

掺盐 MEBA-co-KH570 共聚物的湿敏性能

黄 林^a 吴玉程^{a*} 孙爱华^b 李 勇^b 崔 平^b

(^a合肥工业大学材料学院 合肥 230009; ^b中国科学院宁波材料技术与工程研究所 宁波)

摘 要 采用甲基丙烯酸二甲氨基乙酯的溴代丁烷季铵盐和硅烷偶联剂 KH570 的共聚物作为感湿聚合物,并向该聚合物中掺杂 LiCl、CaCl₂、FeCl₃ 3 种不同的盐类,制备了高分子电阻型湿敏元件,系统研究了聚合物浓度、无机盐的种类和浓度对元件湿敏性能的影响。结果表明,在 33% ~ 95% RH 湿度范围内,元件显示出较高的灵敏度(b 为 $-0.043\ 8 \sim -0.038\ 8$)和较好的线性(R 为 $-0.994\ 8 \sim -0.981\ 6$),且阻抗随聚合物浓度的增加而下降,但响应变慢;掺杂 LiCl 和 CaCl₂ 可使元件阻抗变小,掺杂 FeCl₃ 却使元件阻抗增大;在 1×10^{-2} mol/L 的最佳 LiCl 掺杂浓度下,元件具有最好的灵敏度($b = -0.044\ 6$)和最短的脱湿时间(20 s)。

关键词 MEBA-co-KH570 共聚物,湿敏元件,无机盐,阻抗

中图分类号:O632 文献标识码:A 文章编号:1000-0518(2010)01-0043-05

高分子电解质湿度传感器具有制作工艺简单、成本低、测量湿度范围宽、易于集成等优点,发展较为迅速,越来越受到人们重视^[1,2]。但仍然存在机械强度低,抗湿性不强,长期稳定性差等缺点。为此,采用了如共聚^[3]、交联^[4]、接枝^[5]、互穿网络(IPN)^[6]、掺杂等^[7,8]方法提高湿度传感器的性能,其中掺杂无机物是一种重要手段。掺杂物主要有纳米氧化物^[8]、无机盐^[9,10]、导电粉末^[7]等。Li 等^[8]利用超声共混的方法制备了聚苯乙烯磺酸钠和纳米 TiO₂ 复合湿敏材料,其湿敏性能比纯聚苯乙烯磺酸钠具有更好的线性、更小的湿滞(<4% RH)和更快的响应(吸湿 2 s,脱湿 20 s)。Liu 等^[9]在研究聚{2-甲氧基-5-[3-(磺酸基)丙氧基]-1,4-对苯乙炔}(MPS-PPV)的湿敏性能时发现,在测试湿度范围内,掺杂 LiCl 的 MPS-PPV 的阻抗比未掺杂的要低,而掺杂 LiClO₄ 使 MPS-PPV 的阻抗在低湿时增大,从而使得灵敏度增加。Su 等^[10]将碱性盐 KOH、K₂CO₃ 掺杂在聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)中后,湿敏性能得到很大的改善。Li 等^[11]在研究聚合物湿敏材料聚(2-糠酸-2-丙炔酯)(PPF)时,发现掺杂 FeCl₃ 比掺杂 LiCl 使湿敏材料具有更高的阻抗和更好的线性。本文研究了聚合物浓度对感湿膜湿敏性能的影响,采用掺杂 3 种不同价态无机盐对 MEBA-co-KH570 二元共聚物感湿膜进行改性,系统研究了掺杂无机盐的价态和浓度对元件响应特性和响应时间的影响。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

LiCl、CaCl₂、FeCl₃、对苯二酚,均为分析纯试剂,溴代正丁烷和偶氮二异丁氰,化学纯,甲基丙烯酸二甲氨基乙酯和硅烷偶联剂 KH570 均为工业品。

3532-50 LCR HiTESTER 型阻抗测试仪(日本日置),电压为 1 V,频率为 1 kHz,复阻抗谱的频率变化范围为 1 MHz ~ 42 Hz。相对湿度范围为 33% ~ 95% RH,湿度源为饱和盐溶液(其相应的相对湿度见表 1)。测试温度为 20 ℃,响应时间确定为元件在高湿(95% RH)和低湿(33% RH)环境之间转换时,达

表 1 不同饱和盐溶液的相对湿度值(%RH)

Table 1 Relative humidity values of several saturated salt solutions (%RH)

MgCl ₂	K ₂ CO ₃	Mg(NO ₃) ₂	KI	KCl	KNO ₃
33	43	54	70	85	95

2009-01-05 收稿,2009-04-29 修回
通讯联系人:吴玉程,男,教授,博士生导师; E-mail:ycwu2004@126.com; 研究方向:功能材料

到相对响应值(阻抗)变化量的 63% 时所需的时间^[12],包括脱湿时间和吸湿时间。

1.2 湿敏元件的制备

疏水性的硅烷偶联剂 KH570 和亲水性的甲基丙烯酸二甲氨基乙酯的溴代丁烷季铵盐在 N_2 气氛下共聚而形成聚合物湿敏材料^[13]。将带有叉指金电极的 Al_2O_3 陶瓷基板用无水乙醇和丙酮浸泡,超声清洗,烘干备用。将 LiCl 等无机盐溶解在去离子水中,配制成溶液,取适量的 MEBA-co-KH570 二元共聚物溶解在去离子水中或盐溶液中,磁力搅拌 4~5 h,使其充分溶解,采用浸涂提拉的方式,将聚合物溶液涂覆在已经准备好的 Al_2O_3 基板上,空气中晾干后 100 °C 干燥 30 min,即得到聚合物湿敏元件。

2 结果与讨论

2.1 MEBA-co-KH570 共聚物质量浓度对湿敏元件性能的影响

图 1 为 MEBA-co-KH570 共聚物质量浓度对湿敏元件响应特性的影响。从图中可以看出,在相对湿度 33%~95% RH 的范围内,元件阻抗的变化可达到 3 个数量级,显示出较高的灵敏度;感湿曲线的线性回归相关系数 R 在 $-0.994\ 8 \sim -0.981\ 6$ 之间,具有较好的线性度。MEBA-co-KH570 共聚物质量浓度为 5、10、20 和 40 g/L 时,灵敏度(即直线斜率 b)分别为 $-0.038\ 8$ 、 $-0.043\ 5$ 、 $-0.043\ 8$ 和 $-0.042\ 4$,综合比较灵敏度和线性度,以 10 g/L 作为掺杂无机盐试验时的聚合物浓度。

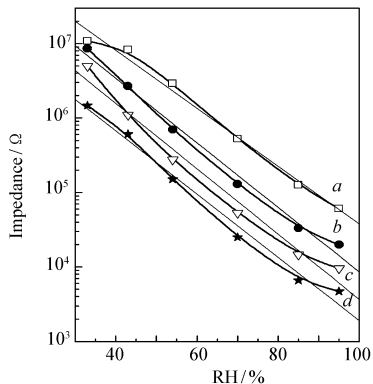


图 1 MEBA-co-KH570 共聚物质量浓度对元件响应特性的影响

Fig. 1 Effects of concentrations of MEBA-co-KH570 copolymer on impedance response to relative humidity $c(\text{MEBA-co-KH570})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$: a. 5; b. 10; c. 20; d. 40

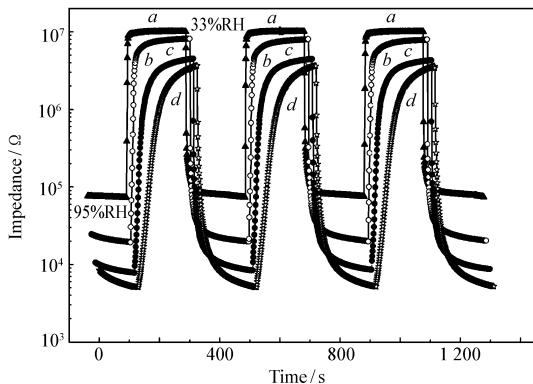


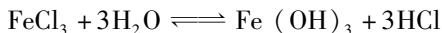
图 2 MEBA-co-KH570 共聚物质量浓度对响应时间的影响

Fig. 2 Effects of concentrations of MEBA-co-KH570 copolymer on response time $c(\text{MEBA-co-KH570})/(\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$: a. 5; b. 10; c. 20; d. 40

从图 1 还可看出,当聚合物浓度升高时,元件阻抗降低,这是由于随着浓度的提高,吸附在梳状电极上的感湿聚合物数量增加,吸附水分子能力增强,使感湿膜内导电载流子的数目增多,因此阻抗下降;但是浓度的提高也会使电极上的感湿膜变厚,并且吸附更多的水分子,因此其脱附过程将变慢,这直接导致了脱湿时间的增加(如图 2 所示)。MEBA-co-KH570 共聚物质量浓度为 5、10、20 和 40 g/L 时的脱湿时间分别为 4、20、68 和 100 s,其脱湿时间随着浓度的增加而增加。

2.2 掺杂无机盐对湿敏元件性能的影响

由 LiCl、 $CaCl_2$ 和 $FeCl_3$ 掺杂在聚合物中所制得的湿敏元件对湿度的响应特性如图 3 所示。从图中可以看出,掺杂 LiCl 和 $CaCl_2$ 使元件在 33%~95% RH 范围内阻抗下降,其降幅随着无机盐价态的增加而增加。这是因为在一定湿度下,掺杂的 LiCl 和 $CaCl_2$ 电离出自由离子,即提供了更多的导电载流子,因此阻抗下降,并且在相同浓度下, $CaCl_2$ 比 LiCl 电离出的自由离子更多,故掺杂 $CaCl_2$ 后的元件阻抗下降的更多。但掺杂 $FeCl_3$ 后使元件阻抗上升,特别是在中湿范围内(54~70% RH),阻抗上升更为明显。这是由于 $FeCl_3$ 是强酸弱碱盐,溶解于水后将发生水解:



元件在晾干、烘干或脱湿过程中, HCl 的挥发促使水解平衡向右移动, 逐渐生成了红褐色、不溶于水的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$; 感湿膜表面的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 影响了对水分子的吸附, 因 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 不能提供额外的导电载流子, 因此阻抗增加。

2.3 无机盐的浓度对湿敏元件性能的影响

图 4 为掺杂不同浓度 LiCl 对元件湿敏响应特性的影响。从图中可以看出, 元件阻抗的下降随掺杂物浓度的增加而增加。这是因为在一定湿度下掺杂的 LiCl 越多, 导电载流子的浓度就愈大, 从而使阻抗下降。同时还可以看出, 随着掺杂物浓度的增大, 感湿曲线的斜率下降, 即灵敏度下降。掺杂 LiCl 的浓度为 $1 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 时, 灵敏度最好 ($b = -0.0446$), 当掺杂浓度为 5×10^{-2} 和 0.1 mol/L 时, 在测试湿度范围内阻抗只变化 2 个数量级。

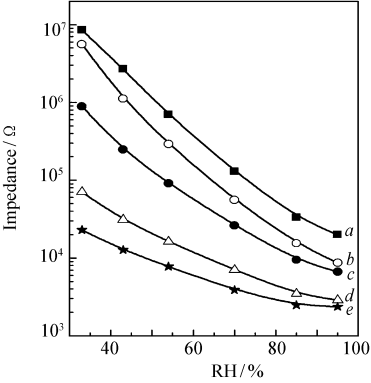


图 4 掺杂 LiCl 浓度对元件响应特性的影响

Fig. 4 Effects of doping concentrations of LiCl on impedance response to relative humidity
 $c(\text{LiCl})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$: a. 0; b. 1×10^{-2} ; c. 2×10^{-2} ; d. 5×10^{-2} ; e. 1×10^{-1}

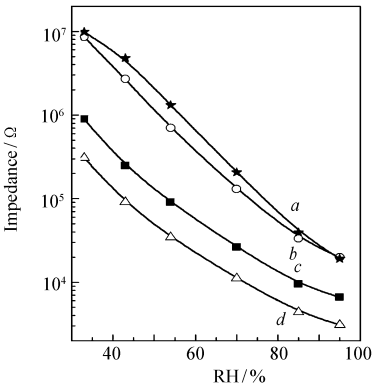


图 3 掺杂无机盐对元件响应特性的影响

Fig. 3 Effects of undoped and doped copolymers on impedance response to relative humidity
Dopant: a. FeCl_3 ; b. undoped; c. LiCl; d. CaCl_2

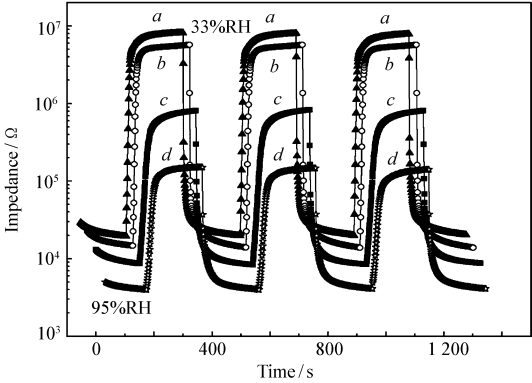


图 5 掺杂 LiCl 浓度对元件响应时间的影响

Fig. 5 Effects of doping concentrations of LiCl on response time
 $c(\text{LiCl})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$: a. 0; b. 1×10^{-2} ; c. 2×10^{-2} ; d. 5×10^{-2}

掺杂 LiCl 浓度对元件响应时间的影响如图 5 所示。经计算可知, 掺杂前后元件的吸湿时间均很短, 大约在 $1 \sim 3 \text{ s}$; 掺杂 LiCl 浓度为 $1 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 时, 脱湿时间为 20 s 左右, 和无掺杂的元件相差不多 ($1 \times 10 \text{ g/L}$ 的聚合物浓度), 但当掺杂浓度增为 $2 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 时, 脱湿时间陡增至 40 s 左右。综上所述, 当掺杂 LiCl 浓度为 $1 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$, 元件具有最好的灵敏度 ($b = -0.0446$) 和最短的脱湿时间 (20 s)。

掺杂不同浓度 LiCl 的聚合物在 $43\% \text{ RH}$ 时的复阻抗谱如图 6 所示。未掺杂的感湿聚合物仅有由感湿膜阻抗引起的半圆弧^[8,11,14,15]; 随着掺杂 LiCl 浓度的增加, 与感湿膜阻抗对应的半圆直径变小, 即感湿膜阻抗减小, 且在低频区域出现了由电化学活性物质扩散引起的直线段 (Warburg 阻抗)^[2,11,15], 这表明此时增加了可扩散的导电粒子, 且直线段随着掺杂 LiCl 浓度的增加而逐渐增长。这种可扩散的导电粒子的形成是由于掺杂的无机盐 LiCl 本身具有吸湿性, 当材料表面吸附的水分子越来越多, 达到连续的水层时, 在水分子的作用下, 体系中可离解出少量离子 (如 Br^- 、 Li^+ 、 Cl^- 等) 作为导电载流子, 这些离子在水分子的作用下自由扩散, 增强了电导, 从而在低频区域出现直线段 (Warburg 阻抗); 随着掺杂 LiCl 浓度的增加, 吸附的水分子增多, 在水分子的作用下, 离子间相互作用减弱, 扩散过程加快, 引起 Warburg 阻抗的直线段向高频区域移动^[15]。

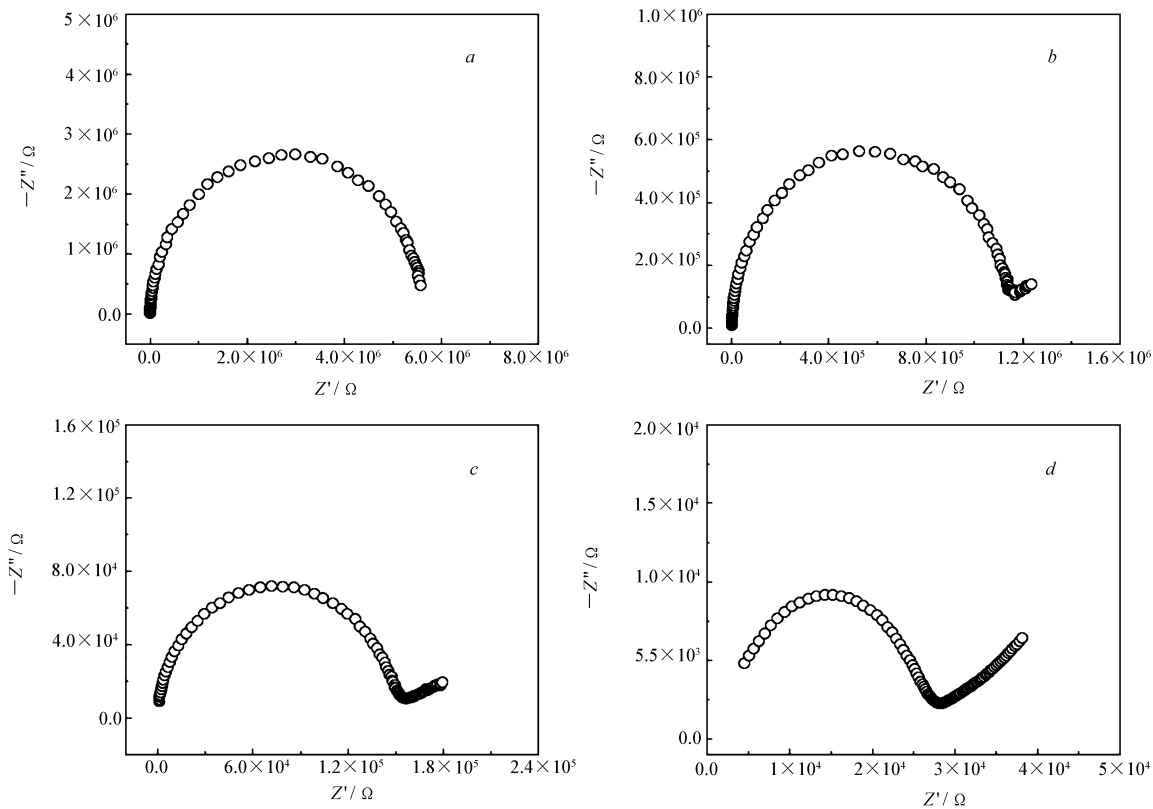


图 6 不同掺杂浓度的元件在 43% RH 时的复阻抗谱图
Fig.6 Complex impedance spectra of sensors based on copolymer
with different doping concentrations at 43% RH
 $c(\text{LiCl})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$: a. 0; b. 2×10^{-2} ; c. 5×10^{-2} ; d. 1×10^{-1}

参 考 文 献

1 Adhikari B,Majumdar S. *Prog Polym Sci*[J],2004,**29**(7):699
2 Su Pi-Guey,Uen Chyi-Long. *Talanta*[J],2005,**66**(5):1 247
3 Sakai Y,Sadaoka Y,Ikeuchi K. *Sensors and Actuators*[J],1986,**9**(2):125
4 Sakai Y,Sadaoka Y,Matsuguchi M,Sakai H. *Sensors and Actuators B*[J],1995,**25**:689
5 Sakai Y,Sadaoka Y,Matsuguchi M. *Sensors and Actuators B*[J],1996,**35**:85
6 Li Y,Chen Y S,Zhang C,Xue T X,Yang M J. *Sensors and Actuators B*[J],2007,**125**(1):131
7 Li Y,Hong L J,Chen Y S,Wang H C,Lu X,Yang M J. *Sensors and Actuators B*[J],2007,**123**(1):554
8 Li Y,Yang M J,She Y. *Chinese J Polym Sci*[J],2002,**20**(3):237
9 Liu K,Li Y,Hong L J,Yang M J. *Sensors and Actuators B*[J],2008,**129**(1):24
10 Su Pi-Guey,Sun Yi-Lu,Lin Chu-Chieh. *Sensors and Actuators B*[J],2006,**113**(2):883
11 Li Y,Yang Mu J. *Sensors and Actuators B*[J],2002,**86**:155
12 CHEN Meng(陈猛),MA Zhen-Guo(马振国),YANG Jin-Ji(杨津基). *Instrum Technique Sensor*(仪表技术与传感器)[J],1994,**6**:32
13 Li Y,Yang M J,Chen Y S. *J Mater Sci*[J],2005,**40**(1):245
14 ZHANG Tong(张彤),XU Bao-Kun(徐宝琨),XU Wei(徐隹),RUAN Sheng-Ping(阮圣平),DONG Wei(董玮),QUAN Bao-Fu(全宝富),SUN Liang-Yan(孙良彦). *Chinese J Sensors Actuators*(传感技术学报)[J],2001,**2**:129
15 LIU Ruo-Wang(刘若望). Master Dissertation([硕士学位论文]). Zhejiang(浙江):Zhejiang University(浙江大学),2002

Humidity-sensitive Properties of Salt-doped MEBA-co-KH570 Copolymer

HUANG Lin^a, WU Yu-Cheng^{a*}, SUN Ai-Hua^b, LI Yong^b, CUI Ping^b

(^a School of Material Science and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009;

^b Ningbo Institute of Material Technology & Engineering, Chinese Academy of Sciences, Ningbo)

Abstract Several resistive-type humidity sensors were prepared from copolymer of [2-(methacryloyloxy)ethyl]dimethyl butyl ammonium bromide (MEBA) and γ -methacryloxypropyl trimethoxy silane (KH570) and used as humidity-sensitive material, which were respectively doped with inorganic salt LiCl, CaCl₂ or FeCl₃. The effects of concentrations of polymer, type of doped inorganic salt, doping concentration of salt on humidity-sensitive properties of the humidity sensors were examined. The experimental results show that these humidity sensors exhibited high sensitivities ($b = -0.0438 \sim -0.0388$) and good linearities ($R = -0.9948 \sim -0.9816$) in a humidity range of 33% ~ 95% RH. Increasing the concentration of polymer resulted in impedance, decrease but slower response. In addition, doping LiCl and CaCl₂ caused the impedance decreases, while FeCl₃ doping exhibited a different behavior. At an optimal doping concentration (1×10^{-2} mol/L) of LiCl, the sensor exhibits the best sensitivity ($b = -0.0446$) and the shortest desorption time (20 s).

Keywords MEBA-co-KH570 copolymer, humidity sensor, inorganic salt, impedance

中国化学会第 27 届学术年会 第一轮通知

中国化学会第 27 届学术年会定于 2010 年 6 月 20 ~ 23 日在福建省厦门市举行。会期 4 天, 6 月 19 日报到。会议由中国化学会主办, 厦门大学承办, 中国科学院福建物质结构研究所协办。

本次学术年会设立学术分会 18 个、专题论坛 3 个及专场展览展示。报告形式包括大会特邀报告、分会邀请报告、口头报告和墙报。会议期间, 英国皇家化学会《Chem. Soc. Rev.》杂志编委会会议将同期举行。

欢迎广大化学工作者积极参加, 踊跃投稿; 同时欢迎相关企业、高校、科研院所积极参与会展。

会议第一轮通知详见: <http://www.ccs.ac.cn>

中国化学会联系人: 唐惠

通讯地址: 北京 2709 信箱转中国化学会 (邮编: 100190)

电话: 010-62625584; 传真: 010-62568157; 电子信箱: maria@iccas.ac.cn