

# Au-NaCuCph-Metal 系中に湿度により 誘起される電気的現象について\*

北 川 啓\*\*

(昭和51年9月30日受理)

## On the Electrical Phenomena Induced with Humidity in the Au-Na Salt of Cu-Chlorophyllin-Metal Systems

by Hiraku KITAGAWA

The present paper reveals that when Na salt of Cu-chlorophyllin sandwiched between Au (bottom electrode) and another metal (counter upper electrode), that is, Au-NaCuCph-metal systems encounter with humid atmosphere, electromotive force and electric resistance change are induced between the two electrodes.

The quantity of electromotive force is proportional to the relative humidity and also changes with different counter upper electrode materials.

Three different systems, Au-NaCuCph-Ag, Au-NaCuCph-Ni and Au-NaCuCph-Cr were investigated. The quantity of electromotive force of these systems satisfied obviously the electro-chemical series.

The mechanism which electromotive force is induced is not clear, but it might be imagined that these systems build up voltaic pile with humidity.

Also, the electric resistance between these electrodes decreased markedly with increased relative humidity.

It is considered that these both phenomena may be available to measure the relative humidity.

### 1. ま え が き

電気湿度計の感湿素子の感湿方式には、抵抗方式、起電方式、誘電方式などが考えられるが、従来実用あるいは研究された方式は主として抵抗方式である<sup>1-7)</sup>。この報告は感湿体の材料として一般に生物の機能は湿度に敏感であることに着眼し、銅クロロフィリンナトリウム(以下 NaCuCph と略記する)を用いて実験を試みたのでその研究結果を述べたものである。

### 2. 試料の作成

感湿素子の基板は市販のすりガラスを切り、薬品処理したものを用いた。ガラスの表面寸

\* 本研究の一部は電気四学会北海道支部大会で発表(1975年10月,札幌)

\*\* 北見工業大学電子工学科

法および薬品処理の詳細は省略する<sup>6)</sup>。

Fig. 1 に示す被測定素子の対向上部電極として銀, ニッケル, クロムを用い, それぞれ Au-NaCuCph-Ag, Au-NaCuCph-Ni, Au-NaCuCph-Cr の組合せによる感湿素子を作成した。これらの素子の銅クロロフィリンナトリウム膜は, 膜厚調整および膜厚測定が困難なため, 相対湿度 45% における両電極間の電気抵抗値をもってこれにかえた。素子の電極間電気抵抗値は下記の通りである。

Au-NaCuCph-Ag ..... 0.3, 0.5 MΩ

Au-NaCuCph-Ni ..... 1, 4 MΩ

Au-NaCuCph-Cr ..... 1.5, 2, 4 MΩ

### 3. 装置および測定

Fig. 2 に恒湿槽を示す。valve 1 は排気口, valve 2 はドライヤーから送られる乾燥空気の入気口, valve 3 は水蒸気の入気口である。valve 2, 3 を加減して湿度を調整する。恒湿槽の中の被測定素子はリード線によりそれぞれ mV 計に接続され, 測定前後の湿度を一定に保つため鋭感湿度計で監視した。測定に用いた mV 計, 抵抗計および湿度計は下記の通りである。

Electronic Polyrecorder (TYPE EPR-2T, 東亜電波製)。DIGITAL TESTER VOAC 707 (IWATSU ELECTRIC CO. 製)。ACE 鋭感湿度計 (Model AY-1, ACE SCIENTIFIC LABORATORY 製)。

### 4. 実験結果と考察

Fig. 3~5 にそれぞれ Au-NaCuCph-Ag, Au-NaCuCph-Ni, Au-NaCuCph-Cr の組合せによる素子について電極間電気抵抗値をパラメーターにとった感湿起電力の湿度特性を示す。Fig. 3~5 より感湿起電力は電極間電気抵抗値および相対湿度が高くなるに

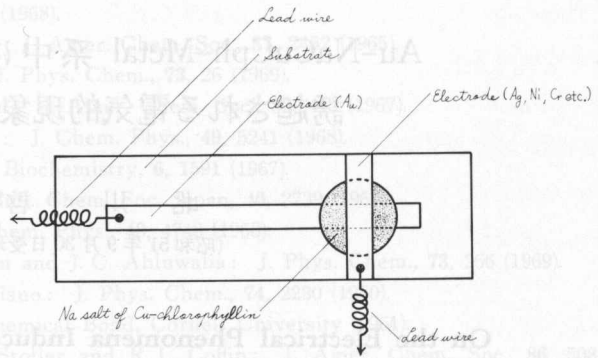


図1 被測定試料

Fig. 1. Schema of testing specimen.

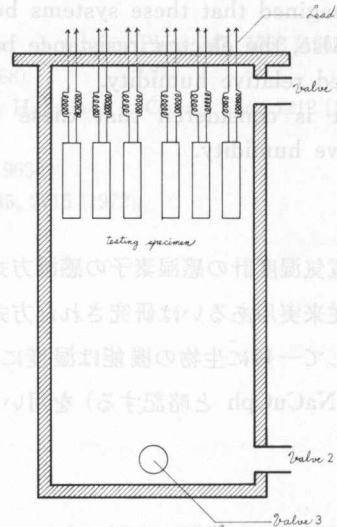


図2 恒湿槽

Fig. 2. Cross-Sectional view of humidistat with specimens.

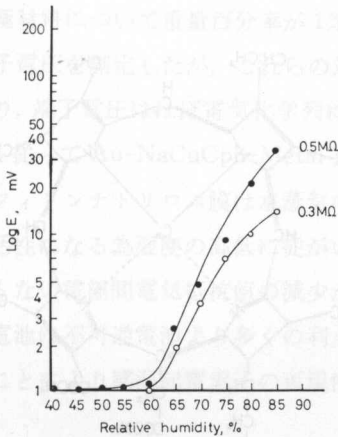


図3 感湿起電力と相対湿度の関係、対向電極材料が Ag の場合

Fig. 3. Logarithmic humidity induced electromotive force versus relative humidity (counter upper electrode; Ag).

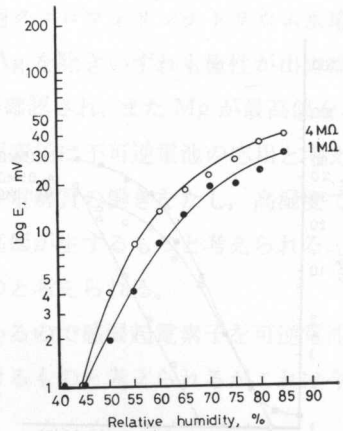


図4 感湿起電力と相対湿度の関係、対向電極材料が Ni の場合

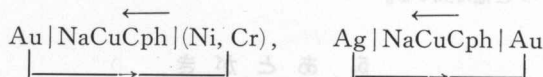
Fig. 4. Logarithmic humidity induced electromotive force versus relative humidity (counter upper electrode; Ni).

従がい高くなり高湿度で飽和する傾向を示す。また、これらの起電力の極性は出力端子側で銀の場合を除き対向上部電極が負電位であった。

Fig. 6 には、同一電極間電気抵抗値の素子が得られなかったが、ほぼ等しい電極間電気抵抗値の素子についての感湿起電力と相対湿度との関係に及ぼす対向上部電極材料の影響を比較した。Fig. 6 より同一湿度に対する感湿起電力の大きさは電気化学列に従う傾向を示すことがわかる。

これらの起電力と相対湿度との関係から、起電力方式による湿度検出の可能性が知られた。

銅クロフィリンナトリウムは Fig. 7 に示す構造式をもっているので<sup>8)</sup>、この実験に用いた Au-NaCuCph-Metal 系の感湿起電素子は、水蒸気の吸着により



などの組合せによる電池を形成するものと考えられる。これはボルタの電池<sup>9~12)</sup> Ag|NaCl|Zn に対応され、不可逆電池であるから外部に電流を流さぬ様配慮しなければなら

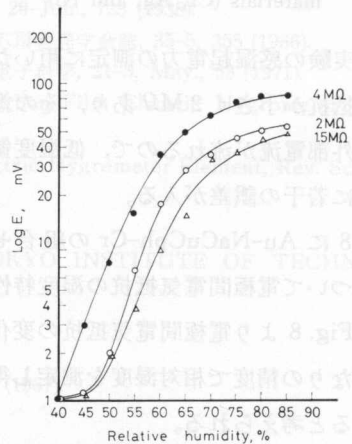


図5 感湿起電力と相対湿度の関係、対向電極材料が Cr の場合

Fig. 5. Logarithmic humidity induced electromotive force versus relative humidity (counter upper electrode; Cr).

ない。

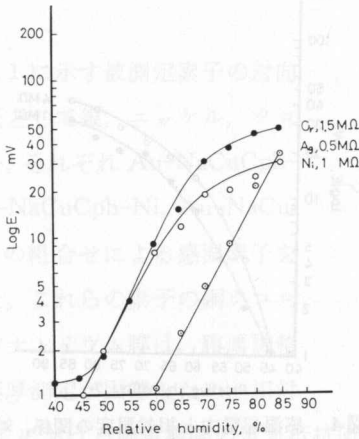


図6 対向電極材料をかえた場合の感湿起電力の比較

Fig. 6. Humidity-electromotive force relations for three different counter upper electrode materials (Cr, Ag, and Ni).

この実験の感湿起電力の測定に用いた mV 計は入力抵抗が小さく  $2\text{ M}\Omega$  あり、その為被測定素子の外部電流が流れるので、低湿度領域では測定値に若干の誤差が入る。

Fig. 8 に Au-NaCuCph-Cr の組合せによる素子について電極間電気抵抗の湿度特性を示したが、Fig. 8 より電極間電気抵抗の変化によってもかなりの精度で相対湿度を測定し得る可能性があると考えられる。

Fig. 8 よりパラメーターにとった電極間電気抵抗値(相対湿度50%における測定値)  $5.3\text{ M}\Omega$  の素子が相対湿度55%で  $1.1\text{ M}\Omega$  に減少する。

従って感湿起電力の測定に用いた mV 計の入力抵抗が  $2\text{ M}\Omega$  であっても、Fig. 3~6 の測定値はかなり信頼できるものと思われる。

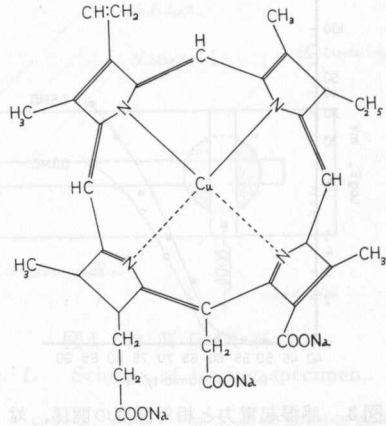


図7 銅クロロフィリンナトリウム

Fig. 7. Na salt of Cu-chlorophyllin.

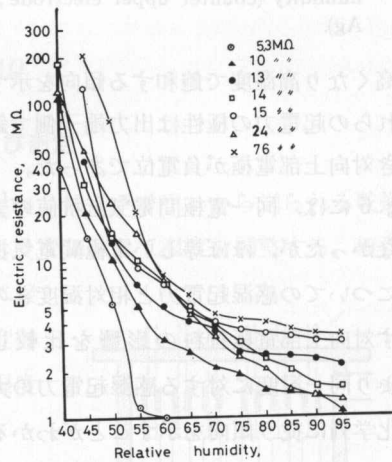


図8 Au-NaCuCph-Cr 型の電気抵抗と相対湿度の関係

Fig. 8. Electric resistance of Au-NaCuCph-Cr system function of relative humidity.

### 5. あとがき

起電方式による電気湿度計の感湿素子は新しい型の素子でありまだ研究が十分行なわれていない。Au-NaCuCph-Metal 系の感湿起電素子は Au の対向上部電極材料として Mg, Mn, Zn, Al, Cr, Fe, Ni, Sn, Pb, Cu, Bi, Ti, Ta, Ag などが考えられるので予備実験として、こ

これらの電極材料について重量百分率が1%の濃度の銅クロロフィリンナトリウム水溶液中その極性と端子電圧を測定したが、これらの対向電極はAgを除きいずれも極性が出力端子側で負電位であり、端子電圧はほぼ電気化学列に従うことが確認され、またMgが最高値を示し1.3Vであった。従ってAu-NaCuCph-Metal系の感湿起電素子は不可逆電池の応用と考えられ<sup>9-12)</sup>、銅クロロフィリンナトリウム膜は水蒸気の吸着により電解質の働きをなし、高湿度で活性、低湿度で不活性になる為湿度の高低に従いが起電力の高低が生ずるものと考えられる。またこの現象にともない電極間電気抵抗値の減少がおこるものと考えられる。

可逆電池は不可逆電池より多くの利点をもっているので感湿起電素子を可逆電池の形式に変更することにより感湿起電素子の再現性を改善できるものと考えられるがこれは今後の課題としたい。

終りにこの研究を行うにあたり測定に際し便宜を御提供下さった本学物理研究室、大野武敏教授に謝意を表す。

#### 文 献

- 1) Francis W. Dunmore: An Electric Hygrometer and its Application to Radio Metrography, *Journal of the National Bureau of Standards*, **20**-Jun., 723 (1938).
- 2) 河崎 禎・荻輪善藏・稲松照子: 金属酸化物感湿体, *応用物理学会誌*, **35**-5, 355 (1966).
- 3) 清山哲郎・山添 昇・二田穂積: 感湿・感ガス素子, *電子科学*, **21**-5, May., 53 (1971).
- 4) Walter J. Smith and Nancy J. Hoeflich: The Carbon Film Electric Hygrometer Element, *Bull. Am. Met. Soc.*, **35**-2, 60 (1954).
- 5) J. R. Lai and G. M. Hidy: The Carbon Film Electric Hygrometer Element, *Rev. Sci. Instruments*, **39**, 1197 (1968).
- 6) 北川 啓: 北見工大研報, **6**, 1, 51 (1974).
- 7) Rūnosuke Serizawa: BULLETIN OF THE TOKYO INSTITUTE OF TECHNOLOGY Series-B, No. 1, 43 (1953).
- 8) 林 摩天: 食品工業, 11下, 56 (1967).
- 9) 例えば, 玉川百科大辞典, 3 (物理編), 616 (1964).
- 10) 例えば, 白井俊明・熊谷寛夫・他: 理化学大辞典, 592 (1967).
- 11) 例えば, 田中正三郎: 応用電気化学, 28 (1965).
- 12) 例えば, 千谷利三: 一般物理化学 (上), 416 (1959).