

用于 PEMFC 的 FBG 湿度传感器的制作及性能研究

张 城, 陈 涛*, 刘士华, 刘康杰

(武汉理工大学 机电工程学院, 湖北 武汉 430070)

摘要:研究了以聚酰亚胺为湿敏材料的光纤 Bragg 光栅 (FBG) 湿度传感器并用其对质子交换膜燃料电池 (PEMFC) 停机过程中内部湿度进行了实时监测。传感器利用聚酰亚胺的湿膨胀效应, 实现了对 24.7%—98% RH 范围内相对湿度的监测。采用腐蚀光纤包层的方法减小光纤包层直径, 实验结果表明, 该方法能在不影响 FBG 相对湿度传感器灵敏度的情况下, 提高对外界环境相对湿度变化的响应速度。所研制的 FBG 相对湿度传感器灵敏度能达到 3.8 pm/RH, 线性度达到 99.85%, 最大回程误差不超过 9 pm, 当环境相对湿度从 50% 突变到 85% 时, 经过腐蚀处理后的 FBG 相对湿度响应时间仅为 15.4 s。将该 FBG 湿度传感器布置于 PEMFC 内部进行停机过程中湿度的实时监测, 实验结果表明, 所制作的 FBG 湿度传感器能够准确地反映 PEMFC 停机吹扫过程中内部湿度的变化。

关键词: 光纤 Bragg 光栅 (FBG); 质子交换膜燃料电池 (PEMFC); 湿度传感器; 灵敏度; 响应时间
中图分类号: TN253 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-0086(2020)10-1025-11

Fabrication and performance study of FBG humidity sensor for PEMFC

ZHANG Cheng, CHEN Tao*, LIU Shi-hua, LIU Kang-jie

(School of Mechanical and Electronic Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, China)

Abstract: The fiber Bragg grating (FBG) humidity sensor using polyimide as the moisture sensitive material was studied and used to monitor the internal humidity in real time during the shutdown of the proton exchange membrane fuel cell (PEMFC). The sensor utilizes the effect of wet expansion of polyimide to make the axial pitch of FBG change with the change of external humidity. The method of corroding the optical fiber cladding is used to reduce the diameter of the optical fiber cladding. The experimental results show that this method can increase the change of the relative humidity of the external environment without affecting the sensitivity of the FBG relative humidity sensor. Speed of response. The developed FBG relative humidity sensor has a sensitivity of 3.8 pm/RH, a linearity of 99.85%, and a maximum return error of no more than 9 pm. When the environmental relative humidity changes from 50% to 85%, it is corroded the relative FBG relative humidity response time is only 15.4 s. The FBG humidity sensor is placed inside the PEMFC for real-time monitoring of humidity during shutdown. The experimental results show that the FBG humidity sensor produced can accurately reflect the changes in internal humidity during the shutdown and purge of the PEMFC.

Key words: fiber Bragg grating (FBG); PEMFC; humidity; sensor; sensitivity; response time

1 引言

质子交换膜燃料电池 (Proton Exchange Mem-

brane Fuel Cell, PEMFC) 具有零排放、高效率、低噪声、低振动、低工作温度等优点^[1,3], 因此在各个领域中都具有极大的应用潜力, 包括交通运输、分

* E-mail: chent29@whut.edu.cn

收稿日期: 2020-07-02 修订日期: 2020-08-19

基金项目: 国家自然科学基金 (51975445) 资助项目

布式发电、备用电源以及便携设备供电等^[4,5]。影响 PEMFC 性能的因素很多,其中湿度是一个重要因素。一方面,电池的稳定运行离不开水对纸质交换膜的润湿,另一方面,电池内部所产生的水如果不及时排出就会使电池产生水淹。因此,对电池内部的湿度进行实时监测,使电池内部的水分维持在一个合理的范围十分重要,但是传统的湿度传感器仍然存在着很多问题,例如测湿范围窄、尺寸过大、精度低、易受电磁干扰等等^[6]。Bragg 光纤光栅传感器是把光栅制作在光纤上,这样,与传统的湿度传感器相比 Bragg 光纤光栅传感器就有了许多优点^[7~10],例如抗电磁干扰、可远距离传递信息、灵敏度高。

由于 FBG 对相对湿度不敏感,即当外界湿度发生变化时不会引起 FBG 的周期的改变。为了使 FBG 对相对湿度敏感,目前已有研究学者做了大量的尝试,其中最有效的是通过涂覆湿敏材料使 FBG 能感知外界湿度的变化。Swanson A J^[11]以聚乙烯醇(PVA)为敏感包层,提出了一种基于倾斜光纤布拉格光栅(TFBG)的相对湿度(RH)传感器。该设计结合光纤光栅和聚乙烯醇作为智能材料的优点,具有结构简单、成本低、结构紧凑、磁滞小、稳定性好、动态传感范围宽等优点,但线性度较差。Yeo T L 等^[12]实现了对 2%~98% RH 范围内环境相对湿度的监测。通过改进 PI 湿敏薄膜的制备及涂覆工艺,有效提高了 FBG 湿度传感器性能,并采取了相应温度补偿措施。在此基础上,针对空间多点湿度监测的实际需求,提出并研究了分布式 FBG 湿度传感系统。实验结果表明,所研制的 FBG 湿度传感器灵敏度为 15 pm/% RH,线性误差在 2.75% 以内,且具有良好的重复性和稳定性。Alwis L S M 等^[13]研发了一种基于聚醚酰亚胺涂层的光纤布拉格光栅湿度传感器,并且试验了不同的纤维涂覆方法和涂层厚度,最终获得了灵敏度为 0.93 pm/% RH 的 FBG 湿度传感器。

目前很多方法都应用在质子交换膜燃料电池的相对湿度测量上^[14,15],然而传统方法大多数都是基于电类传感器,这些传统测量方法仍然存在着诸多缺点,如对电池的侵入性较大、易受电磁干扰、稳定性较差,难以实现分布式监测等;另一方面,光纤光栅湿度传感器作为一种新型传感器,除了具有普通传感器的优点外,还具有体积小、不受电磁干扰、耐腐蚀、稳定性好,能够在同一根光纤中串接多个不同波长的光栅进行分布式测量等特点,因此光纤光栅相对湿度传感器非常适用于质子交换膜燃料电池内部相对湿度的测量。在这种

背景下本文制作了 FBG 湿度传感器,将置于 PEMFC 内部以对 PEMFC 停机吹扫过程中的湿度进行实时监测。

2 FBG 湿度传感原理

在具体分析 FBG 的传感原理之前,需要做如下假设:

1) 以下所述的 FBG 传感器仅由纤芯和包层组成。这一假设是符合实际的,因为 FBG 传感器的关键功能区域为布拉格光栅区,一般是通过紫外曝光的方式对该区域纤芯的折射率进行调制,为了避免外包层对紫外光的吸收,在紫外线照射之前,均会将外包层以及其他保护层剥离。而且实际使用中的 FBG 的光栅部分也只由纤芯和包层所组成,虽然非光栅部分会包覆外包层以及保护套等,但是该区域只起传导作用,并不影响光纤光栅的性能。

2) 在正常工作范围内,FBG 可以看成各向同性的理想弹性体,因此遵循胡克定律。由于光纤主要成分为二氧化硅,为了改变其折射率往往会掺杂及其微量的其他元素(例如锗或者磷等),但这些杂质的含量极其微小,甚至可以忽略不计,而且一般是均匀分布在光纤的纤芯及包层内部,因此可以假设 FBG 是各向同性的。实际使用过程中,只要光纤处于弹性极限内,其变形量与所受外力成良好的线性关系,因此 FBG 光纤可以看成良好的弹性体,且遵循胡克定律。

一般情况下,FBG 的反射波长只受温度与应力的影响,此时的光纤布拉格光栅受到热胀冷缩或者外界应力而使光栅周期发生改变,因此不需要涂覆其他材料即可感知外界温度与应变的变化。且 FBG 的反射波长漂移量与环境温度和外界应变的关系为:

$$\frac{\Delta\lambda_B}{\lambda_B} = (1 - P_\epsilon)\Delta\epsilon + [(1 - P_\epsilon)\alpha + \zeta]\Delta T = S_\epsilon\Delta\epsilon + S_T\Delta T \quad (1)$$

如下图 1 所示,当环境相对湿度增加时,湿敏涂层(Humidity sensitive coating)会与空气中的水蒸气分子(vapour)相结合,使湿敏涂层体积膨胀,从而沿 FBG 轴向伸长。由于湿敏涂层与 FBG 的包层(cladding)紧密结合(通过偶联剂或者烧结成型),所以包层会在湿敏涂层的带动下产生轴向伸长。根据前面的假设,由于包层与纤芯(core)的主要成分均为二氧化硅,故其杨氏模量可近似看为相同,因此包层会与纤芯产生相同的轴向变形,从而使 FBG 光栅周期产生轴向增大 $\Delta\Lambda$ 。

同样的,当环境相对湿度减小时,由于湿敏涂层中的水分子的含量高于周围空气中的水分子的含

量,未来达到环境空气中的水分子含量与湿敏涂层中水分子含量的相对平衡,湿敏涂层中的水分子会与湿敏材料分离,在浓度梯度的作用下扩散到周围空气中,如下图2所示。由于水分子含量的减少,湿敏涂层的体积将会减小,从而产生轴向收缩。正如上面所分析的,湿敏涂层会带动光纤的包层以及纤芯产生轴向缩短,从而使 FBG 的周期产生轴向减小 $\Delta\Lambda$ 。

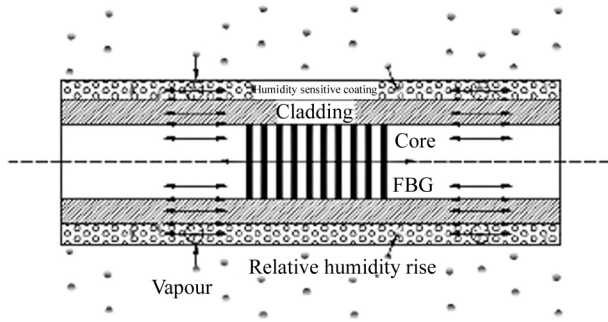


图1 FBG 湿度传感器对环境湿度增大的感知原理

Fig.1 The principle of FBG humidity sensor's perception of increased ambient humidity

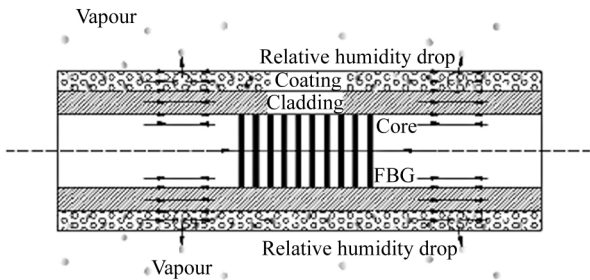


图2 FBG 湿度传感器对环境湿度减小的感知原理

Fig.2 The principle of FBG humidity sensor sensing the decrease of ambient humidity

当 FBG 的光栅部分被涂覆对湿度敏感的材料时,FBG 的反射波长会随着环境湿度的变化而变化,此时,FBG 的反射波长漂移量与环境温度、湿度和外界应变的关系为:

$$\frac{\Delta\lambda_B}{\lambda_B} = (1 - P_\epsilon)\epsilon_{rh} + [(1 - P_\epsilon)\epsilon_T + \zeta]\Delta T \quad (2)$$

其中, ϵ_{rh} 代表 FBG 随环境湿度改变而产生的沿光纤的轴向应变, ϵ_T 与 ζ 分别代表 FBG 随外界温度与应力变化而产生的轴向应变^[16,17]。

$$\epsilon_{rh} = \frac{A_P E_P}{A_P E_P + A_f E_f} (\beta_P - \beta_f) \Delta RH \quad (3)$$

式中, β 为湿线膨胀系数,下标 P 代表涂有聚合物涂层的光纤, f 代表裸光纤,因为裸光纤对湿度不敏感,故 $\beta_f = 0$ 。 A 为横截面积, E 为杨氏模量。

设光纤包层半径为 r_f , 涂层厚度为 μ 则:

$$A_f = \pi r_f^2, A_P = \pi(r_f + \mu)^2 - \pi r_f^2$$

当环境温度不变,且光纤光栅不受应力干扰,即 $\Delta T = 0, \Delta \epsilon = 0$ 时,FBG 只受相对湿度 RH 的影响,式(1)可以简化为

$$\Delta\lambda_B = \lambda_B (1 - P_\epsilon) \epsilon_{rh} \quad (4)$$

将式(3)代入方程(4)后得如下式:

$$\Delta\lambda_B = \lambda_B (1 - P_\epsilon) \left(\frac{A_P E_P}{A_P E_P + A_f E_f} \right) (\beta_P - \beta_f) \Delta RH \quad (5)$$

由于 $\beta_f = 0$, 且当外界温度发生变化时,温度与湿度均会对 FBG 的光栅周期产生影响,从而使其反射波长产生漂移。

$$\frac{\Delta\lambda_B}{\lambda_B} = S_T \Delta T + S_{RH} \Delta RH \quad (6)$$

$$S_{RH} = (1 - P_\epsilon) \left(\frac{A_P E_P}{A_P E_P + A_f E_f} \right) \beta_P = \beta_P (1 - P_\epsilon)$$

$$\frac{E_P}{E_P + \frac{r_f^2}{(r_f + \mu)^2 - r_f^2} E_f} \quad (7)$$

由此可见增加涂层厚度 μ , 以及减小光纤半径 r_f 均能增大湿敏系数 S_{RH} 。

虽然增加湿敏涂层厚度能增加 FBG 湿度传感器的灵敏度,但是涂层厚度越大,水分穿过涂层到达纤芯的时间越长,这就必定会导致传感器对外界湿度变化的响应速度变慢。另一方面,由于光纤本身直径较小,且主要成分为二氧化硅,一味地减小包层直径将会使光纤的强度不足,从而在工作过程中容易断裂,影响使用。因此在工作过程中,要根据实际的工作环境性与性能要求选择合适的涂层厚度与包层直径。

3 FBG 湿度传感器的制作

图3所示为采用氢氟酸腐蚀光纤包层的方式制作 FBG 湿度传感器的流程图。

3.1 光纤包层腐蚀

由以上分析可知,在涂层厚度一定的情况下,包层的直径越小,FBG 湿度传感器对湿度越敏感,即传感器的灵敏度越高,但与此同时,光纤的强度也越低,因此选一定的包层厚度对 FBG 的灵敏度至关

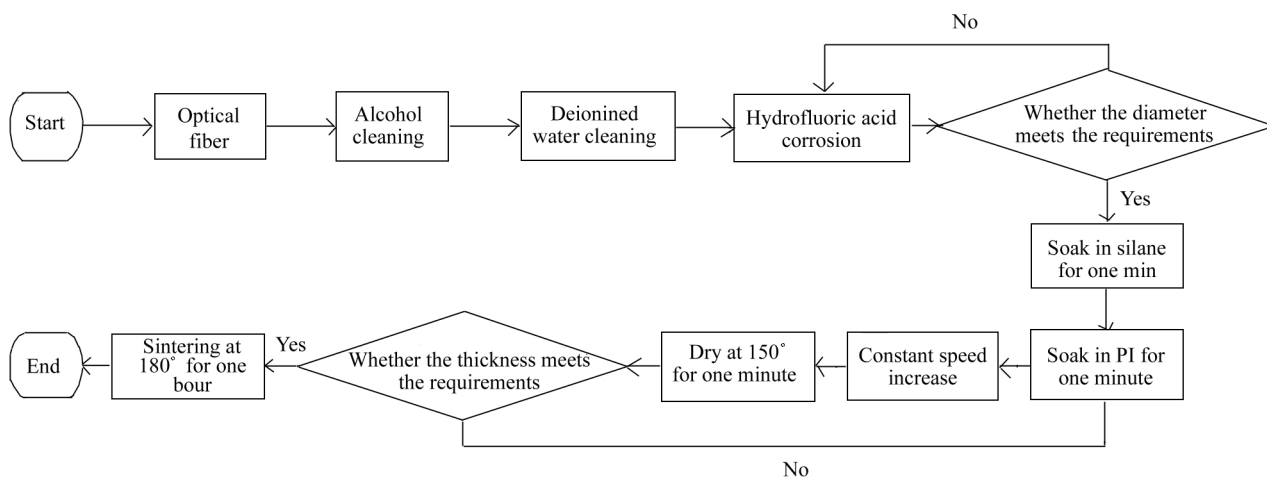


图 3 FBG 湿度传感器制作流程图

Fig. 3 FBG humidity sensor production flow chart

重要。

由于光纤包层的主要成分为二氧化硅,本实验采用浓度为 40% 的氢氟酸作为腐蚀剂,由于氢氟酸具有强腐蚀性,使用时不可以用金属以及玻璃容器盛装,故采用直径为 60 mm 的培养皿,该培养皿的主要原材料为医用级聚苯乙烯,具有高度稳定性,不会与氢氟酸反应。

为了了解腐蚀后光纤的直径与腐蚀时间的关系,实验中选取了六根裸光纤,实验开始前用光学电子显微镜(2 000 倍)分别测量了每根光纤的初始直径,由于六段光纤取自于同一根标注光纤,测量后发现,六段光纤直径均为 $110\ \mu\text{m}$ 。在进行腐蚀前,先用酒精擦拭干净,然后用去离子水洗净,接着放入同一培养皿中开始计时。实验中,每隔十分钟取出一段光纤并立即用去离子水冲洗干净,以防残留的氢氟酸对光纤继续腐蚀。最后在光学电子显微镜下对腐蚀后的光纤直径进行测量,测量结果如下图 4 所示。

由下图可以看出,随着光纤在氢氟酸中浸泡的时间的延长,腐蚀后光纤的直径逐渐减小,当腐蚀时间在一个小时以内时,在光学电子显微镜下光纤的轮廓较为清晰,但是当腐蚀时间达到 70 min 后,光纤的表面出现了凹凸不平的坑,并且在光学显微镜下无法找到清晰的影响,这给测量带来了极大地干扰,以至于产生较大的测量误差。如果进一步地延长腐蚀时间,将使测量结果产生更大的误差。而且,当光纤在氢氟酸中浸泡一个小时后,光纤的直径由最初的 $110\ \mu\text{m}$ 减小至 $30\ \mu\text{m}$,如果进一步腐蚀,光纤的强度将会大大减弱。

图 5 为光纤腐蚀前后直径与腐蚀时间的关系,

由图 5 可知,在氢氟酸的腐蚀作用下,光纤的半径呈线性递减,且具有很好的线性度。由于腐蚀后的光纤直径与腐蚀时间具有很强的对应关系,在实际应

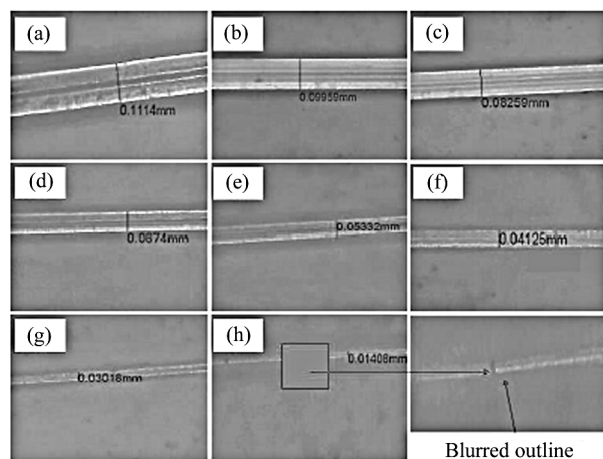


图 4 光纤腐蚀前后直径的变化:(a) 腐蚀前光纤直径;
b) 腐蚀 10 min 后光纤直径;(c) 腐蚀 20 min 后光纤直径;
d) 腐蚀 30 min 后光纤直径;(e) 腐蚀 40 min 后光纤直径;
f) 腐蚀 50 min 后光纤直径;(g) 腐蚀 60 min 后光纤直径;
h) 腐蚀 70 min 后光纤直径

Fig. 4 Changes in fiber diameter before and after corrosion:(a) optical fiber diameter before corrosion;
(b) optical fiber diameter after corrosion 10 min;
(c) optical fiber diameter after corrosion 20 min;
(d) optical fiber diameter after corrosion 30 min;
(e) optical fiber diameter after corrosion 40 min;
(f) Fiber diameter after 50 min corrosion;
(g) fiber diameter after 60min corrosion;
h-fiber diameter after 70 min corrosion

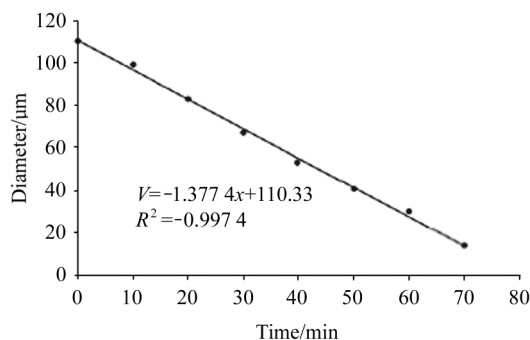


图5 光纤腐蚀前后直径与腐蚀时间的关系

Fig. 5 Relationship between diameter and corrosion time before and after fiber corrosion

用中,可以通过控制光纤在氢氟酸中的浸泡时间来获得不同直径的光纤。

3.2 光纤表面预处理

由于光纤的主要成分为二氧化硅,不会与聚酰亚胺发生化学反应,且市面上购买的光纤表面光滑,使聚酰亚胺溶液很难与之进行物理吸附。硅烷偶联剂的分子结构式一般为:Y-R-Si(OR)₃(式中 Y-有机官能基,SiOR-硅烷氧基)。硅烷氧基对无机物具有反应性,有机官能基对有机物具有反应性或相容性。因此,当硅烷偶联剂介于无机(光纤)和有机界(聚酰亚胺)面之间,可形成有机基体-硅烷偶联剂-无机基体的结合层。故本实验采用硅烷作为偶联剂,使聚酰亚胺溶液与光纤进行结合。

3.3 聚酰亚胺的涂覆

由于聚酰亚胺粘度较大,而且根据已有文献[18—21]等可知,所涂覆的聚酰亚胺涂层厚度为微米级,而涂覆的厚度直接由提拉速度以及涂覆次数决定。不仅如此,为了使聚酰亚胺均匀地附着在光纤表面,还应防止在提拉过程中因抖动而在表面形成气泡。如图6所示,为了达到以上要求,本实验组装了一套光纤自动提拉装置。实验中,光纤固定在提升支架上,通过调整步进电机的转速,使光纤从聚酰亚胺溶液中缓慢平稳取出。

为了探索腐蚀后的光纤的性能,本实验共分为两组,一组是直接进行涂覆,这里记为FBG1,另一组是用氢氟酸进行腐蚀后进行涂覆,这里记为FBG2。由于提拉一次很难使聚酰亚胺均匀的附着在光纤上,故FBG1与FBG2均已相同的提升速度(13 mm/min)进行二次涂覆,图7为涂覆结果。

由上图7可以看出,FBG1涂覆两次后光纤直径由大约113 μm增大到了143 μm,即涂覆厚度约为

15 μm。FBG2涂覆两次后,直径由37 μm增大到了43 μm,涂覆厚度约为3 μm。由此可见,相较于FBG1,FBG2的涂覆效率更低,也正因为如此,FBG2的涂覆精度更高。这有可能是因为FBG1未经过腐蚀,初始直径大,吸附面积大,在相同的提拉速度下,每次附着的聚酰亚胺更多。正如前面所提及的,涂层厚度越大,虽然在一定程度上会提高传感器的灵敏度,但是这对其响应速度是极为不利的。

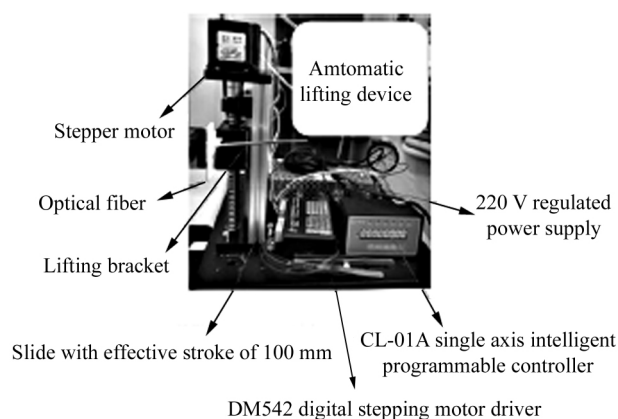


图6 光纤自动提拉装置

Fig. 6 Optical fiber automatic lifting device

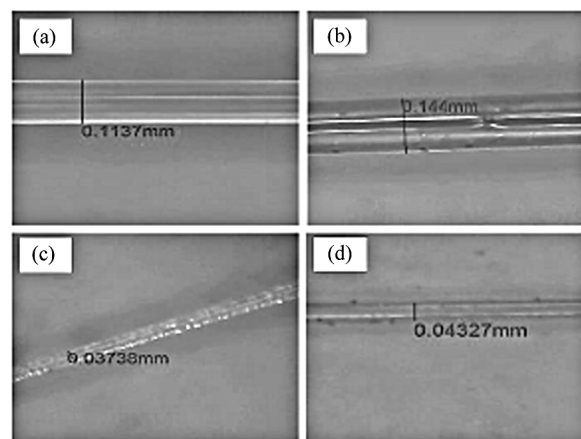


图7 FBG涂覆前后光学显微图像:

- (a) FBG1涂覆前; (b) FBG1涂覆后;
(c) FBG2涂覆前; (d) FBG2涂覆后

Fig. 7 Optical micrographs before and after

- FBG coating: (a) FBG1 before coating;
(b) FBG1 after coating; (c) FBG2 before coating;
(d) FBG2 after coating

4 FBG湿度传感器性能分析

4.1 实验系统

如图8所示,采用饱和盐溶液对所制作的FBG

湿度传感器进行标定,实验中,配制不同种类的饱和盐溶液并装于锥形瓶中,将所制作的 FBG 湿度传感器伸入锥形瓶并保证 FBG 湿度传感器湿敏探头位于溶液上方。度传感器的另一头由跳线引出连至 FBG 解调仪,通过解调仪读出 Bragg 中心波长的变化。实验过程中发现,即使是同一饱和盐溶液,其湿度测量值在溶液上方不同高度也是不一样的。为了保证结果的可靠性,使商用湿度传感器的测湿探头与

FBG 的感湿探头位于同一高度。为了解决温度对湿度的交叉敏感,测量前将恒温水槽调节至一定温度后将锥形瓶放入其中。在测试 FBG 湿度传感器的响应速度时,先配制两种不同的饱和盐溶液并置于恒温水槽使其温度相同,将 FBG 感湿探头与商用湿度传感器的测湿探头置于某一溶液上方,当 FBG 湿度传感器与商用湿度传感器的读数稳定后立即将二者插入另一溶液上方,并记录 Bragg 中心波长的变化。

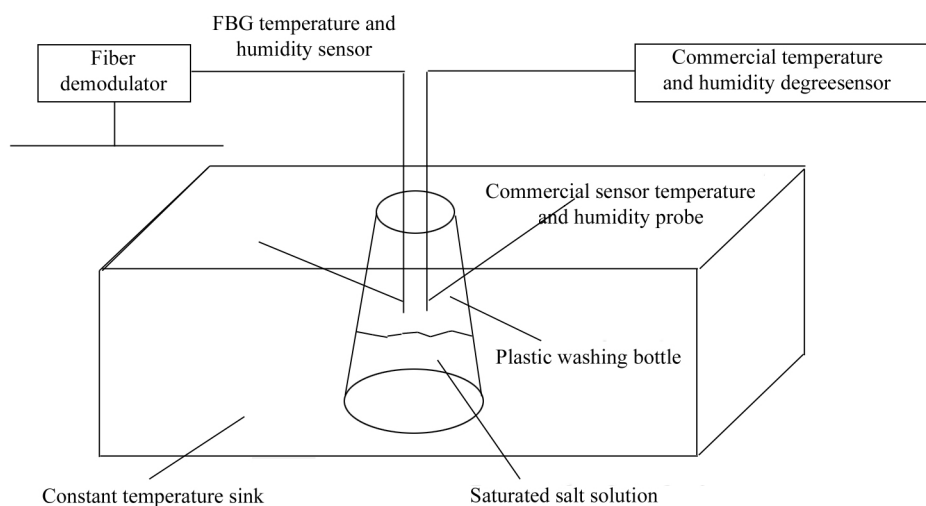


图 8 FBG 湿度传感器实验系统

Fig. 8 FBG humidity sensor experimental system

4.2 FBG 湿度传感器分析

采用上述实验装置对所制作的 FBG 湿度传感器进行传感特性分析,得到如下测量结果:

如图 9 所示,正向标定时(湿度从小到大变化)FBG1 相对湿度灵敏度:1.7 pm/%RH,相对湿度线性度:99.14%,有效测湿范围为 24.7%-95%;FBG2 相对湿度灵敏度:3.8 pm/%RH,相对湿度线性度:99.85%,有效测湿范围为 25%-98%。反向标定时(湿度从大到小变化)FBG1 相对湿度灵敏度:1.3 pm/%RH,相对湿度线性度:99.8%,有效测湿范围为 24.7%—96%;FBG2 相对湿度灵敏度:3.7 pm/%RH,相对湿度线性度:99.69%,有效测湿范围为 38%—98%。可以看出,以聚酰亚胺作为湿敏涂层所制作的 FBG 湿度传感器具有很好的线性度,其线性度均达到 99% 以上,这是因为聚酰亚胺具有很好的线性湿膨胀系数。正如前面所介绍的,虽然 FBG1 的涂层厚度(15 μm)明显大于 FBG2 的涂层厚度(3 μm),但是相对于 FBG1 而言,FBG2 的灵敏度

却明显高于 FBG1,这一结果验证了公式 7,说明 FBG 湿度传感器的灵敏度不仅取决于湿敏涂层的厚度,还取决于光纤包层的半径。在涂层厚度一定的情况下,可以适当减小包层的直径来提高测湿灵敏度。

如图 10 所示,为 FBG 湿度传感器的迟滞性检验结果。可以很明显的看出,FBG1 的回程误差较大,即有很严重的迟滞性,而 FBG2 的回程误差很小,两条曲线基本重合。之所以产生这种现象,可能是因为 FBG1 的涂层厚度太大,正向标定时吸收了大量的水分,反向标定时脱水不足造成的。这一点也启示我们,在制作 FBG 湿度传感器时涂层厚度不宜过大,否则会产生很大的误差。

如图 11 所示,为 FBG 湿度传感器的响应速度性能测试。响应速度是衡量传感器性能的重要指标,湿度传感器也是一样,对环境湿度的实时监测就要求传感器对环境的湿度变化能做出快速的响应。虽然目前 FBG 湿度传感器的制作工艺有了很大的进

步,其灵敏度也在不断提高,但是其响应速度还有很大的提升空间。这里我们采用 $\tau_{63\%}$ 来衡量响应速度,

即从输入信号改变开始起到输出达到 63% 的相应改变时测量所得到的时间。这里我们配置的两种溶液

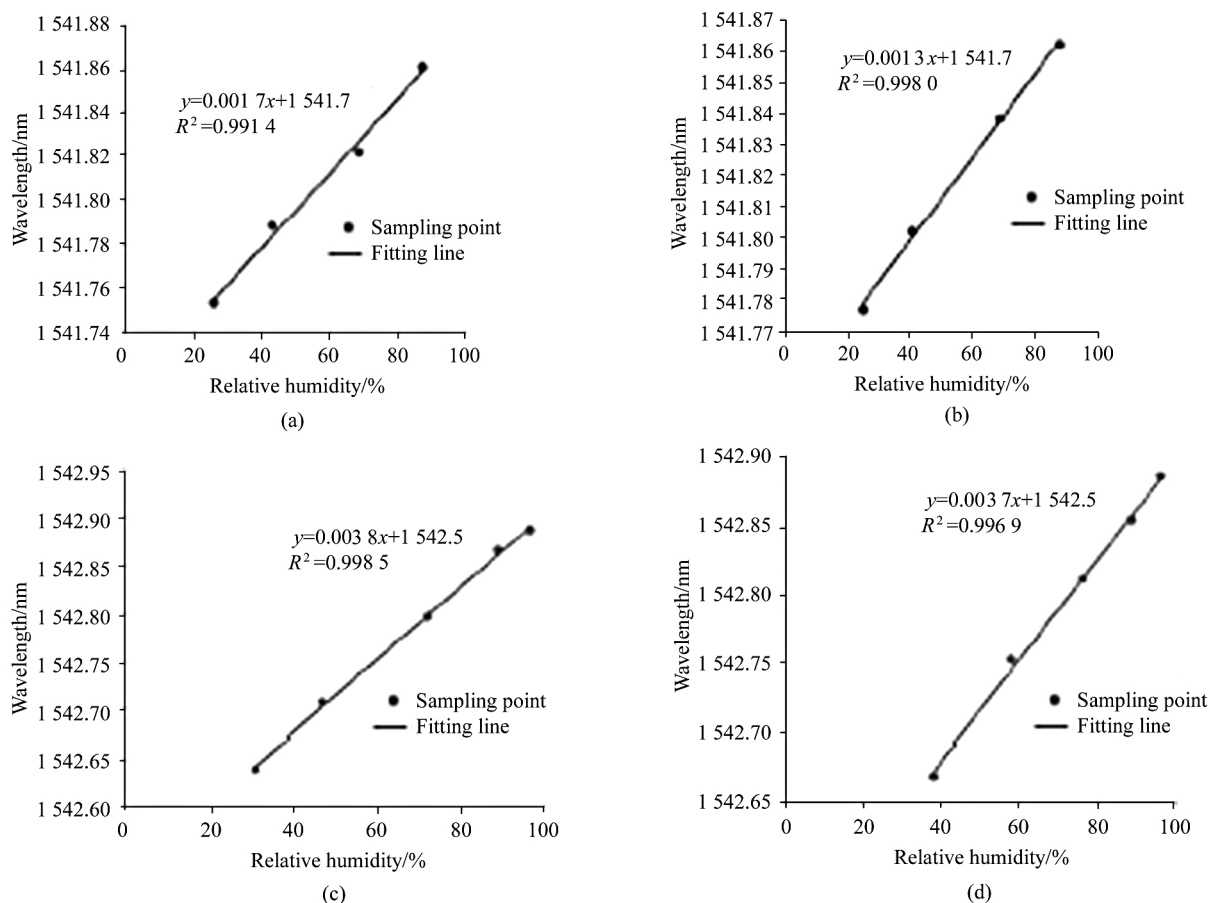


图9 FBG湿度传感特性:(a) FBG1正向相对湿度标定;

(b) FBG1反向相对湿度标定;(c) FBG2正向相对湿度标定;(d) FBG2反向相对湿度标定

Fig. 9 FBG humidity sensing characteristics: (a) FBG1 forward relative humidity calibration; (b) FBG1 reverse relative humidity calibration; (c) FBG2 forward relative humidity calibration; (d) FBG2 reverse relative humidity calibration

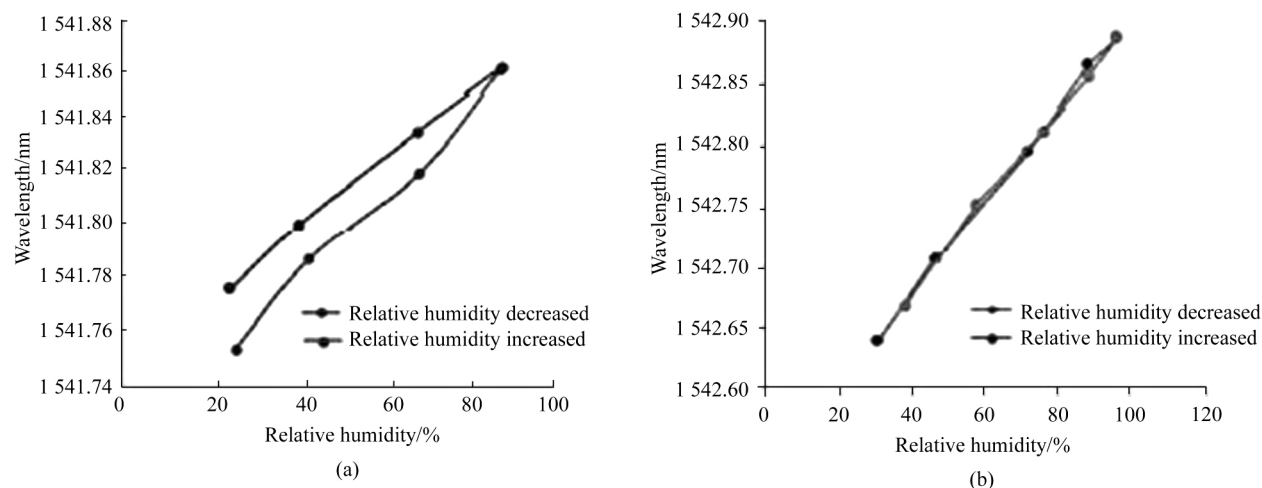


图10 FBG湿度传感器迟滞性检验:(a) FBG1迟滞性检验;(b) FBG2迟滞性检验

Fig. 10 Hysteresis test of FBG humidity sensor: (a) FBG1 hysteresis test; (b) FBG2 hysteresis test

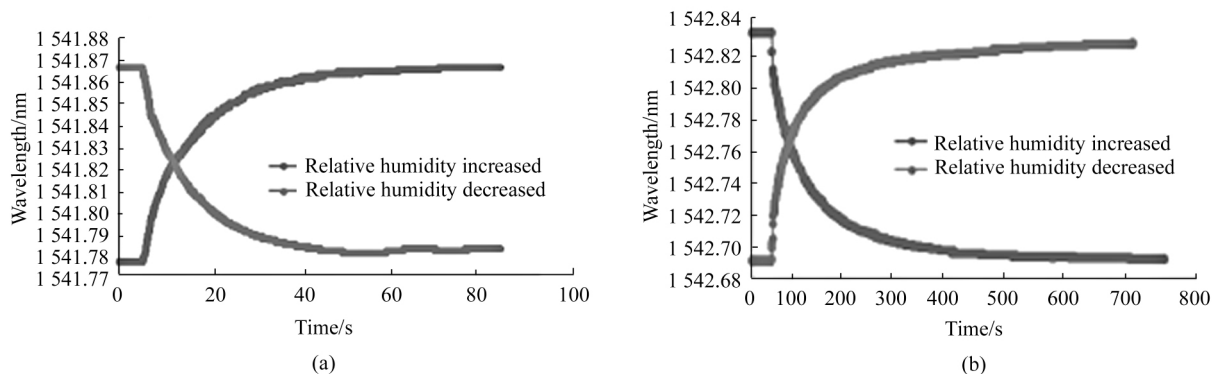


图 11 FBG 湿度传感器响应速度测试:(a) FBG1 响应速度测试;(b) FBG2 响应速度测试

Fig. 11 FBG humidity sensor response speed test;

(a) FBG1 response speed test; (b) FBG2 response speed test

浓度分别是 50% 与 98%, 由于两根光纤的初始中心波长不同, 所以曲线的起点也不相同。由下图可以看出, 当相对湿度从 50% 突变到 98% 时, FBG1 的响应时间为 89.6 s, FBG2 的响应时间为 15.4 s, 其响应速度明显大于 FBG1。这可能由以下两方面造成: 1) FBG2 的湿敏涂层厚度小于 FBG1 的湿敏涂层厚度, 这样, 当外界环境湿度变大时, 水分能更快的充满聚酰亚胺涂层, 使聚酰亚胺涂层充分吸水膨胀; 2) FBG2 的包层半径小于 FBG1 的包层半径, 这样, 当涂层吸水膨胀后产生相同的轴向伸长量时, 其变化能更快的通过包层传递到纤芯, 使栅区周期变大从而产生波长漂移。

对比两种不同的 FBG 湿度传感器可知: 两种传感器都具有很高的线性度, FBG1 灵敏度低, 响应速度慢, 回程误差大—具有很强的迟滞性; FBG2 灵敏度高, 响应速度快, 迟滞性小, 具有很好的综合性能。因此, 采用腐蚀包层的方法, 不仅可以有效提高 FBG 湿度传感器的灵敏度, 节省湿敏材料, 还能极大地提高响应速度, 这将使采用 FBG 湿度传感器对 PEMFC 进行湿度实时监测成可能。

5 PEMFC 停机吹扫过程中温湿度实时监测

5.1 PEMFC 流场板的设计

图 12(a) 为传统的流场板(石墨材料), 整体尺寸为 $100\text{ mm} \times 100\text{ mm} \times 10\text{ mm}$, 有效面积为 25 cm^2 , 流道肩与流道宽度为 0.75 mm , 流道深度为 0.8 mm , 气体入口位于流场板的右下方, 出口位于流

板的左上方。由于 PEMFC 停机吹扫过程中所采用的气体为干气体(不经过加湿罐), 所以其内部湿度值沿流道方向逐渐增大, 在整个吹扫过程中, 流道出口处的湿度值最大。为了对停机吹扫后 PEMFC 内部湿度进行实时监测, 选取流道出口处的湿度值作为观测指标更具有代表性, 因为如果出口湿度值满足了要求, 那么整个流道的湿度也一定满足要求。基于以上分析, 设计并加工出了图 12(b) 所示的流场板。该流场板的整体尺寸与传统流场板一致 ($100\text{ mm} \times 100\text{ mm} \times 10\text{ mm}$), 只是在流道出口处加工出了两个用于布置光纤光栅传感器的凹槽(长度为 50 mm , 深度为 0.6 mm , 宽度为 0.3 mm), 其中一个用于布置光纤光栅湿度传感器, 一个用于布置光纤光栅温度传感器, 由于两根光纤光栅传感器均布置在石墨板的同一流道肩上, 且间距很小, 所以能实现对光纤光栅湿度传感器进行温度补偿。为了避免压力对湿度的交叉敏感问题, 将凹槽中部加深(加深后的深度为 1.1 mm), 且加深部分位于流场板中部, 加深长度为 25 mm (比光纤光栅湿度传感器的湿敏部分长)。

5.2 FBG 湿度传感器的布置与密封

由于光纤光栅传感器直径是微米级, 而且易碎, 因此需要将其合理地布置于质子交换膜燃料电池的流场板中, 这就需要解决以下几个问题:

- 1) 在 PEMFC 装配过程中光纤光栅传感器不受挤压;
- 2) PEMFC 装配完成后满足气密性要求;
- 3) PEMFC 在运行过程中光纤光栅传感器不受气流干扰;
- 4) 在对 PEMFC 进行湿度监测的过程中对温度

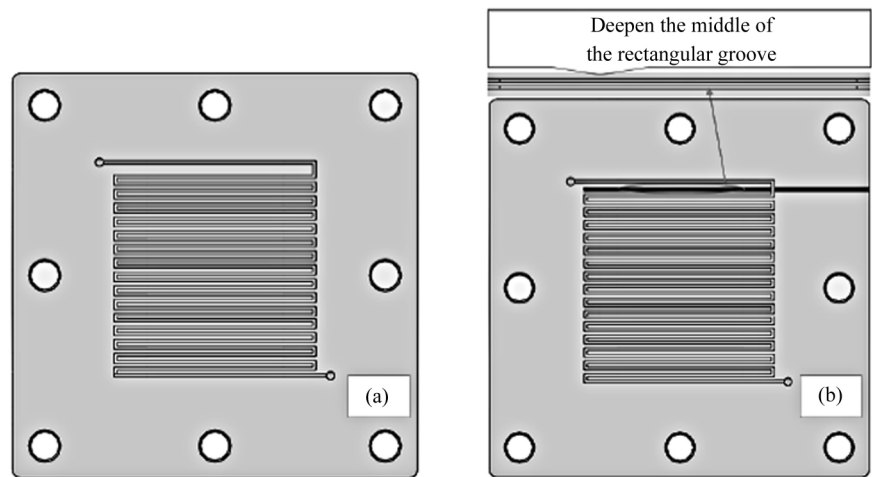


图 12 PEMFC 流场结构:(a) PEMFC 传统蛇形流场;(b) 用于布置传感器的 PEMFC 蛇形流场
Fig. 12 PEMFC flow field structure:(a) PEMFC traditional serpentine field;
(b) PEMFC serpentine flow field is used as a sensor device

进行补偿。

为了满足以上要求,如图 13 所示的方式将光纤光栅传感器布置于 PEMFC 的流场板上。为了更好的反应吹扫过程中 PEMFC 内部湿度的变化情况,将光纤光栅湿度传感器布置于流场板的出口处。为了留出足够的空间布置光纤光栅传感器,对流场出口处的流道肩进行了加宽处理,这样一来既可以留出足够的空间布置传感器,又可以增大流道肩的强度,因为为了布置光纤光栅传感器,需要在流道肩上开槽,这就会降低流道肩的强度,使开槽后的流道肩在 PEMFC 装配过程中压溃。为了使光纤光栅传感器在 PEMFC 装配过程中不受挤压以及使 PEMFC 在运行过程中光纤光栅传感器不受气流干扰,采用开槽的方式将光纤光栅传感器布置于 PEMFC 的流场板的流道肩上。实验过程中发现,对光纤光栅湿敏部分所在的位置槽进行加深处理会使湿度数据变化的更加明显,分析其原因,可能是由于加深后的空间更大,存储的水蒸气更多,水蒸气与光纤光栅湿度传感器的湿敏探头的接触也更加充分,因此对 PEMFC 内部湿度数据的反映也更加准确。

为了对光纤光栅湿度传感器进行温度补偿,在距离埋放光纤光栅湿度传感器凹槽 0.3 mm 的地方开一条宽度为 0.4 mm,长度为 70 mm,深度为 0.6 mm 的凹槽用于布置光纤光栅温度传感器。由于石墨具有较强的导热性能,且两个凹槽的间距仅 0.3 mm,因此,这两个凹槽处的温度可以看成一样,所以可以起到对光纤光栅湿度传感器的温度补偿作用。

由于燃料电池在运行过程中需要通入氧化剂与燃料,且气体压力都在 1 兆帕以上,为了保证实验的安全,需要对埋设传感器后的凹槽进行密封。实验中,使用如图 13 所示型号为 TM-707 的有机硅胶作为密封剂,该密封胶是一种环保、无污染、不腐蚀、耐老化的单组分有机硅胶液,具有很强的耐高温性、防水性能和绝缘性,是一种很好的传感器专用胶。其耐温范围为 $-60\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 280\text{ }^{\circ}\text{C}$,因此在电池运行的过程中具有很好的热稳定性。在涂覆密封胶的过程中应该使传感器与凹槽的相对位置固定,使光纤光栅湿度传感器的感湿部分位于凹槽的加深处,且防止密封胶与光纤光栅湿度传感器的栅区接触从而影响其性能。为了尽可能小的影响 PEMFC 的接触电阻,应该使涂覆胶水后的流场板尽可能平整,因此,实验过

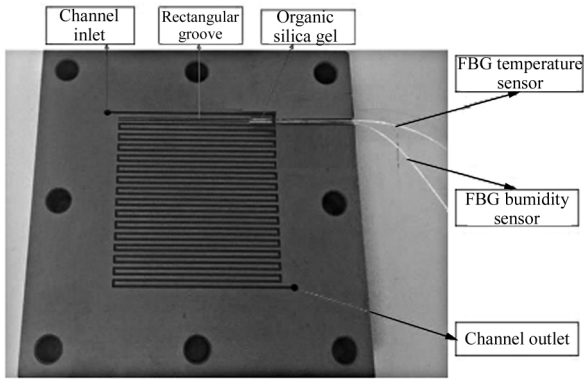


图 13 FBG 传感器的布置与密封
Fig. 13 FBG sensor arrangement and sealing

程中进行多次涂覆,并将其铲平,最后将其静置 24 h 使其完全固化,固化后硅胶液呈白色。

5.3 实验系统

图 14 为使用上述 FBG2 作为湿度传感器对 PEMFC 停机吹扫过程中湿度进行实时监测的实验装置。实验所用的燃料电池流道肩下开有 0.3 mm 的通槽,实验开始前,将所制作的 FBG 湿度传感器置于通槽内部,并保证 FBG 湿度传感器的湿敏部分位于 PEMFC 的活性区域内部。为了防止气体泄漏,在放置 FBG 湿度传感器之后,使用硅橡胶对 PEMFC 流场板上的通槽进行密封并静置 24 h 使其完全固化。实验过程中,燃料与空气通过测试台供应给 PEMFC,将电流拉载至 10 A 后活化 6 h 使其性能稳定。光纤一端置于 PEMFC 流场板的通槽内部,一端通过跳线连接光纤解调仪,解调仪 FBG 的中心波长进行实时监测,并将检测数据保存到电脑端。

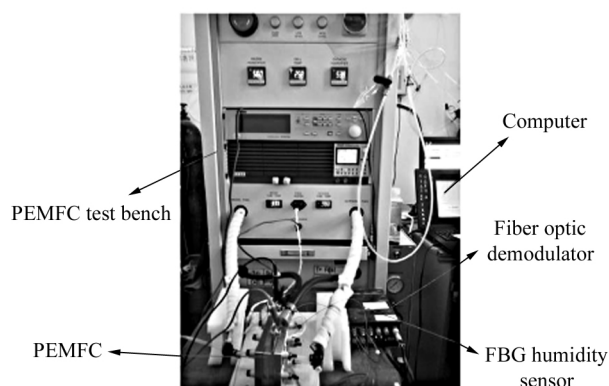


图 14 PEMFC 停机吹扫过程中湿度实时监测系统

Fig. 14 Real-time monitoring of humidity during PEMFC pressure purge

停机吹扫过程中,将 PEMFC 的电流拉至 30 A,电池温度设置为 80 °C,进气温度为 85 °C 完全加湿,稳定运行一小时后开始记录 FBG 波长的变化,然后模拟实际工况将电流降至 0 A,与此同时切断空气与燃料的供应停止加热,阴/阳极同时通入流量为 800/800(ml/min)的氮气。

5.4 实验结果

采用上述实验方案对 PEMFC 停机吹扫过程中 FBG 中心波长的变化数据进行记录,对照 4.2 节中传感器的标定结果,将波长的变化过程转换为湿度的变化过程,所得的实验结果如图 15 所示。

电池内部湿度由开始的 100% 相对湿度经过大

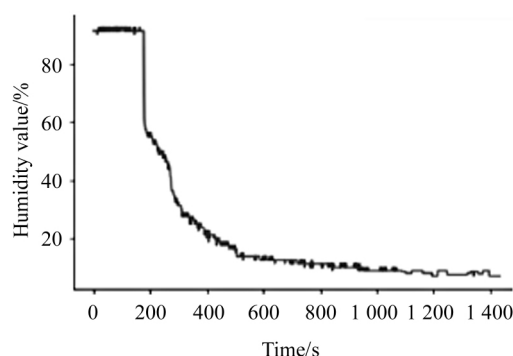


图 15 PEMFC 停机吹扫过程中的湿度变化

Fig. 15 Humidity change process during PEMFC shutdown purge process

约 900 s 降至 5% 以下。从图中可以清晰地看出,在 0—100 s 时间内电池通入了干燥的氮气,将 PEMFC 流道内的水蒸气迅速带出,因此 PEMFC 内部的湿度迅速下降。在 400—700 s 时间内,电池内的相对湿度维持在 35% 左右,这是由以下两方面共同造成的: 1. 随着 PEMFC 流道内湿度的降低,PEMFC 膜电极中湿度值高于流道内的湿度值,因此,在水蒸气浓度梯度的作用下水蒸气开始由膜电极向流道扩散; 2. PEMFC 的膜电极中还存在一定的燃料与空气,在催化剂的作用下发生了电化学反应生成了水。在此过程中水分的生成速率加上扩散速率与吹扫速率相近,所以电池内部的相对湿度维持基本恒定。随着燃料的消耗,电池内生成的水急剧减少,而干燥速率不变,所以在 700 s 后电池内部的湿度迅速降低。从图 13 可以很清晰的看到,PEMFC 内部湿度从 35% 降低到 10% 用了不超过一秒的时间,这也充分说明了上述 FBG 湿度传感器具有很大的响应速度并且足以对 PEMFC 内部的湿度进行湿度实时监测。

6 结 论

对比两种不同的 FBG 湿度传感器可知:两种传感器都具有很高的线性度,FBG1 灵敏度低,响应速度慢,回程误差大一具有很强的迟滞性;FBG2 灵敏度大,响应速度快,迟滞性小,具有很好的综合性能。因此,采用腐蚀包层的方法,不仅可以有效提高 FBG 湿度传感器的灵敏度,节省湿敏材料,还能极大地提高响应速度。采用 FBG2 对 PEMFC 停机吹扫过程中的湿度进行实时监测,实验结果表明,该传感器能够准确迅速的反映 PEMFC 内部湿度的变化,这对于 PEMFC 内部湿度的实时监测具有很重要的意义。

参考文献:

- [1] ZHANG Hong-wei, SHENG Pei-kang. Research progress of polymer electrolyte membranes for fuel cells[J]. Science in China: Chemistry, 2012, **42**(7): 954-982.
张宏伟, 沈培康. 燃料电池聚合物电解质膜的研究进展[J]. 中国科学: 化学, 2012, **42**(7): 954-982.
- [2] Kraytsberg A, Ein-Eli Y. Review of advanced materials for proton exchange membrane fuel cells[J]. Energy & Fuels, 2014, **28**(12): 7303-7330.
- [3] CHUI Xin-ran, ZHANG Ke-jin, MI Xin-yan, et al. Analysis and discussion on the problems of membrane electrodes in proton exchange membrane fuel cells[J]. Car Digest, 2020, **10**(8): 15-21.
崔新然, 张克金, 米新艳, 等. 质子交换膜燃料电池膜电极的问题分析与讨论[J]. 汽车文摘, 2020, **10**(8): 15-21.
- [4] Bacon F. Fuel cells: will they soon become a major source of electrical energy[J]. Nature, 1960, **186**(5): 589-592.
- [5] Mench M M. Fuel cell engines[M]. Hoboken: John Wiley & Sons, 2008, **45**(1): 78-82.
- [6] ZHANG Xiang-dong, LIN Yu-da, PENG Wen-da, et al. Design and implementation of fiber grating temperature and humidity sensor[J]. Acta Photonica Sinica, 2003, **32**(10): 1167-1169.
张向东, 李育林, 彭文达, 等. 光纤光栅型温湿度传感器的设计与实现[J]. 光子学报, 2003, **32**(10): 1167-1169.
- [7] Gerlach G, Sager K. A piezoresistive humidity sensor[J]. Sensors and Actuators A (Physical), 1994, **43**(1-3): 181-184.
- [8] Qiu Y Y, Azeredo-Leme C, L. R. Alcácer, et al. A CMOS humidity sensor with on-chip calibration[J]. Sensors and Actuators A (Physical), 2001, **92**(1-3): 80-87.
- [9] Ian Yulianti, Abu Sahmah M. Supa'at, Sevia M. Idrus, M. Ridwanto S. Anwar. Design of fiber Bragg grating-based Fabry-Perot sensor for simultaneous measurement of humidity and temperature[J]. Optik-International Journal for Light and Electron Optics, 2013, **124**(19): 3919-3923.
- [10] ZHANG Jun, GAO Kan, SHA Jian-bo, et al. Experimental research of temperature and humidity dual-parameter sensor based on FBG[J]. Optical fiber and cable and their application technology, 2016, **12**(2): 28-31.
张俊, 高侃, 沙剑波, 等. 基于 FBG 的温度和湿度双参量传感器的实验研究[J]. 光纤与电缆及其应用技术, 2016, **12**(2): 28-31.
- [11] Swanson A J, Raymond S G, Janssens S, et al. Development of polymer coated fiber Bragg gratings for relative humidity sensing[C]. 2013 Seventh International Conference on Sensing Technology (ICST). IEEE, 2013, **11**(4): 230-234.
- [12] Yeo T L, Sun T, Grattan K T V, et al. Polymer-coated fiber Bragg grating for relative humidity sensing[J]. IEEE Sensors Journal, 2005, **5**(5): 1082-1089.
- [13] Alwis L S M, Bustamante H, Bremer K, et al. A pilot study: Evaluation of sensor system design for optical fibre humidity sensors subjected to aggressive air sewer environment[C]. 2016 IEEE SENSORS. IEEE, 2016, **17**(5): 1-3.
- [14] Lee C Y, Huang R D. Real-time determination of temperature and voltage of fuel cells by using flexible micro sensors in a membrane electrode assembly[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, **37**(4): 3459-3465.
- [15] SHANG Li-ping, ZHANG Shu-qing, SHI Jin-shan. Current status and development of fiber grating sensors[J]. Journal of Yanshan University, 2001, **25**(2): 139-143.
尚丽平, 张淑清, 史锦珊. 光纤光栅传感器的现状与发展[J]. 燕山大学学报, 2001, **25**(2): 139-143.
- [16] Investigation of polyimide coated fibre Bragg gratings for relative humidity sensing[J]. Measurement Science & Technology, 2015, **26**(12): 125101.
- [17] Investigation of polyimide coated fibre Bragg gratings for relative humidity sensing [J]. Measurement Science & Technology, 2015, **26**(12): 125101.
- [18] LI Fei. The influence of coating parameters on the temperature sensitivity of FBG[J]. Optical Fiber and Cable and Their Application Technology, 2009, (5): 29-31.
栗飞. 涂覆层参数对 FBG 温度灵敏度的影响[J]. 光纤与电缆及其应用技术, 2009, (5): 29-31.
- [19] David N A, Wild P M, Djilali N. Parametric study of a polymer-coated fibre-optic humidity sensor[J]. Measurement Science & Technology, 2012, **23**(3): 035103.
- [20] Yeo T L, Sun T, Grattan K T V, et al. Characterisation of a polymer-coated fibre Bragg grating sensor for relative humidity sensing[J]. Sensors & Actuators B Chemical, 2005, **110**(1): 148-156.
- [21] Ding F, Wang L, Fang N, et al. Experimental study on humidity sensing using a FBG sensor with polyimide coating [C]. Asia Communications & Photonics Conference & Exhibition. IEEE, 2010, **24**: 145-148.

作者简介:

陈 涛 (1962—), 男, 湖北省人, 教授/博导, 主要从事燃料电池技术以及光纤光栅传感器等方面的研究。