

§ 5 电 湿 度 计

在电湿度计问世之前，大多数湿度测量仪表都存在诸如滞后、长时间漂移、对污染敏感和不能进行宽范围测量等缺点。尽管当时某些绝对测量方法，即露点法和化学法能避免上述某些缺点，但却不适用于进行连续记录和检测。因此，寻求一种能更好地满足科学技术和工业生产需要的新型湿度计便成为湿度测量领域中急待解决的课题。电子工业的进步很自然地使人把注意力集中到电学和湿度的联系上，于是利用吸湿物质的电学参数随湿度变化借以进行湿度测量的电湿度计便陆续出现并迅速地发展起来。电湿度计的显著特点是具有快速的响应特性和便于进行连续测控和自动记录。

许多物质都具有随环境湿度的变化而吸收或放出水汽的性质，这是人们早就熟知的。后来，人们进一步发现物质含水量的变化会导致其电学参数，例如电阻和电容产生相应的变化。显然，能够用来制造湿度传感器的吸湿物质还必须满足湿度-电阻(或电容)特性可逆这一基本条件，同时应当具有良好的重复性。利用这些物质制成的湿敏元件，配上适当的电路便构成相应的湿度测量仪表。人们通常把基于测量吸湿物质的电阻或电容变化的湿度计称为电湿度计，而习惯上把测量电流变化的湿度计称为库仑湿度计。属于电湿度计范畴的湿度计主要有氯化锂湿度计、氧化铝湿度计、碳和陶瓷湿度传感器，以及利用高聚物膜和各种无机化合物晶体，如铌酸锂、硫化镉、氯化钠等制作的电阻式湿度传感器等等。应当指出，电湿度计并没有严格的定义，因而也没有明确的分类界线。

一、氯化锂湿度计

氯化锂湿度计是湿度测量领域中应用最广泛的湿度计之一。

这里介绍的氯化锂湿度计包括电阻式氯化锂湿度计和露点式氯化锂湿度计。它们的工作原理不同，顾名思义，前者是利用电阻-湿度特性，后者是基于平衡温度-湿度特性。但是它们之间又有某些类似之处，为方便起见，把它们放在一起叙述。

1. 电阻式氯化锂湿度计

第一个基于电阻-湿度特性原理的氯化锂电湿敏元件是美国标准局的 F·W·Dunmore 研制出来的^[1-3]。这种元件首先在气象部门的无线电探空仪上使用。在实测试验中发现元件还不够理想，其后许多人针对存在的问题进行了大量的研究工作，取得了一定的进展。但是由于这种元件在低湿下响应缓慢，并且在高湿时存在“冲蚀”效应，不能很好地满足动态探测要求。后来随着地面气象观测自动化的发展，转而应用于气象自动观测站上。据世界气象组织仪器和观测方法委员会 1971 年的统计，已有一半以上国家的自动气象站使用氯化锂元件测量湿度。此外，由于该元件具有较高的精度，同时结构简单、价廉，适用于常温常湿的测控等一系列优点，从五十年代起开始越来越广泛地应用于工业，特别是暖通空调技术领域。关于氯化锂电湿度计的制造、性能研究和述评，有许多文献可供参考^[4-6]。因此，对于元件的制造工艺，我们只作简要地介绍，有关元件的性能亦不准备进行详细和定量的描述。

从结构形式来说，湿敏元件分为柱状和片状两种。Dunmore 于 1938—1942 年间研制的元件为柱状结构，其基体为一薄壁铝管。制作时首先在铝管的表面浸渍聚苯乙烯溶液，形成一憎水的绝缘层，然后用两根钽丝平行绕在铝管的绝缘层上作为电极。再浸涂一层氯化锂和聚醋酸乙烯酯的混合液作为湿敏层。Onderdonk 于 1942 年研制出另一种结构形式的元件^[7-8]。该元件用一块狭长的聚苯乙烯作基片，通过掩模喷锡工艺在其表面制成锡膜电极，湿敏层采用氯化锂和部分水解的聚醋酸乙烯酯的混合物。

上述两种元件均属早期的结构。在这个基础上,后人进行了一系列改进,使元件的性能有所提高,但其工作原理和形式并无重大改变。1948年,美国气象局发布了氯化锂元件的校正图表(No. 800B)。Mathews 详细地介绍了适用于该图表的元件的制造和检验细则,使用于探空仪的元件结构和制作工艺基本定型^[9]。Mathews 阐述的细则对后人有很大的参考价值,其主要内容大致可归纳为如下几点:

- (1) 基体(片)和电极材料的选用和处理方法。
- (2) 湿敏液的配制、浸涂工艺及元件的干燥条件。
- (3) 氯化锂和聚乙烯醇的比例。
- (4) 元件技术指标的四种测试方法。
- (5) 元件的校正设备和保存方法。

五十年代,美国 Honeywell 公司制造的片状元件在若干方面进行了改进。这种称之为 Q 229 A 型的元件基片采用聚碳酸酯塑料。在片上镀上纯金梳状电极,此外,在湿敏层上再覆盖一层多孔性保护膜。该元件的性能直到现在仍被普遍公认为同类产品中的性能最优者。我国张希仲等人^[10]以及哈尔滨建筑工程学院和建筑科学研究院空调所等单位^[11],分别于六十年代和七十年代研制的柱状和片状元件也达到了较高的水平,并已为国内有关部门采用。典型的柱状元件和片状元件的结构分别如图 2.5.1 和图 2.5.2 所示。

综观国内外文献,制作氯化锂电湿敏元件通常使用的主要材料、吸湿物质及助剂如下:

- (1) 基体材料: 聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸甲酯(有机玻璃)等。
- (2) 电极材料: 贵金属、常用纯金。
- (3) 吸湿物质: 氯化锂加聚乙烯醇。
- (4) 助剂: 动物胶及其它非离子型活性剂。

大量研究证明,元件的性能与其几何尺寸、基体及电极材料、

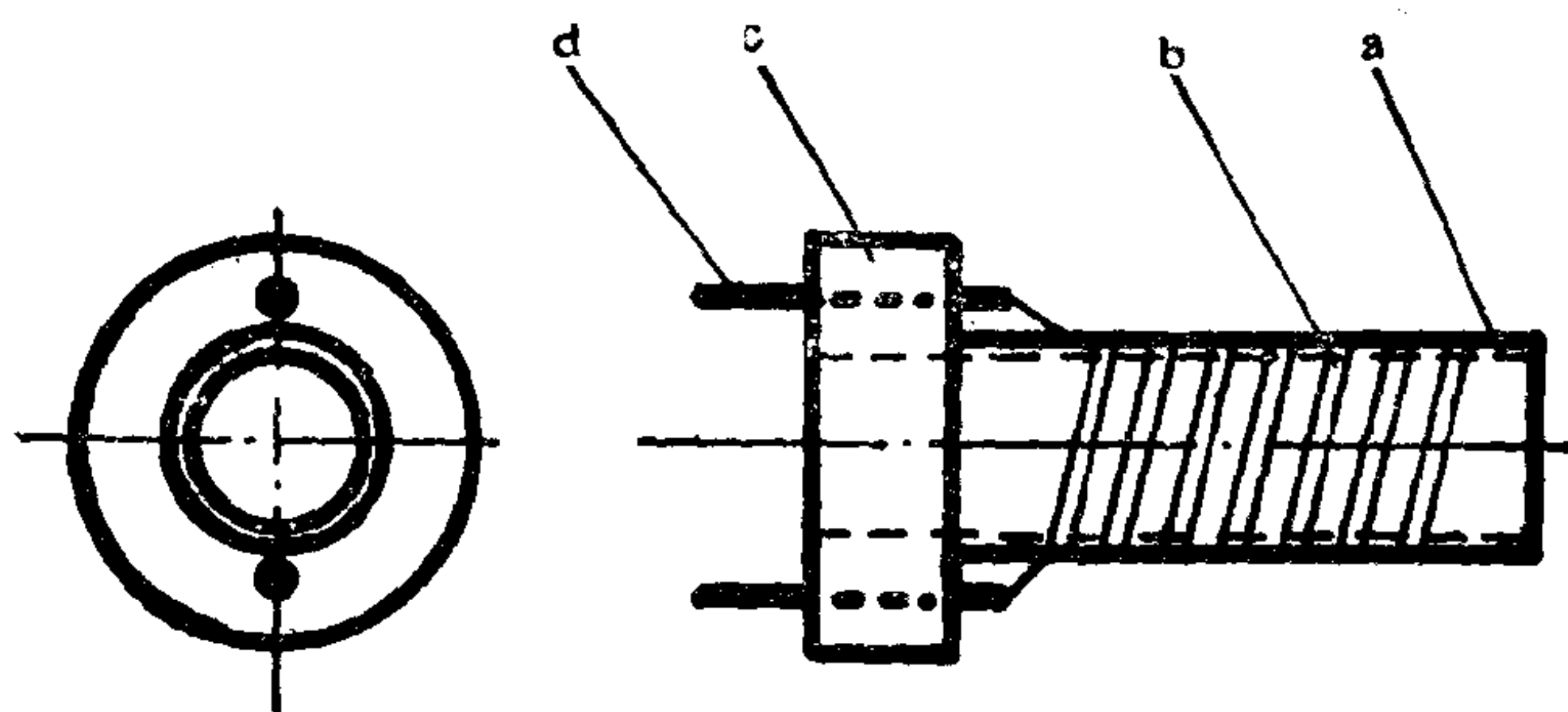


图2.5.1 柱状元件

a——支架 b——金丝电极
c——底座 d——电极引线

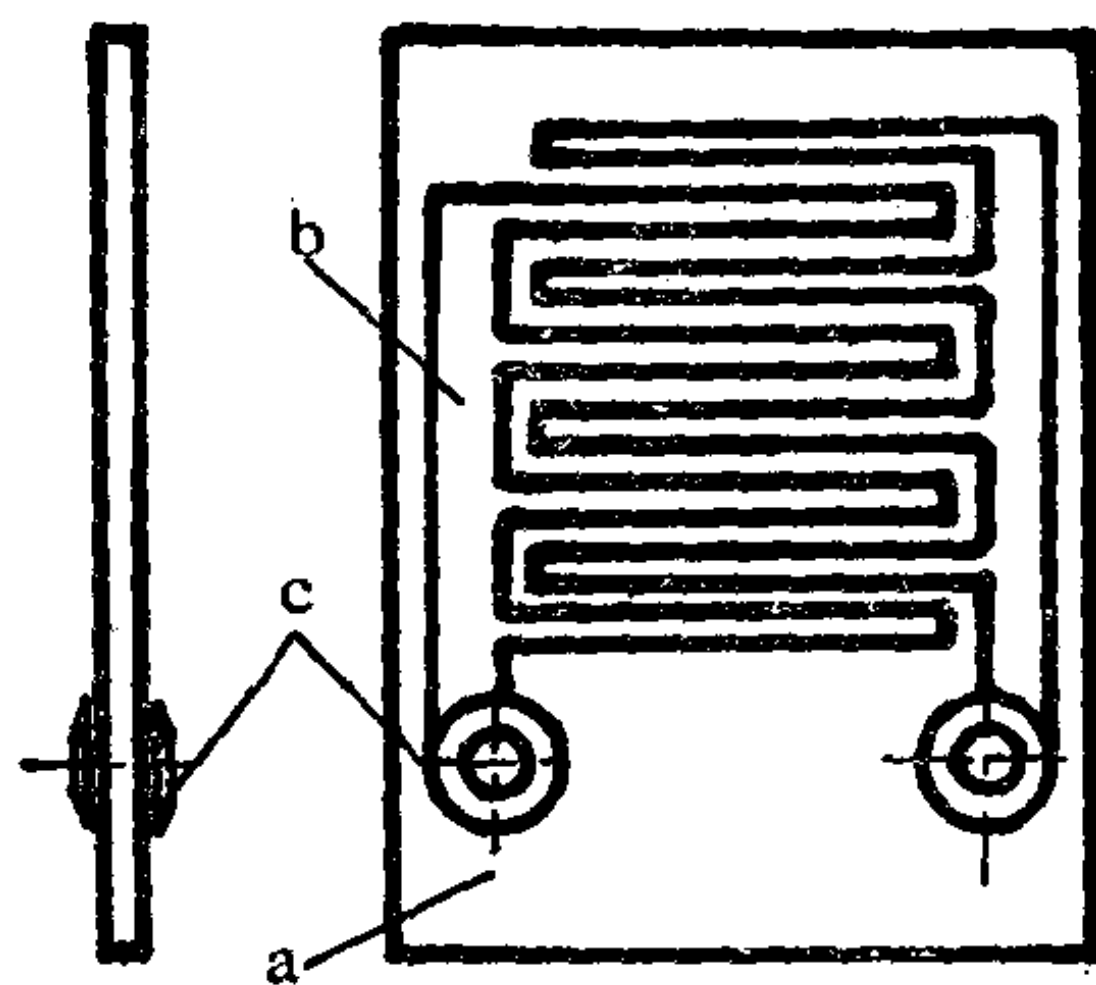


图2.5.2 片状元件

a——基片 b——梳状电极
c——接线端子

湿敏层的面积及厚度、电极距离、氯化锂溶液的浓度及其与聚乙烯醇的比例、助剂的使用、湿敏物质的纯度以及元件的制造工艺、条件等一系列因素有关。由于影响性能的因素很多，因此，要保证产品的质量就必须严格地控制工艺过程和条件。

如上所述，氯化锂电湿敏元件是依据湿敏层吸湿后电阻发生变化这一原理制作的。湿敏层吸收水分的量与空气或其它气体中的相对湿度有关。湿度大，吸水多，电阻下降，湿度小，吸水少，电

阻增加。因此测定湿敏层的电阻即可知道空气的相对湿度。但是实践表明，湿敏层的电阻还与温度有关。因此其阻值表现为湿度和温度的函数：

$$R = f(U, t) \quad (2.5.1)$$

氯化锂元件的电阻与湿度的关系一般用近似式或经验式表示，因而可以用不同的数学形式来表达^{[5][10-12]}。实验表明，方程(2.5.1)为指数函数，在半对数坐标纸上电阻与相对湿度和温度的关系接近线性。据此，文献[11]采用如下经验方程：

$$R(U, t) = \kappa e^{-\alpha U - \beta t} \quad (2.5.2)$$

式中 $R(U, t)$ 为湿敏层的电阻， U 和 t 分别为空气的相对湿度和温度， κ, α 和 β 为常数。指数上的负号表示湿敏层的阻值随空气的相对湿度和温度的增加而减小。通过实验方法，即在恒温条件下改变相对湿度和在恒湿条件下改变温度，由式(2.5.2)便可分别求得 α 与 β 的数值：

$$\alpha = \frac{\ln R_1 - \ln R_2}{U_2 - U_1} \quad (2.5.3)$$

$$\beta = \frac{\ln R_1 - \ln R_2}{t_2 - t_1} \quad (2.5.4)$$

湿敏层的电阻与环境温度有关，显而易见的原因是，如果环境温度发生变化，元件与环境之间必然产生热交换，这样将导致湿敏层温度随之变化，从而使电阻亦发生变化。当然温度的影响还不止这些。所以在制作元件的校正曲线时，应当给出不同温度下的校正曲线。图 2.5.3 为文献[11]给出的氯化锂元件在 20°C 下的校正曲线。由于元件的温度系数可以通过实验决定，在温度变化不太大的情况下，也可以通过温度补偿线路来进行补偿。

氯化锂元件对湿度变化的灵敏度可近似地用下述微分式表示^[12]：

$$\frac{\partial R}{\partial U} = -\frac{1^2 e}{m} \frac{\partial A / \partial U}{A^2} \quad (2.5.5)$$

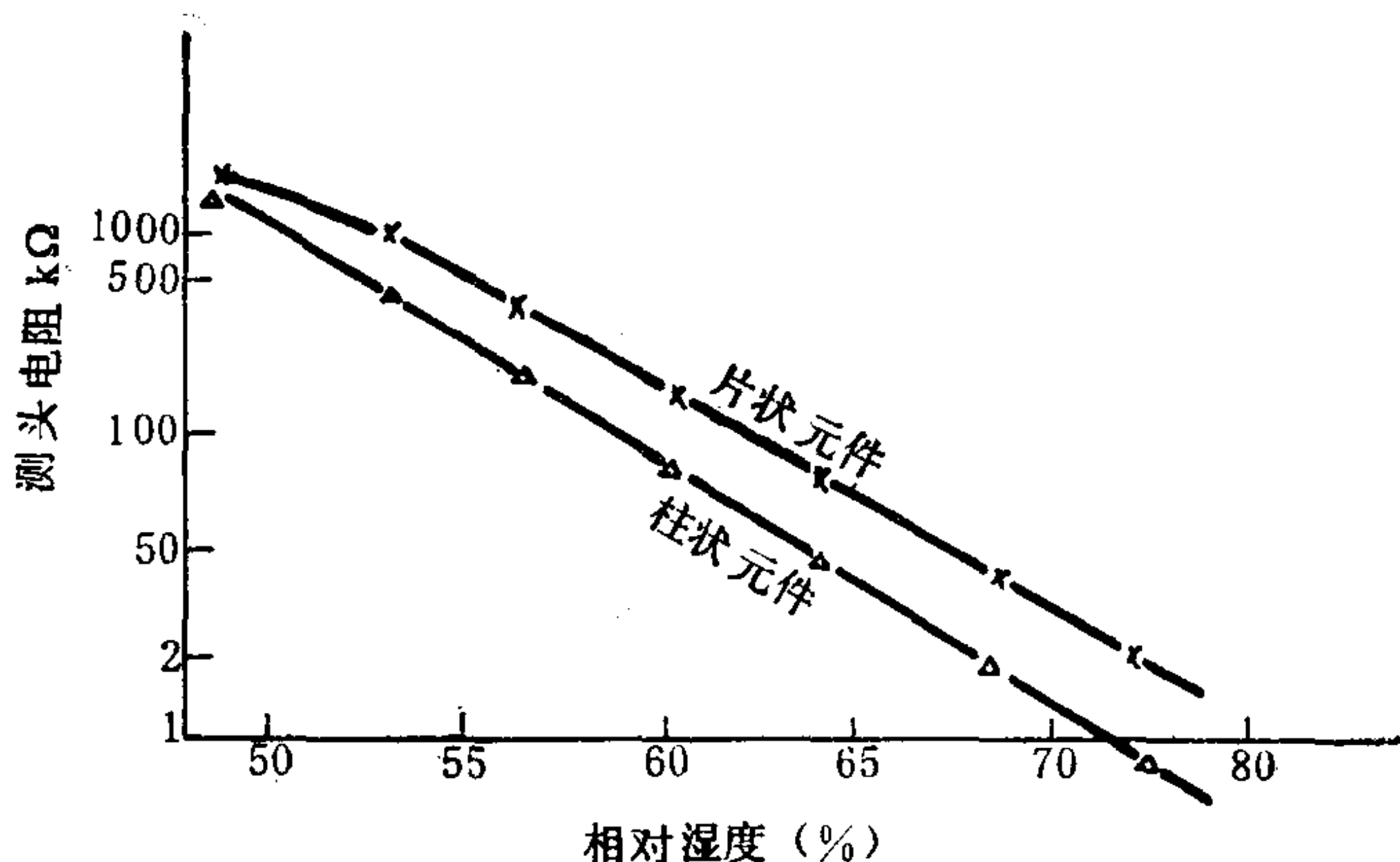


图2.5.3 20°C时元件电阻与相对湿度的关系

式中, l ——电极距离(mm)

e ——氯化锂的化学当量(g)

m ——氯化锂的质量(g)

A ——氯化锂的当量电导($\text{cm}^2 \Omega^{-1}$)

R ——湿敏层电阻(Ω)

U ——空气(或其它气体)的相对湿度(%)

由式(2.5.5)可见, 电极距离增大, 则灵敏度增加; 氯化锂的质量大, 灵敏度则下降。另外, 可以认为, 使用聚乙烯醇和添加某些助剂不仅能改善离子的移动速度, 同时可以增强湿敏层的附着能力和机械性能。由此可以看出, 元件的性能和几何尺寸、电极距离、湿敏层的成分和纯度以及厚度等有关。

元件的响应速度和诸多因素有密切关系, 其响应速度主要取决于湿敏层的厚度、空气的温度和湿度以及通风速度等因素。实验表明, 湿敏层愈薄, 吸收水分所需要的平衡时间愈短。响应速度随温度而变化, 尤其是在低于常温时, 响应速度明显降低。另外, 有人进行过试验, 当湿敏层加入少量氯化铝时可使响应速度加快。影响元件响应速度的因素较多, 对于元件的其它性能来

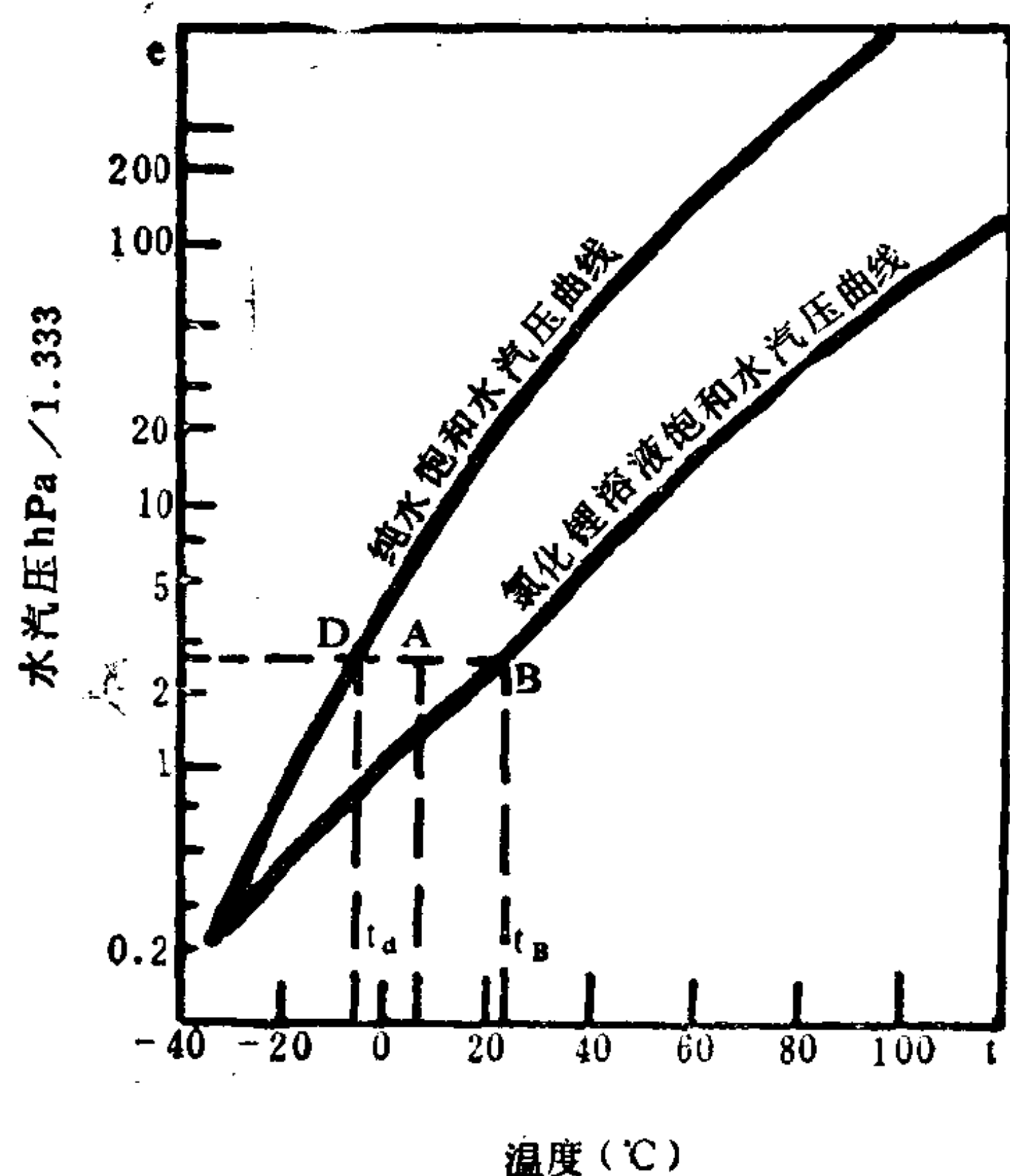


图2.5.5 纯水和氯化锂溶液饱和水汽压与温度的关系曲线

蒸发，在湿敏层达到一定的温度时，氯化锂结晶开始析出，电阻急剧增加，电流下降，温度随之降低，当其温度低于氯化锂的饱和温度时，结晶氯化锂又从气体中吸收水分而溶解，电流又开始增大，溶液的温度复又上升。这个过程经过多次反复之后，湿敏层的温度就达到平衡，此时氯化锂溶液吸收与析出的水分建立动平衡，即其饱和水汽压与空气的水汽压相等。于是通过测量元件的平衡温度，即可确定空气的露点。图 2.5.6 是氯化锂的平衡温度与被测气体的露点的关系曲线。

传感器的工作原理还可以更加直观地通过图 2.5.5 来说明。假设 A 点代表被测空气的状态，其对应的温度和压力参数分别为 t_A 和 e 。通过 A 点作一与温度坐标轴平行的直线，此线与纯水饱和水汽压曲线和氯化锂溶液饱和水汽压曲线分别交于 D 点和

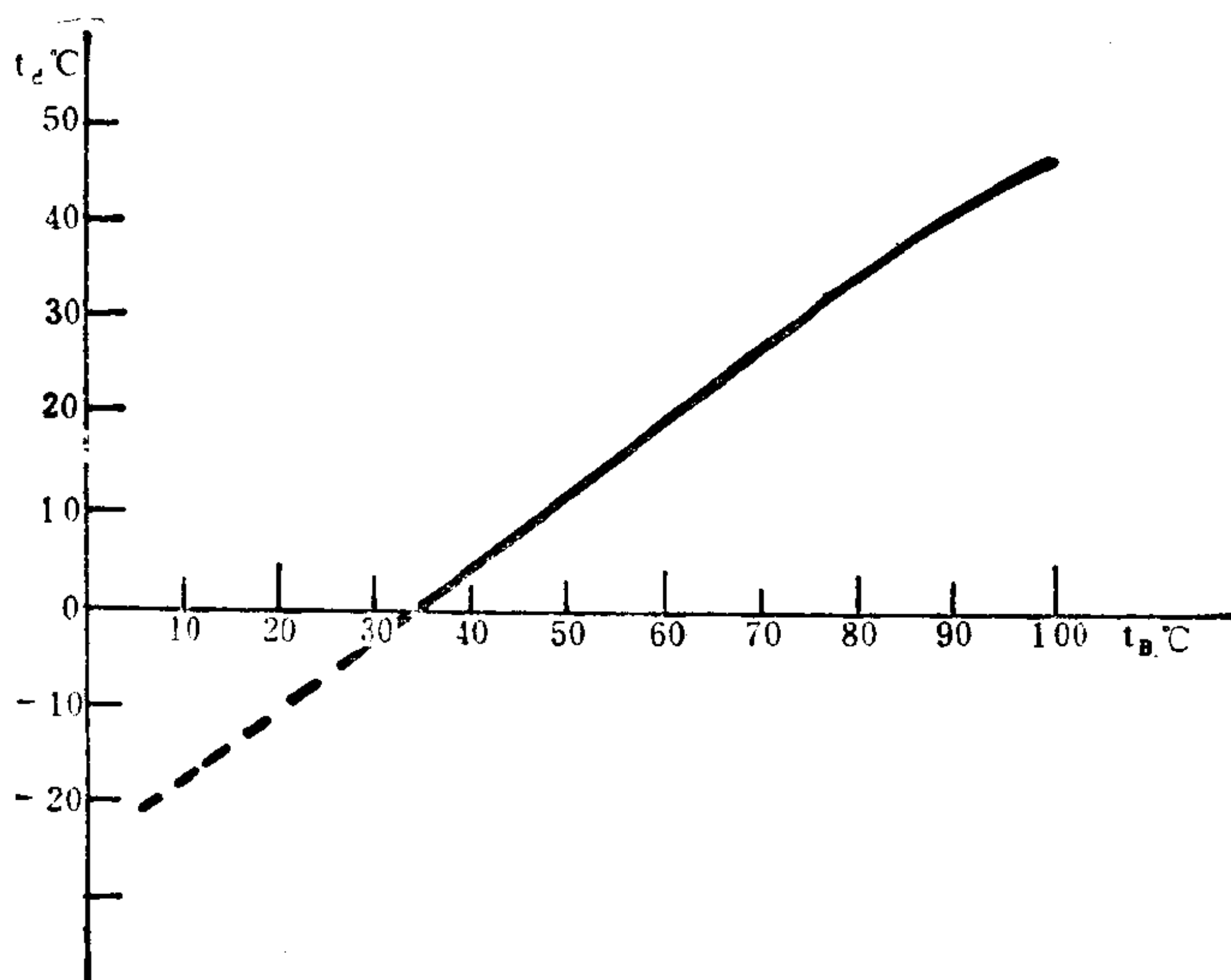


图2.5.6 氯化锂平衡温度-被测
气体露点温度 关系曲线
——按 A·Wexler和L·Greenspan 数据绘制
----外推法得到的关系曲线

B 点。此时，若将空气的温度降至与 D 点对应的 t_d ，则为空气的露点温度；反之，将空气的温度升高至与 B 点对应的 t_b ， t_b 则为氯化锂饱和溶液的平衡温度(或三相点)。由此可见，只要测出 t_b 便可求得即处于状态 A 的空气中的露点温度。

图 2.5.7 (a) 中的阴影部分表示露点式氯化锂元件的工作范围。从图可以看出，传感器不是在任何温度下都能工作的，只有当被测空气(或元件)的温度处于其露点温度和氯化锂饱和溶液的平衡温度之间，换句话说当空气的 P、t 状态点落在阴影区时，即被测气体的相对湿度高于 12% 时，传感器才能正常工作。因此，传感器测量露点的范围是随被测气体的温度而变化的。例如气温为 $+20^{\circ}\text{C}$ 时，测量范围约在 -10°C 至 $+20^{\circ}\text{C}$ 露点温度之间；气温为 -20°C 时，约在 -38°C 至 -20°C 露点温度之间。

