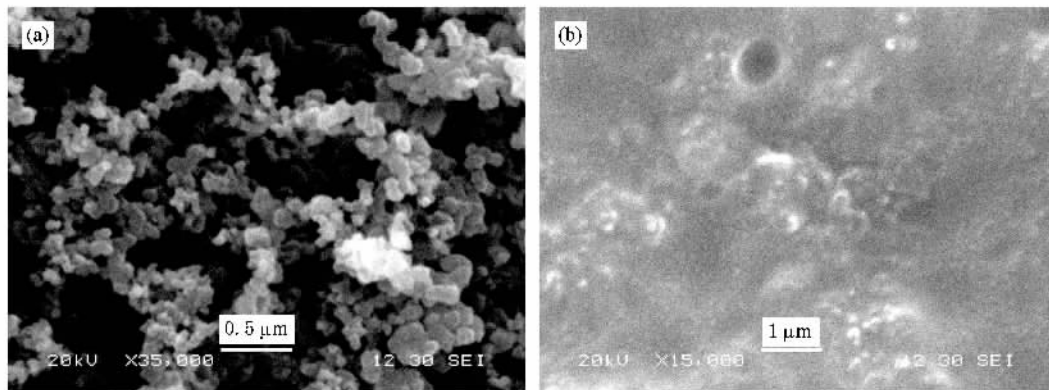


图3 碳湿敏膜的 SEM 图 (a) 炭黑粒子的网状链结构 (b) 湿敏膜表面

54% RH 的 $I-V$ 曲线为线性; 75% RH 时开始偏离线性, 80% RH 时非线性明显, 电流也急剧增大, 而 92% RH 时非线性将出现在更高电压处. 由于在一定电压下电流增大对应的电阻减小, 因此 $I-V$ 曲线表明电阻率突变有两种情形: 1) 在一定湿度下增加电压, 湿敏膜在某一电压下电阻由大急剧变小; 2) 在一定电压下增加湿度, 膜在某一湿度下电阻由小急剧变大.

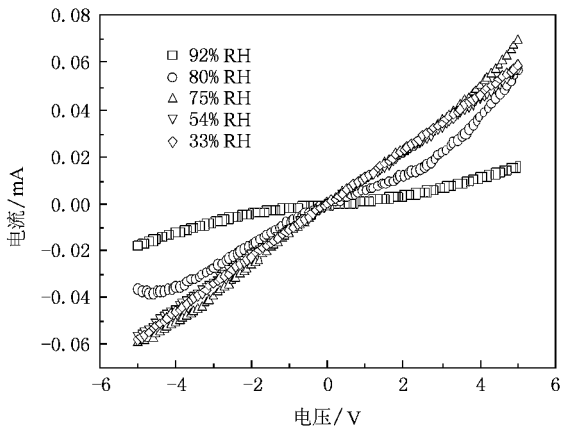


图4 在不同湿度中碳湿敏膜的 $I-V$ 特性曲线

碳湿敏膜属导电塑料, 其导电机理认为是由导电通道、隧道效应以及场致发射三种机理综合作用的结果^[13-16]. 对以上第一种情形, 随测量外电压增加, 使电子可以在一些较宽间隙的导电炭黑粒子间以一定概率穿透, 故电流增大; 当电压达到一定阈值, 隧道效应和场致发射效应增强, 使材料转入低阻态, 出现非线性 $I-V$ 特性^[17-19]. 对第二种情形, 湿敏膜随湿度增加而膨胀, 其中的炭黑粒子间距增大, 使炭黑粒子间不能维持高的内电场集中, 电子难以实现转移, 导电通道逐渐消失, 达到某一临界状态时,

电阻由小急剧变大也呈非线性变化.

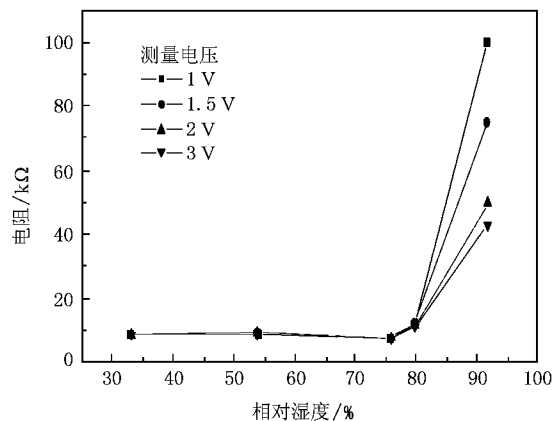


图5 根据 $I-V$ 曲线得到的膜在不同测量电压下的感湿特性

图5是根据 $I-V$ 曲线得到的膜在不同测量电压下的感湿特性曲线. 小于 80% RH, 不同测量电压下膜的电阻大致相同; 当湿度高于 80%, 测量电压减小使膜电阻增大的变化趋势更加明显, 1V 测量电压下膜电阻与图2中 2% 炭黑含量膜的测量结果基本符合. 较小的测量电压使膜在相同湿度下表现出较大的电阻, 其原因正如以上对第一种情形的分析. 因此 $I-V$ 曲线说明, 膜的非线性湿敏机理与湿敏膜的导电机理有关. 2% 炭黑含量使湿敏膜的导电通路处在渗流区, 炭黑粒子的间距使膜电阻对电压变化和湿度变化都非常敏感, 导致膜在非结露区对湿度有较好的开关特性.

图6是 2% 炭黑含量的膜在不同湿度下的复阻抗谱. 电阻-电抗曲线在 33% RH 时为一小段半圆弧线, 电阻约为 4 kΩ; 80% RH 时该半圆弧变得较完整, 略增大为 10 kΩ, 并在低频端出现新的第二个半圆弧线; 在 92% RH 时第二个半圆弧线也变得完整,

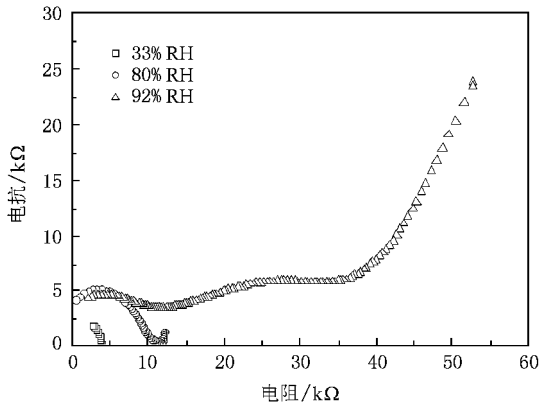


图 6 不同湿度下 2% 炭黑含量湿敏膜的复阻抗谱

而且在低频端出现一条接近 45° 角的拖尾直线。

根据复阻抗理论^[20-24], 一个半圆在电路上代表一个由电阻和电容组成的并联回路, 因此分析认为, 33% RH 时的半圆弧线代表紧密接触的炭黑粒子组成的导电网络, 是膜的基本体电阻部分, 对湿度的响应较小; 第二个半圆代表炭黑粒子的间距由于受羟乙基纤维素感湿膨胀的影响, 而引起的炭黑粒界电阻和电容的变化, 拖尾部分只有在高湿时才出现, 对元件电阻增大的贡献达三分之一, 代表了膜和元件电极之间的接触作用, 是在电极处形成的水膜而引起的极化。说明在低于 80% RH 时电极与膜之间

有良好的电接触, 高湿时膜吸湿膨胀, 其与电极间的接触电阻对非线性感湿特性亦起十分重要的作用。因此, 碳湿敏样品的等效电路在高湿时是一个由膜的炭黑体电阻、炭黑粒界电阻和电极接触电阻及其相应电容构成的三个阻容并联体的串联电路。随湿度增加半圆个数增加, 与水分子增加使湿敏膜中不同极化机理的作用变得更加明显有关。

4. 结 论

体积电阻率对碳湿敏膜的感湿特性有很大影响。2wt% 炭黑含量使膜的导电通路出现逾渗现象, 在 80% RH 时电阻开始急剧增大, 呈现非线性感湿特性; $I-V$ 曲线表明, 膜电阻对湿度有较强的非线性变化的原因, 与导电机理密切相关, 是膜中炭黑粒子的间距使电阻对湿度变化和测量电压的变化都变得非常敏感。复阻抗谱表明, 元件在 33% RH 时只出现与炭黑体电阻有关的半圆弧, 在 80% RH 时出现与炭黑粒界电阻有关的第二个半圆弧, 在 92% RH 时的复阻抗谱是两个半圆弧外加一条接近 45° 角的拖尾, 因此碳湿敏样品的等效电路, 是一个由炭黑体电阻、炭黑粒界电阻和电极接触电阻及其相应电容构成的三个阻容并联体的串联电路。

- [1] Barkauskas J 1997 *Talanta* **44** 1107
- [2] Shim Y B, Park J H 2000 *J. Electrochem. Soc.* **147** 381
- [3] Yui H, Wu G Z, Sano H, Sumita M, Kino K 2006 *Polymer* **47** 3599
- [4] Li Y, Hong L J, Chen Y S, Wang H C, Lu X, Yang M J 2007 *Sens. Actuators B Chem.* **123** 554
- [5] Su P G, Uen C L 2005 *Talanta* **66** 1247
- [6] Yoshikawa S, Machida S, Tsubokawa N 1998 *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **36** 3165
- [7] Fratoddi I, Altamura P, Bearzotti A, Furlani A, Russo M V 2004 *Thin Solid Films* **458** 292
- [8] Huang J R, Li M Q, Huang Z Y, Liu J H 2007 *Sens. Actuators A* **133** 467
- [9] Fu Q, Wang G 1993 *Polym. Int.* **30** 309
- [10] Elux 1993 *J. Mater. Sci.* **28** 285
- [11] Chodak I, Krupa I 1999 *J. Mater. Sci.* **18** 1457
- [12] Jing X, Zhao W 2000 *J. Mater. Sci. Lett.* **19** 377
- [13] Miyasaka K 1986 *Inter. Polymer Sci. Tech.* **13** 41
- [14] Schueler R, Pettermann J 1997 *J. Appl. Polym. Sci.* **63** 1741
- [15] Foulger S H 1999 *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* **37** 1899
- [16] Liu Z F, Lai Y T, Zhao G, Zhang Y W, Liu Z F, Wang X H 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 2016 (in Chinese) 刘志峰、赖远庭、赵刚、张有为、刘正锋、王晓宏 2008 物理学报 **57** 2011]
- [17] Simakov V, Yakusheva O, Grebennikov A, Kisin V 2006 *Sens. Actuators B Chem.* **116** 221
- [18] Ye C, Ning Z Y, Cheng S H, Xin Y, Xu S H 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1496 (in Chinese) 叶超、宁兆元、程珊华、辛煜、许圣华 2004 物理学报 **53** 1496]
- [19] Zhu S Y, Ru G P, Qu X P, Li B Z, Van Meirhaeghe R L, Detavernier C, Cardon F 2002 *Chin. Phys.* **11** 156
- [20] Quartarone E, Mustarelli P, Magistris A, Russo M V, Fratoddi I, Furlani A 2000 *Solid State Ionics* **136/137** 667
- [21] Shao S F, Zheng P, Zhang J L, Niu X, Wang C L, Zhong W L 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 6661 (in Chinese) 邵守福、郑鹏、张家良、钮效、王春雷、钟维烈 2006 物理学报 **55** 6661]
- [22] Behera Banarji, Nayaka P, Choudhary R N P 2007 *J. Alloys Comp.* **436** 226
- [23] Mortimer R J, Beech A C 2002 *Electrochim. Acta* **47** 3383
- [24] Wang X J, Gong Z Q, Qian Y F, Zhu J, Chen X B 2007 *Chin. Physics* **16** 2131

The nonlinear sensing property and electric mechanism of carbon humidity-sensitive membranes

Chen Huan[†] Peng Zhen-Kang Fu Gang

(*School of Physics and Electronics Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China*)

(Received 6 February 2009; revised manuscript received 9 April 2009)

Abstract

The nonlinear sensing property and electric mechanism of carbon humidity-sensitive membranes under investigation were manufactured by using hydroxyethyl cellulose (HEC), carbon black (CB) and humidizer sorbitol. Microstructures examined by scanning electronic microscopy (SEM) show that, an effective carbon black electric network in humidity-sensing membrane would make the membrane's resistance to have strong nonlinear property near 80% RH; so that the amount of 2wt% carbon black is in the proximity of the electric percolation threshold. The voltage-current characteristic suggested that the nonlinear sensing property and electric mechanism of the carbon humidity membranes are closely related. Particularly, impedance spectroscopy of sample at 92% RH was made up by two semi-circular arcs and a straight tail near 45° angle. The membrane's equivalent circuit was three RC circuits in series that corresponds to the contributions of the carbon bulk resistance, CB-grain-boundary resistance and electrode contact resistance, respectively.

Keywords : carbon humidity sensing membranes, percolation threshold, I - V characteristics, impedance spectroscopy

PACC : 7280T, 7390, 7740

[†] E-mail : chenhuan@gzhu.edu.cn