

# 高分子型湿敏传感结构材料及器件<sup>\*</sup>

杨慕杰<sup>\*\*</sup> 李 扬

(浙江大学高分子科学与工程学系, 杭州, 310027)

**提要** 综述了湿敏传感器的研究进展。重点介绍了四类高分子型湿度传感器: 电容型、电阻型(电子导电型和离子导电型)、声表面波(SAW)型和光敏型。同时还简要介绍了新一类聚炔湿敏传感结构材料的研究结果, 及今后该研究领域的发展方向。

**关键词** 高分子, 湿敏材料, 湿度传感器, 聚炔

## 概述

今天人类已步入信息时代, 如何真实而迅速地认识和处理各种信息已成为社会和人们的迫切需求。传感器作为捕捉信息的器件随之迅猛发展, 在现代高度信息社会的科学技术发展中占据相当重要的地位。湿度传感器是一类重要的化学传感器, 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, 如: 航天导弹、火箭的贮存, 粮食的防霉, 温室种植、禽蛋贮存等。国内外研究十分活跃<sup>[1~7]</sup>。

传感器是用来对所测物理、化学量产生响应并提供可用的电信号(频率信号等)的器件。通常由敏感元件(敏感结构材料和载体)与外围电路所组成。所测物理(化学)量经过敏感元件、外围电路产生信号输出而被检测。要提供高精度和可靠性的信号, 关键在于寻找合适的敏感材料。

湿敏传感结构材料一般用作湿度传感器的感湿体。它是利用吸附效应直接吸附水分子, 使其表面电导或体介电特性等物理性质发生变化, 从而检测人类生存环境中重要的物理量之一——湿度。最常用的湿度表示方法是相对湿度(RH%)。表征湿度传感器的指标主要有: 响应时间——达到 RH 变化量的 63%(或 90%)所需的时间; 湿滞——循环测试 RH 之差的极大值; 精度( $\pm\%$  RH); 温度系数( $\%$  RH/ $^{\circ}\text{C}$ ); 量程(0%~100% RH); 测温范围; 长期稳定性, 耐水性和抗污染性(主要耐有机蒸汽)等。理想的湿度传感器应满足以下要求: 测量精度高, 响应快; 湿滞小, 温度系数小; 量程宽, 测量温度范围广; 稳定性好, 耐水性好, 抗污染能力强; 具有互换性, 制造简单、价格低廉等。

湿度传感器的开发历史始于 30 年代, 以氯化锂(LiCl)电解质制成的电阻型传感器为代表。随后发展, 就感湿材料而言, 大致可以分为三大类: 电解质型、半导体陶瓷型和有机高分子聚合物型。其中有机高分子聚合物型按其结构特点又可分为电容型和电阻型。高分子湿度传感器采用微电子工艺制作, 体积小, 价格低, 灵敏度高, 响应快, 较无机陶瓷烧结型抗污染, 已在很多领域获得应用。尤其电阻型高分子湿度传感器是目前发展较为迅速、应用较广的一类。湿度传感器普遍存在稳定性和可靠性不够理想, 耐湿性差, 抗干扰能力不强的缺点, 多年来一直制约和阻碍了其实际应用和进一步发展。因此, 探索新的高精度、高可靠性、长寿命的湿敏传感结构材料, 研究各类湿度传感器的漂移机理, 改善和提高其稳定性、可靠性, 已引起了各国科学家的极大关注和兴趣, 成为湿度传感器进一步发展的关键。

## 1 湿度传感器研究进展

国外, 自 30 年代以 LiCl 为代表的电解质电阻型湿度传感器问世以来, 新的湿敏材料不断涌现, 大大推动了湿度传感器的发展。七十年代是湿度传感器大发展时期, 80 年代后, 湿度传感器的研究主要集中在感湿机理方面, 以及应用新材料、新工艺, 提高传感器的感湿特性和稳定性。目前, 日本、美国等已走在世界前列。

\* 国家自然科学基金资助项目;

\*\* 通信联系人。

| 年代            | 研究进展                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 参考文献                 |
|---------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|
| 1938          | 美国 Dunmore 首创制成以 PVA( 聚乙烯醇) 和 LiCl 混合物为感湿膜的电湿敏元件, 用于无线电探空仪获得成功。但存在量程窄, 高湿下易冲蚀, 维护麻烦, 使用寿命短等缺点。                                                                                                                                                                                                                                           | [8]                  |
| 1954          | 以醋酸丁基纤维素为感湿材料的高分子电容式湿度传感器研制成功。                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | [9]                  |
| 1955          | 美国 Martin Pope 研制成以聚苯乙烯磺酸离子交换树脂( PSS) 为感湿材料的高分子电阻型湿敏元件, 但湿滞回差大, 长期稳定性不好。                                                                                                                                                                                                                                                                 | [10]                 |
| 1966          | 采用 $Fe_2O_3$ 和 $Al_2O_3$ 等无机材料作湿敏材料, 由此出现了一类新的陶瓷湿度传感器。可检测高温下的湿度, 但易受污染, 稳定性差。                                                                                                                                                                                                                                                            | [9]                  |
| 1969          | 出现了一种新的涨缩型湿度传感器。所用的湿敏材料由石墨分散于高分子吸湿性树脂中而构成。它的湿度量程较大, 电阻值也较低, 但低湿灵敏度差, 且受污染严重, 难以消除滞后现象。                                                                                                                                                                                                                                                   | [9]                  |
| 1975          | 以聚酰亚胺( PI) 为湿敏材料的共振型石英振子湿度传感器问世。                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | [9]                  |
| 1976~<br>1978 | 日本新田恒治等人开发了 $MgCrO_4-TiO_2$ 等陶瓷湿敏材料。采用加热清洗的办法, 初步解决其稳定性问题, 应用于自动微波炉。高分子湿度传感器实现了商品化。主要有三种高分子电容式湿度传感器: 西门子公司的 KHY10; 日本千野制作所的 LHN-P; 芬兰 Vaisala 公司的 Humicap 最为出名( 其以醋酸纤维素材料为感湿元件的传感器, 在 $0\% \sim 80\%RH$ 湿度范围内测定精度为 $\pm 2\%RH$ ; $80\% \sim 100\%RH$ 为 $\pm 3\%RH$ , 而响应时间在 $1s$ 以内)。美国理化公司以 PSS 为感湿材料, 且加保护膜制作高分子电阻型湿度传感器, 提高了感湿环境下的性能。 | [11]<br>[12]<br>[13] |
| 1982          | 聚酰亚胺( PI) 被应用于电容型湿度传感器, 具有高温强度和介电稳定性好, 抗化学腐蚀能力强等特点, 很有前途。                                                                                                                                                                                                                                                                                | [14]                 |
| 1985          | Joshi 研制成第一个声表面波( SAW) 型湿度传感器。                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | [15]                 |
| 1986          | Yamazoe 等提出陶瓷材料添加一价碱金属离子以改善传感器响应特性和稳定性。                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | [16]                 |
| 1988          | Huang 利用分子设计的方法, 研制出带有一定比例 $SO_3H$ 和 $COOH$ 侧链基团的含氟聚合物湿敏材料, 具有湿滞小, 高湿稳定性好等优点。<br>日本 Sadaoka 等提出电容式湿度传感器的湿滞来源于吸附水分子形成团簇难以解吸。                                                                                                                                                                                                              | [17]<br>[18]         |
| 1989          | Shinzo Muto 等将 7-羟基香豆素掺入聚甲基丙烯酸甲酯( PMMA) 制作新的光学湿度传感器。                                                                                                                                                                                                                                                                                     | [19]                 |
| 1992~1993     | 意大利 Furlani 等人将聚炔作为感湿膜用于电阻型和 SAW 型湿度传感器。                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | [20, 21]             |
| 1995          | Kuroiwa 等将聚砒用于电容式湿度传感器。                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | [22]                 |
| 1996          | 美国理化公司报道最新产品 EMD-2000 湿度传感器, 可用于 $-40^{\circ}C \sim 100^{\circ}C$ , 量程 $0\% \sim 100\%RH$ , 长期稳定性好, 精度达 $\pm 1\%RH$ 。                                                                                                                                                                                                                    | [23]                 |

|      |                                                                                   |      |
|------|-----------------------------------------------------------------------------------|------|
| 1997 | Hiroyuki Kusano 等报道利用 LB 膜沉积方法将纤维素沉积于石英晶体上制得 LB 膜石英振子型湿度传感器。                      | [24] |
| 1998 | Tashtoush 等以三元无规共聚物为感湿膜, 制备声表面波型湿度传感器。                                            | [25] |
|      | Chao-Nan Xu, Kazuhide Miyazaki 等报道了以 $MnO_2$ 、 $Mn_2O_3$ 、 $Mn_3O_4$ 为感湿材料的湿度传感器。 | [26] |

国内研究始于 60 年代初期, 主要为半导体陶瓷类湿度传感器。直到 70 年代末 80 年代初才引起了普遍重视。90 年代, 半导体陶瓷与有机高分子湿敏材料并重, 开展高可靠、高稳定的实用性材料及与之相关的各类机理探索与研究。

| 年代   | 研究进展                                                                                                              | 参考文献     |
|------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| 1990 | 上海硅酸盐所王天宝等用钛酸铋钠钾致密陶瓷和天津大学徐庭献等用镍锌铁氧致密陶瓷分别研制了高性能的湿度传感器, 并系统研究了其导电机制。                                                | [27, 28] |
| 1991 | 上海交通大学, 华中理工大学采用 Sol-gel 微粉技术研制成稳定性好, 响应快的膜式传感器。                                                                  | [29, 30] |
|      | 冶金工业部长沙矿冶研究院采用各种无机硅酸盐复合材料, 高分子聚合物制成膜式湿度传感器。                                                                       | [31]     |
|      | 吉林大学顾长志等采用 LB 膜技术制成碘化酞菁铜电阻型湿度传感器。其湿滞 $< 1\%RH$ , 响应 $< 6s$ , $(50\sim75)^{\circ}C$ 的温度系数 $< 0.03\%RH/^{\circ}C$ 。 | [32]     |
| 1993 | 上海硅酸盐所骆如枋等研制 PI 电容式湿度传感器, 湿滞 $< 3\%RH$ , 响应时间为 $(15\sim25)s$ 。                                                    | [14]     |
| 1994 | 华南理工大学李凤仙等将丙烯酸-丙烯酸丁酯共聚物以 LiOH 中和, 得阴离子型聚合物湿敏膜, 具有很好耐水性, 水中浸泡 30min, 感湿特性变化很小。                                     | [33]     |
| 1995 | 北京化工大学陈贻炽等将 HMPTAC 接枝到聚乙烯 (PE) 膜上所得湿敏膜具有极好的耐水性和长期稳定性, 水中浸泡两小时以上, 感湿特性基本不变, $90\%RH$ 下存放半年, 响应特性无变化。               | [34]     |
| 1996 | 浙江大学杨慕杰与意大利科学院 Casalbore-Miceli 等人合作, 研制成硫酸掺杂聚丙炔醇湿敏材料, 提出了感湿机理, 且为实验结果所验证。                                        | [35]     |
| 1997 | 浙江大学杨慕杰与意大利科学院 Casalbore-Miceli 等人合作, 研制成高氯酸掺杂聚对二炔苯湿敏材料, 进一步验证感湿机理。                                               | [36]     |
| 1998 | 浙江大学杨慕杰等研制成以聚对二炔苯为感湿材料, 以 LB 膜方法制备的声表面波型湿度传感器, 感湿灵敏度为 $0.5KHz/\%RH$ , 具有良好的线性度和好的重视性。                             | [37]     |

2 高分子型湿度传感器

有机高分子湿敏材料与陶瓷型湿敏材料相比, 具有量程宽, 响应快, 湿滞小, 制作简单, 成本低等优点, 逐渐成为研究的重点。一般可分为电容型、电阻型、声表面波型、光敏型等, 并以前两类为主。

2.1 电容型

电容型湿度传感器结构如图 1 所示, 它的感湿原理是基于高分子膜的介电常数( $\epsilon \approx 5$ ) 和水分子的介电常数( $\epsilon$

≈80) 相差较大, 而随环境湿度变化, 高分子湿敏膜吸附水分子的量不同, 从而导致电容变化, 由此可测定相对湿度。典型响应特性如图 2 所示。

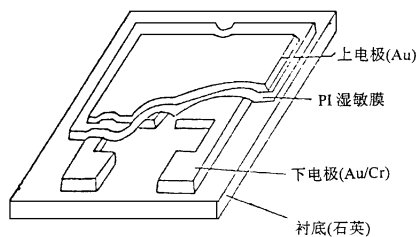


图 1 电容型湿度传感器结构

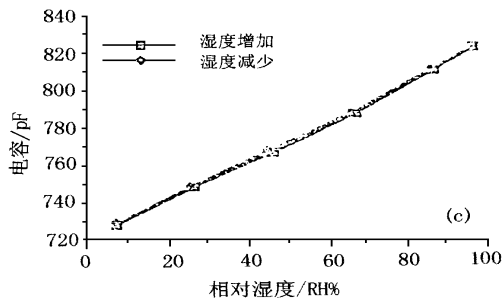
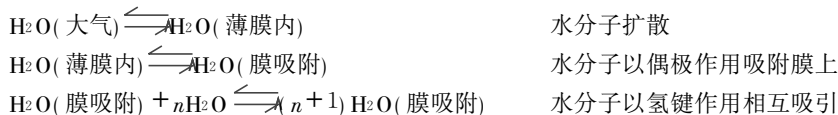


图 2 电容型湿度传感器响应特性

早期, 高分子电容型湿敏材料多用醋酸纤维素及其衍生物, 目前则主要采用醋酸丁酸纤维素<sup>[4]</sup>。此外还有聚酰亚胺<sup>[14]</sup>、聚砒<sup>[22]</sup>、等离子聚合聚丙烯<sup>[38]</sup>、交联聚乙烯基羧酸酯<sup>[39]</sup>、PMMA(线性、交联、等离子聚合)<sup>[40]</sup>等。

高分子电容型湿度传感器的研究始于 50 年代, 至 70 年代投入商品化生产, 目前占有高分子湿度传感器 70% 市场, 但存在着湿滞、漂移、抗高湿能力差, 长期稳定性不够等一系列问题。为此, 人们从感湿机理、改进湿敏材料等方面进行了深入研究。

Sashida<sup>[41]</sup>(1990) 发现, CAB 系列电容式湿度传感器高湿时漂移, 主要由于材料中存在吸湿时能游离出  $H^+$  的杂质。采用高纯度材料制备的传感器, 漂移率降至 1% RH/1000h。由此认为提高湿敏材料的纯度, 可提高传感器稳定性。Sadaoka 等<sup>[18]</sup>(1988) 对醋酸纤维素系列电容型湿敏材料吸湿机理进行研究, 采用复阻抗分析法分离电容分量, 并利用改进的描述二元体系介电常数的 Kirkwood 方程进行分析, 提出在湿敏膜上某些区域水分子依靠偶极-偶极相互作用吸附于膜上, 而吸附水分子又依赖氢键作用吸附更多水分子形成团簇, 从而导致湿滞, 过程如下:



随后, Sadaoka 等<sup>[42]</sup>(1991) 考察交联 PMMA 湿敏特性时, 发现与 CAB 系列相比, 其吸水量仅为 CAB 吸附水量的 1/3, 而且湿滞相对较小。认为 PMMA 吸附水分子量少, 不会形成团簇所致。由此提出在保证感湿灵敏度的前提下, 湿敏膜疏水性越强越好。Chan-Bok Park<sup>[43]</sup>(1993) 等在研究 PI 时提出, 感湿膜上亲水/疏水基有一恰当比例时, 湿滞减少, 同时灵敏度增加。Sadaoka<sup>[39]</sup>等(1994) 在研究交联聚乙烯基羧酸酯时发现, 随交联程度增加传感器温度系数降低, 并综合先前研究结果, 提出高分子电容型湿敏材料应满足两个条件: (1) 低的吸湿性, 以防止吸附水分子过多形成团簇, 使湿滞增大; (2) 湿敏膜具有刚性结构, 以抑制膜膨胀和变形, 从而提高长期稳定性和降低温度系数。Matsuguchi<sup>[44]</sup>(1996) 在研究交联程度对聚乙烯基肉桂酸酯(PVCA) 湿敏特性影响时发现, 当交联度为 95% 时湿敏膜有最大灵敏度, 并提出可通过交联获得不同孔径湿敏膜, 制备具有高度选择性的湿度传感器。

## 2.2 电阻型

高分子电阻型湿度传感器可分为两类: (1) 电子导电型; (2) 离子导电型。其结构如图 3 所示。图 4 为典型响应特性曲线。

2.2.1 电子导电型 高分子电子导电型湿度传感器, 也称为“涨缩型湿度传感器”。它通过将导电粉末(金属、石墨等) 掺入膨胀性吸湿高分子中制得湿敏膜。随湿度变化, 膜发生膨胀或收缩, 从而使导电粉末间距变化, 电阻随之改变。

湿敏材料主要有交联亲水性丙烯酸聚合物掺入碳粒子、聚丙烯酰胺加碳粉、PVA 加碳黑等<sup>[4,45]</sup>。

2.2.2 离子导电型 该类湿度传感器的感湿原理: 高分子湿敏膜吸湿后, 在水分子作用下, 离子相互作用减弱, 迁移率增加; 同时吸附的水分子电离使离子载体增多, 膜电导随湿度增加而增加。由电导变化可测知环境湿度。



Sakai 等<sup>[49]</sup>(1989) 将 HMPTAC 接枝在 PE 膜上,发现接枝后稳定性提高,90%RH 下存放 120 天响应不变。随后<sup>[55]</sup>(1993),采用亲水性交联 HMP-TAC 和疏水性 EGDMA 形成互穿网络(IPN)制备感湿膜。IPN 可保持各聚合物成分内在特性,其响应快( $<30\text{s}$ ),且耐水性强,水中浸泡 2h,响应变化很小。在对聚(氯甲基苯乙烯)湿敏材料进行研究(1995)时<sup>[57]</sup>,发现经交联四级化处理后材料可获得优良的耐水性,浸水实验 2h 后,响应基本不变,可与 IPN 聚合物膜相比。

### 2.3 声表面波(SAW)型

SAW 化学传感器的研究开始于 70 年代末<sup>[58]</sup>,直到 1985 年出现了第一个 SAW 湿度传感器<sup>[55]</sup>。其体积小、测试灵敏度高,可精确测定 10%RH 以下的低湿区,可靠性高、一致性好、且制造方便。声表面波(SAW)是一种沿物体表面传播且透入深度浅的弹性波。SAW 湿度传感器可分为两类,SAW 谐振器型(SAWRS)和 SAW 延迟线型(SAWOS)。其中 SAWOS 型应用最多。

#### (1) SAW 谐振器型(SAWRS)

它由晶片表面中央两组叉指换能器和配置在它两侧的反射栅阵列组成。叉指换能器激发的表面波叠加形成驻波,发生谐振(图 6)。

#### (2) SAW 延迟线型(SAWOS)

它由一组 SAW 发射、接受叉指换能器(IDT)和反馈放大器组成。延迟的信号经放大后返回激励叉指换能器,保持振荡状态(图 7)。

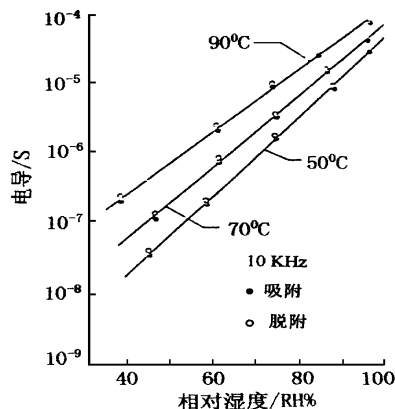


图 5 带有  $\text{SO}_3\text{H}$ 、 $\text{COOH}$  的含氟聚合物湿敏元件响应特性

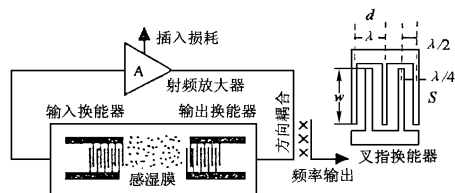


图 6 SAW 谐振器型湿度传感器原理图

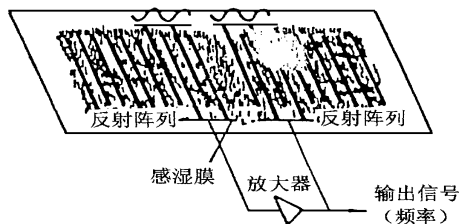


图 7 SAW 延迟线型湿度传感器原理图

感湿机理:SAWOS 器件中两换能器间的感湿膜,随环境湿度的变化,其吸水量、电导、介电特性和传感器表面单位面积质荷量变化,表面波速和振荡频率变化,从而测定环境相对湿度(RH%)。此外还有用感湿膜电导率变化影响 SAW 速率变化进行 RH%测定。

采用压电材料主要为  $\text{LiNbO}_3$  和石英,工作频率一般为(75~200)MHz。采用的感湿材料有聚酰亚胺(中心频率为 75MHz 时,灵敏度达 1.5KHz/%RH),聚苯乙烯磺酸盐(中心频率为 75MHz 时,灵敏度达 3.0KHz/%RH),聚苯乙烯和乙酸纤维素等<sup>[21,59,60]</sup>。

1995 年,Story<sup>[61]</sup>等对高分子电阻型、电容型、SAW 型湿度传感器进行比较,发现 SAW 型具有最高灵敏度,但线性度略差,仍存在温度系数大,长期稳定性不够,易受环境污染,选择性差等问题,还有待进一步解决。

### 2.4 光敏型

光敏型湿度传感器是将光敏物质(一般为染料)与高分子材料混合制备湿敏膜。湿度不同,光敏物质发光强度不同,由此可测知相对湿度。湿敏材料有 7-羟基香豆素系染料掺杂 PMMA<sup>[19]</sup>、磺酞染料掺杂聚合物<sup>[62]</sup>等。

## 3 聚炔湿敏传感结构材料及器件

聚炔具有  $\pi$ - $\pi$  共轭结构的电子特征,可进行化学、电化学掺杂而显示导电性,潜在作为化学传感器敏感材料应用

的诱人前景,已引起人们很大的兴趣和关注。先前由于聚炔溶解性欠佳,难以加工、掺杂,限制了实际应用。因此,至今有关聚炔湿敏传感结构材料及器件的研究报道仍很少。自 1994 年以来,作者采用新的过渡金属钯(Pd)或镍(Ni)双炔络合物催化剂,合成了可溶的聚丙炔醇(POHP)<sup>[63]</sup>,聚对二炔苯(PDEB)<sup>[37]</sup>等聚炔,首次用作为感湿材料,制备了声表面波和电阻型湿敏元件,并采用交流复阻抗谱分析,研究了它们的湿敏特性及感湿机理,结果如下。

(1) 采用  $\text{H}_2\text{SO}_4$  掺杂 POHP 作感湿体的电阻型湿敏元件,其湿敏特性如图 8 所示。极限电流的对数随相对湿度(RH%)的变化,呈现线性关系。当 RH% 从 25% 变化至 75% 时,电流变化 4 个数量级,而且体系非常稳定,电流随相对湿度可逆变化<sup>[35]</sup>。采用  $\text{HClO}_4$  掺杂 POHP 和  $\text{HClO}_4$  掺杂 PDEB 作感湿体的电阻型湿敏元件,其湿敏特性也相类似<sup>[36]</sup>。在潮湿环境下,聚合物中的电荷转移主要是由于质子运动和离子特征的电导,水的作用是降低离子间的相互作用,和增加离子的迁移率。因此,随相对湿度(RH%)增加,电流呈指数增加。

(2) 将声表面波技术(SAW)与 LB 单分子膜技术相结合,以 PDEB 为感湿材料,制备了表面沉积 PDEB 单分子膜的 SAW 湿敏元件,其感湿灵敏度为 0.5KHz/%RH,在 10%~80%RH 内响应,具有良好的线性度和好的重现性(图 9)<sup>[37]</sup>。

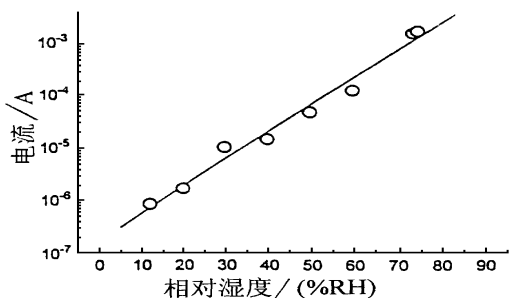


图 8  $\text{H}_2\text{SO}_4$  掺杂 POHP 电阻型湿敏元件响应特性

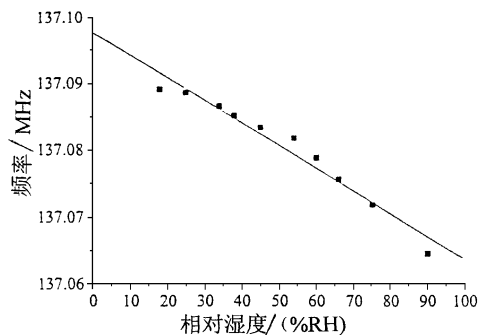


图 9 PDEB 声表面波型湿度传感器响应特性

(3) 采用旋转涂膜法和 LB 膜法制备 PDEB 电阻型湿敏元件。测试表明,PDEB 湿敏元件在 15%~92%RH 内有高的灵敏度( $10^3 \Omega \sim 10^7 \Omega$ ),低的湿滞( $< 3\% \text{RH}$ )和小的温度系数( $< 0.5\% \text{RH}/^\circ\text{C}$ )。

(4) 研究发现,以聚苯乙烯磺酸钠(NaPSS)分别与 PDEB 即掺杂共聚物等材料复合,可有效地提高元件的高湿灵敏度,降低低湿阻值,并提高响应线性度(图 10)。可见,采用不同材料复合制备湿敏元件,是有效提高湿敏特性的途径。

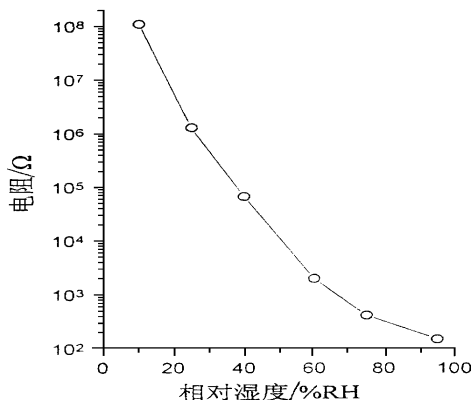


图 10 NaPSS/PDEB 复合  
湿敏元件响应特性

(5) 依据 PDEB 聚合物的结构特征及湿敏响应特性,初步提出由于氢质子和 PDEB 聚合物形成超共轭轨道相互作用的感湿机理<sup>[64]</sup>。

总的来说,与传统聚电解质湿敏材料相比,聚炔湿敏传感结构材料具有响应快、湿滞小、低湿阻值小、耐水性好等特点,是一类优良的湿敏传感结构材料,进一步的深入研究正在进行。

#### 4 有机高分子湿度传感器研究发展方向

(1) 深入了解湿度传感器不稳定的原因,了解吸附感湿机理,并找到它与响应特性、稳定性、湿滞、温度系数等重要性能指标之间的关系,从而进行分子设计。

(2) 利用 IPN、交联、等离子聚合等技术及研制新的适宜的湿敏材料,以解决湿滞、稳定性、灵敏度等问题,力求在全湿度范围内迅速获得良好响应,且使其初步具有选择性,提高长期稳定性。

(3) 利用微孔电极(纳米过滤器)、防护膜、衬底膜等技术,提高传感器高湿稳定性、选择性等。

(4) 发展 LB 膜超薄层、SAW 等新技术,以获得响应快,低湿精度高,高湿稳定性好,长期稳定,漂移小的湿度传感器。

(5) 将单个元件和多种电路集成在一个芯片上,并与微处理器联用,实现湿度传感器的小型化、集成化和智能化。

## 5 参考文献

- 1 Bernard M Kulwicki· J Am Ceram Soc, 1991,74(4):697
- 2 Sakai Y, Sadaoka Y, et al· Sensors and Actuators, 1996, B(35~36):85
- 3 刘博华,袁疆鹰,丛秀云,物理,1995,23(8):471
- 4 刘崇进,沈家瑞,朱荫兰·仪表技术与传感器,1997,12:1
- 5 骆如枋,化学传感器,1993,13(4):18
- 6 骆如枋,化学传感器,1994,14(1):18
- 7 易惠中,仪表材料,1990,21(2):118
- 8 Dunmore F W· US 2,210,903
- 9 秦起佑,蒋冰,徐同举等译校·传感器电子学·北京:宇航出版社,1987:177
- 10 Martin Pope· US 2,728,831
- 11 方培生·传感器原理与应用,北京:电子工业出版社,1994:225
- 12 卢崇考·传感器技术,1982,4:41
- 13 郝光宗·传感器技术,1984,3:26
- 14 骆如枋,陆玉萍,边伟勇等·应用科学学报,1993,11(1):86
- 15 Brace J G, Joshi S G· Moisture Humidity, Proc Int Symp, 1985:225
- 16 Yamazoe N, Shimizu Y, Sensors and Actuators, 1986, 10:379
- 17 Huang P H, Sensors and Actuators, 1988, 13:329
- 18 Sadaoka Y, Matsuguchi M, et al· J Mater Sci Lett, 1988, 7:121
- 19 Muto S, Fukasawa A, et al· Jpn J Appl Phys, 1989, 28(6):L1065
- 20 Furlani A, Iucci G, et al· Sensors and Actuators, 1992, B(8):123
- 21 Caliendo C, Verona E, et al· Sensors and Actuators, 1993, B(15-16):288
- 22 Kuroiwa T, Miyagishi T, et al· Sensors and Actuators, 1995, B(24-25):692
- 23 传感器技术,1996,1:60
- 24 Kusano H, Shin'ichi, Kimura, et al· Thin Solid Films, 1997, 295:53
- 25 Tashtoush N M, Cheeke J D N, et al· Sensors and Actuators, 1998, B(49):218
- 26 Xu C N, Miyazaki K, et al· Sensors and Actuators, 1998, B(46):87
- 27 王天宝,冯宝康,吴怀良,仪表材料,1990,21(5):263
- 28 徐庭献,薄占满等,全国敏感元件与传感器学术会议论文集(1991):360
- 29 王志成·全国敏感元件与传感器学术会议论文集(1991):390
- 30 王培英,王梅冬等,全国敏感元件与传感器学术会议论文集(1991):938
- 31 赵惕平,全国敏感元件与传感器学术会议论文集(1991):388
- 32 顾长志,孙良彦等·全国敏感元件与传感器学术会议论文集(1991):411
- 33 李凤仙,朱荫兰等·华南理工大学学报,1994,22(6):14
- 34 陈贻炽,辽宁化工,1995,3:49
- 35 Yang M J, Sun H M, et al· Synth Met, 1996, 81:65
- 36 Casalbore-Miceli G, Camaioni N, Yang M J, et al· Solid State Ionics, 1997, 100:217
- 37 Yang M J, Li Y, Chin Chem Lett, 1998, 9(2):223
- 38 陈猛,熊金虎,杨津基·材料研究学报,1995,9(2):179

- 39 Matsuguchi M, Sadaoka Y, et al. J Electrochem Soc, 1994, 141(3):614
- 40 Andrew R K Ralston, J A Tobin, et al. Sensors and Actuators, 1994, B(22):139
- 41 Sashida T, et al. Trans Soc Instrum Contrl Eng, 26(3):251
- 42 Matsuguchi M, Sadaoka Y, et al. J Electrochem Soc, 1991, 138(6):1862
- 43 Park C B, Lee Y H, et al. Sensors and Actuators, 1993, B(13-14):86
- 44 Matsuguchi M, Shinmoto M, et al. Sensors and Actuators, 1996, B(34):349
- 45 Barkauskas J, Talanta, 1997, 44:1107
- 46 Feng C D, Sun S L, et al. Sensors and Actuators, 1997, B(40):217
- 47 Sakai Y, Sadaoka Y, et al. J Electrochem Soc, 1989, 136(1):171
- 48 Xin Y H, Wang S Z, Sensors and Actuators, 1994, A(40):147
- 49 Sakai Y, Sadaoka Y, et al. Polymer, 1989, 30:1068
- 50 Ogura K, Kokura M, et al. J Electrochem Soc, 1995, 142(9):L152
- 51 Hwang L S, Ko J M, et al. Synth Met, 1993, 55-57:3671
- 52 Noguchi H, Uchida Y, et al. J Mater Sci Lett, 1989, 8:1278
- 53 Rauen G L, Smith D A, et al. Sensors and Actuators, 1993, B(17):61
- 54 Sakai Y, Sadaoka Y, et al. Sensors and Actuators, 1986, 9:125
- 55 Sakai Y, Matuguchi M, et al. J Electrochem Soc, 1993, 140(2):432
- 56 孙良彦, 邱法斌, 平田光寿. 传感器技术, 1994, 5:10
- 57 Sakai Y, Sadaoka Y, et al. Sensors and Actuators, 1995, B(25):689
- 58 Wohltzen H, Dessy R. Anal Chem, 1979, 51:1458
- 59 Nomura T, Oobuchi K, et al. Jpn J Appl Phys, 1993, Part 1(9B):4205
- 60 骆如枋, 陆玉萍, 陈士清, 全国湿度与水分学术交流会议论文集(1996):56
- 61 Story P R, Galipeau D W, et al. Sensors and Actuators, 1995, B(24-25):681
- 62 Sadaoka Y, Sakai Y, et al. J Mater Chem, 1993, 3(8):877
- 63 Yang M J, Zheng M, et al. J Polym Sci, Polym Chem Ed, 1994, 32:2709
- 64 Yang M J, Li Y et al. J Appl Polym Sci, 1999, in press

## Polymeric Humi-sensing Materials and Humidity Sensors

Yang Mujie, Li Yang

(*Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027*)

**Summary** The research progress of humidity sensors is summarized, with the emphasis on the four types of polymeric humidity sensors:capacitive-type, resistive-type (electron and ion conduction), surface acoustic wave (SAW) type and optical-type. The results for research on novel poly-yne humi-sensing materials and the developing tendency in this field are presented.

**Key words** Polymer, Humi-sensing materials, Humidity sensor, Poly-yne