

銅クロロフィリンナトリウム膜の直流電気抵抗 に及ぼす湿度の影響*

北 川 啓**

(昭和52年4月30日受理)

Effects of Relative Humidity on the d. c. Electric Resistance of Sodium Copper—Chlorophyllin Films

by Hiraku KITAGAWA

The present paper describes the results obtained by measuring the d. c. electric resistance between the separated electrodes prepared by vacuum deposition on the sodium copper—chlorophyllin films with respect to the relative humidities.

The relative humidity—d. c. electric resistance curves were affected with electrode materials and intervals, but independent of the thickness of sodium copper—chlorophyllin films. And also these curves did not show the hysteresis loops with humidity cycles, even if the electrode materials and intervals were changed, but come to show the hysteresis loop as the film thickness increased.

For the film with a given thickness, the values of d. c. electric resistance were higher in the order Al, Cu, Au and Ag when electrode material—d. c. electric resistance relationships were investigated at a constant electrode interval. This order seems to agree with the electrochemical series.

1. ま え が き

銅クロロフィリンナトリウムは主に食品工業の分野で研究あるいは利用されており^{1),2)}, デバイスとしての研究は少ない。この銅クロロフィリンナトリウム膜(以下 NaCuCph と略記する。)を金属膜電極間にはさんだ場合の湿度—起電力特性については既に報告したが³⁾, 今回は湿度—直流電気抵抗特性を測定した結果について述べる。

2. 試 料 の 作 成

基板は表面寸法 25 mm×75 mm の市販のすりガラスを前報^{3),4)}で述べた方法で薬品静浄処理したものを用いた。NaCuCph 膜は膜厚調整が困難なため NaCuCph 粉末を蒸留水にとかし重量百分率がそれぞれ 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5% の濃度の溶液を調製し, この溶液を平小筆に浸

* 電気四学会北海道支部大会講演(昭和51年, 10月, 札幌)

** 北見工業大学電子工学科

し処理済の基板の上にむらの生じないよう注意をしながらそれぞれの濃度に対応する塗布膜を作って膜厚差をつけた（以下膜厚の大小をこれに対応する濃度で表わすことにする）。乾燥後図1に示すように電極を真空蒸着しリード線をつける。実験に使用した電極の種類および薬品は下記の通りである。

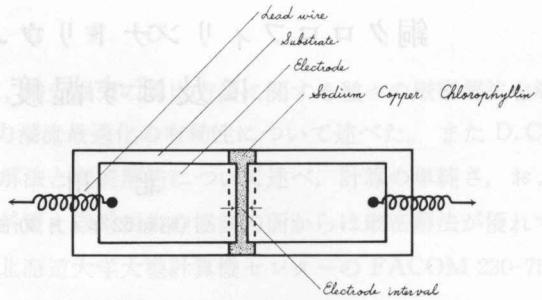


図1 試料
Fig. 1. Sample.

電極：金（蒸着用金線，応研商事株式会社），銅（化学用，和光純薬工業株式会社），アルミニウム（化学用，和光純薬工業株式会社），銀（化学用，和光純薬工業株式会社）。

薬品：銅クロフィリンナトリウム（化学用，和光純薬工業株式会社）。

3. 装置および測定

図1の試料を図2に示すように恒湿槽に入れ試料のリード線を抵抗計に接続する。恒湿槽の湿度調整はこれに直結された水蒸気発生器とドライヤーで行ない，測定前後の湿度を一定に保つため鋭感湿度計でこれを監視した。電気抵抗の測定値は切換スイッチにより極性をかえた

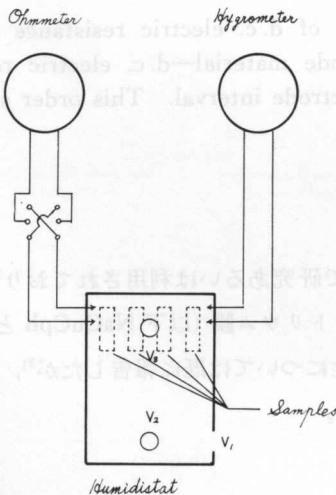


図2 測定装置
Fig. 2. Measuring system.

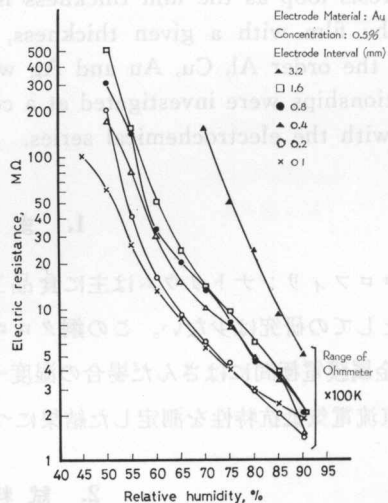


図3 銅クロフィリンナトリウム膜の電気抵抗と湿度の関係，電極が Au，濃度 0.5% の場合

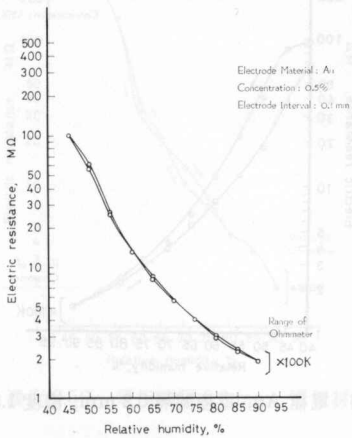
Fig. 3. Relationships between the electric resistance of NaCuCph films and relative humidity at several electrode intervals. (Electrode material: Au, NaCuCph concentration: 0.5%.)

時の平均値である。図2の V_1 は水蒸気の入気口、 V_2 はドライヤーから送られる乾燥空気の入気口、 V_3 は排気口である。測定に用いた計器は下記の通りである。

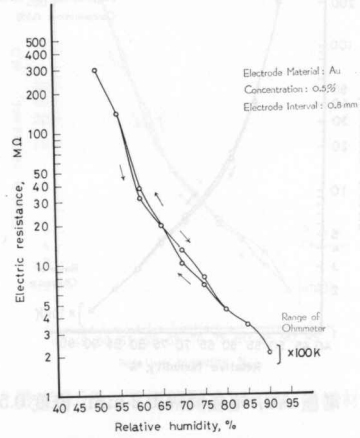
湿度計：AY-1型，株式会社エース研究所製。

抵抗計：EM-800，株式会社三和計器製作所製。

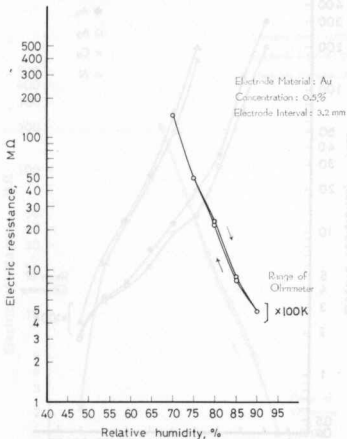
図3は図1に示す試料の電極間隔をパラメーターにとり電極材料がAu，濃度0.5%の溶液に対応するNaCuCph膜の電気抵抗と湿度の関係を示したものである。図3より電気抵抗は



(a) 電極 Au，濃度 0.5%，電極間隔 0.1 mm



(b) 電極 Au，濃度 0.5%，電極間隔 0.8 mm



(c) 電極 Au，濃度 0.5%，電極間隔 3.2 mm

図4 銅クロロフィリンナトリウム膜の電気抵抗と湿度の関係についての履歴特性

Fig. 4. The hysteresis curves of electric resistance—humidity characteristics. (Electrode material: Au, NaCuCph concentration: 0.5%).

Electrode interval: (a) 0.1 mm, (b) 0.8 mm, (c) 3.2 mm.

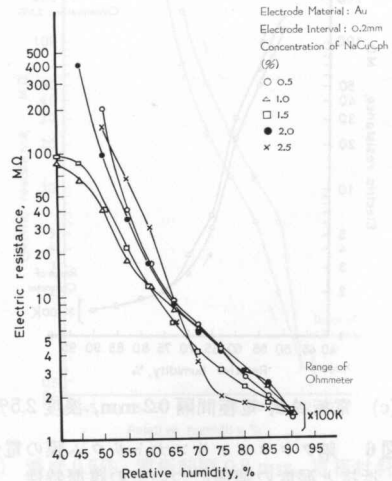
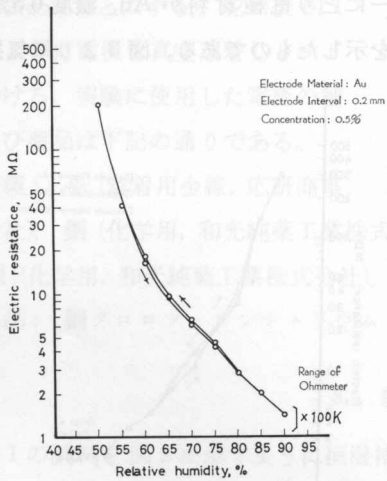


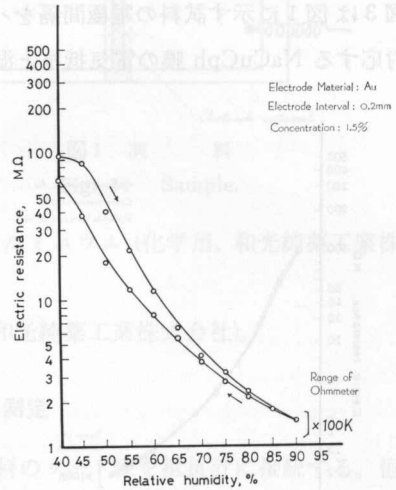
図5 銅クロロフィリンナトリウム膜の電気抵抗と湿度の関係，電極がAu，電極間隔0.2 mmの場合

Fig. 5. Electric resistance of NaCuCph films as a function of humidity at various concentrations of NaCuCph.

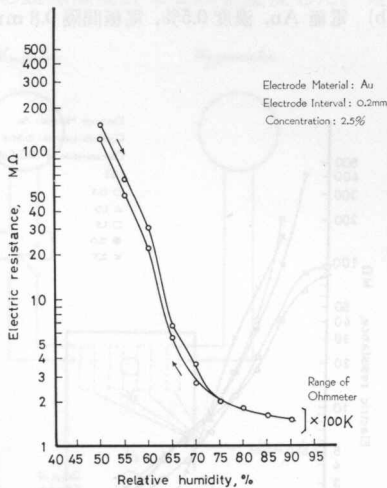
強い湿度依存性を示すとともに電極間隔のえいぎょうをうけることを示す。図4は図3の特性についての履歴現象を調べたものである。図4より履歴特性は電極間隔に関係なく湿度の上昇・下降に対する電気抵抗の測定値が殆ど一致しループを生じない。図5は試料の NaCuCph 膜の膜厚に対応する溶液濃度をパラメーターにとり、電極材料が Au、電極間隔が 0.2 mm の試



(a) 電極 Au, 電極間隔 0.2 mm, 濃度 0.5%



(b) 電極 Au, 電極間隔 0.2 mm, 濃度 1.5%



(c) 電極 Au, 電極間隔 0.2 mm, 濃度 2.5%

図6 銅クロロフィリンナトリウム膜の電気抵抗と湿度の関係についての履歴特性

Fig. 6. The hysteresis curves of electric resistance—humidity characteristics. (Electrode material and interval: Au and 0.2 mm)
Concentration of NaCuCph: (a) 0.5%, (b) 1.5%, (c) 2.5%.

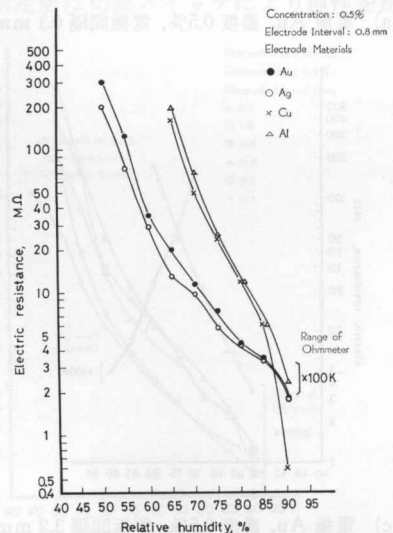
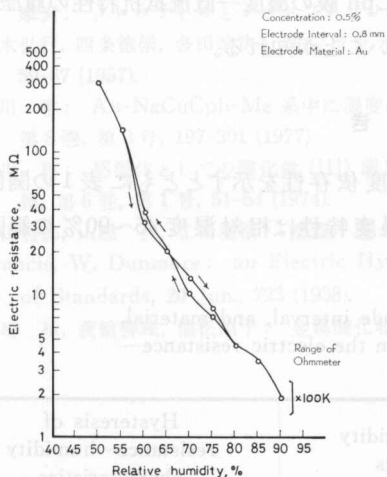


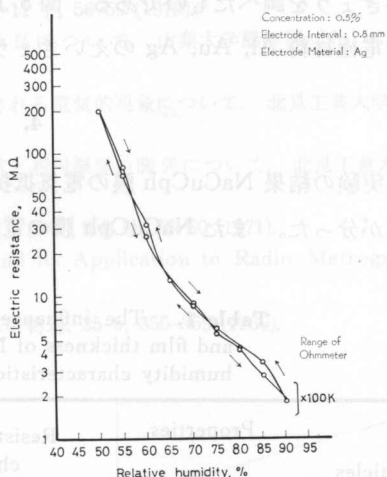
図7 銅クロロフィリンナトリウム膜の電気抵抗と湿度の関係、濃度 0.5%、電極間隔 0.8 mm の場合

Fig. 7. Electric resistance of NaCuCph films as a function of humidity with various electrode materials. (NaCuCph concentration: 0.5%, electrode interval: 0.8 mm.)

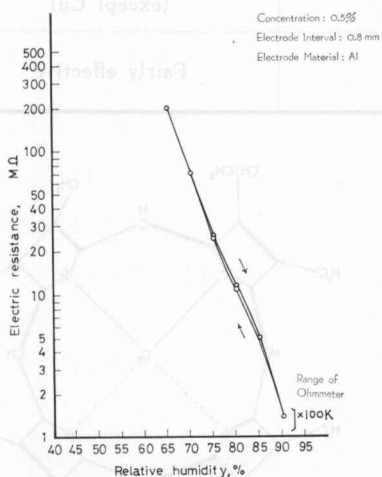
料についての電気抵抗と湿度の関係を示したものである。図5より試料の湿度に対する電気抵抗の変化は膜厚のえいぎょうが殆どないものと考えられる。図6は図5の特性の履歴を示したものである。図6より NaCuCph の溶液濃度が0.5%に対応する膜厚の試料については湿度の上昇下降に対する電気抵抗の測定値は一致するが、他の濃度に対応する膜厚の試料については



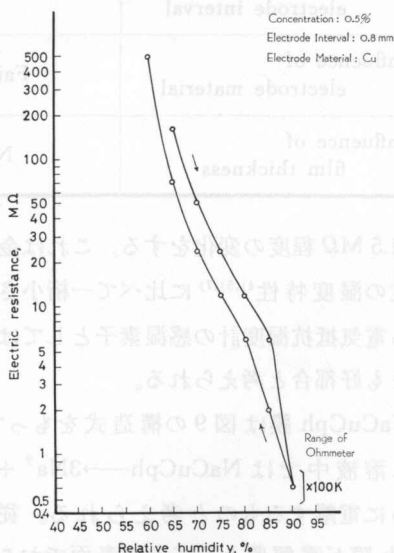
(a) 濃度0.5%, 電極間隔0.8 mm, 電極材料 Au



(b) 濃度0.5%, 電極間隔0.8 mm, 電極材料 Ag



(c) 濃度0.5%, 電極間隔0.8 mm, 電極材料 Al



(d) 濃度0.5%, 電極間隔0.8 mm, 電極材料 Cu

図8 銅クロロフィリンナトリウム膜の電気抵抗と湿度の関係についての履歴特性

Fig. 8. The hysteresis curves of resistance—humidity characteristics. (NaCuCph concentration: 0.5%, Electrode interval: 0.8 mm.) Electrode material: (a) Au, (b) Ag, (c) Al, (d) Cu.

一致しないことが知れる。図7は電極材料が試料の電気抵抗と湿度の関係におよぼすえいぎょうを調べたものである。図7より NaCuCph 膜の湿度特性は電極材料のえいぎょうをうけ、同一電極間隔、同一湿度に対する直流電気抵抗の大きさは Al, Cu, Au, Ag の順となり電気化学列に従う傾向を示すことが認められる。図8は図7の特性についての履歴におよぼす電極材料のえいぎょうを調べたものである。図8より NaCuCph 膜の湿度—直流抵抗特性の履歴は Cu を除き電極材料 Al, Au, Ag のえいぎょうをうけないことが知れる。

4. あとがき

本実験の結果 NaCuCph 膜の電気抵抗は強い湿度依存性を示すととも表1の関係のあることが分った。また NaCuCph 膜の電気抵抗の湿度特性は相対湿度 45~90% の範囲で、

表 1

Table 1. The influence of electrode interval, and material, and film thickness of NaCuCph on the electric resistance—humidity characteristics

Articles	Resistance—humidity characteristics	Hysteresis of resistance—humidity characteristics
Influence of electrode interval	Effective	No effective
Influence of electrode material	Fairly effective	No effective (except Cu)
Influence of film thickness	No effective	Fairly effective

300~1.5 M Ω 程度の変化をする。これは金属酸化物の抵抗の湿度特性^{4),5),7)}に比べて一桁小さい値であるから電気抵抗湿度計の感湿素子としては金属酸化物よりも好都合と考えられる。

NaCuCph 膜は図9の構造式をもっているの¹⁾で¹⁾水溶液中では $\text{NaCuCph} \rightarrow 3\text{Na}^+ + \text{CuCph}^-$ のように電離するものと考えられる。従って NaCuCph 膜が電解質としてその表面でおこる水蒸気の吸着量の変化にともないイオン伝導率の変化が生じ、その結果電気抵抗が強い湿度依存性を示すものと考えられる。このような電解質を用いる型の感湿素子には塩化リチウム (Dunmore 型湿度計)⁶⁾、塩化カルシウム⁷⁾などの薄膜が用いられているが、一

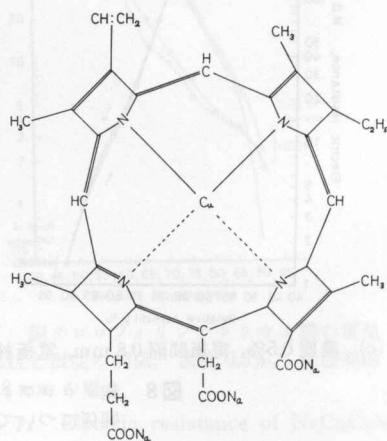


図9 銅クロロフィリンナトリウムの構造式
Fig. 9. Structural formula of sodium copper—chlorophyllin.

般に電解質を用いる型の感湿素子は応答が緩慢で感度が低く履歴特性が悪いなどの欠点をもっている⁵⁾。しかし NaCuCph 膜は応答が速く履歴特性もよいので実用上好適と考えられる。

文 献

- 1) 林 摩天: クロロフィルとクロロフィリン. 食品工業, 11 下, 56-59 (1979).
- 2) 村木弘行, 四条徳崇, 多田靖次: 粕ブランデーの香味改良について. 山梨大学醸酵研, No. 4, Nov. 59-67 (1957).
- 3) 北川 啓: Au-NaCuCph-Me 系中に湿度により誘起される電気的現象について. 北見工業大学研報, 第 8 巻, 第 2 号, 197-201 (1977).
- 4) 北川 啓: 感湿体としての酸化鉄 (III) 薄膜の電気抵抗と相対湿度の関係について. 北見工業大学研報, 第 6 巻, 第 1 号, 51-54 (1974).
- 5) 清山哲郎, 山添 昇, 二田穂積: 感湿・感ガス素子. 電子科学, 5 月号, 53-60 (1971).
- 6) Francis, W. Dunmore: an Electric Hygrometer and its Application to Radio Metrography of Standards, 20-Jun., 723 (1938).
- 7) 河崎 禎, 蓑輪善蔵, 稲松照子: 金属酸化物感湿体. 応用物理, 35-5, 355-359 (1966).

1. ま え が き

従来実用あるいは研究された電気抵抗湿度計の感湿抵抗素子の材料は一般に電気抵抗が高 $M\Omega$ の単位である^{1) 2) 3)}。従ってこの素子に接続される計器の価格が高価なものになる。この研究は従来の電気抵抗湿度計の感湿抵抗素子よりも電気抵抗の低い感湿抵抗素子の開発を目的として行なわれたものである。

試料として用いた単結晶 NaCl が相対湿度 45-90% の変化範囲において電気抵抗の变化は試料の厚さ 3.1mm, 電極材料が Ni, ステンレススチール, C において約 $2M\Omega$ -50 $K\Omega$ 程度の变化範囲にあることが知られたのでその結果を以下にのべる。

2. 試料の作成

感湿抵抗体としてその電気抵抗を $M\Omega$ 程度の範囲で変化させる為には電解質^{4) 5) 6)}を

* 電気化学会北海道支部大会講演(昭和 51 年, 10 月, 札幌)

** 北見工業大学電子工学科