

通草紙に含まれたリン酸の電気的特性と 湿度との関係*

北川 啓**

(昭和58年4月28日受理)

Effects of Relative Humidity on the Electrical Characteristics of Phosphoric Acid-*Tetrapanax Papyrifer* Paper Hygrometer

by Hiraku KITAGAWA

The author reported previously on the effects of humidity on the electrical resistance of sodium copper-chlorophyllin -*Tetrapanax papyrifer* paper (TUSO shi) hygrometer. This system was not suitable for measuring relative humidity lower than 40%.

It was considered that P_2O_5 , which is deliquescent, would be more available to prepare the elements for the measurement of lower relative humidity.

Therefore, several pieces of TUSO shi were immersed into the P_2O_5 aqueous solution, which had several different concentrations, and then dried at room temperature in air. These papers were fixed between Ni-mesh electrodes with plastic spring nippers, and thus elements of phosphoric acid-TUSO shi hygrometer were prepared to study the relationships between relative humidity and A. C. current when A. C. voltage was supplied across Ni-mesh electrodes. (H-I curve) At 2 hours after voltage application, A. C. currents were almost saturated at the given relative humidity and temperature.

After 20 days aging, H-I curves of these elements were more reproducible, and by phosphoric acid-TUSO shi hygrometers made of aqueous solution with 4-16% of P_2O_5 , the measurement of relative humidity ranging from 17% to 90% was done more exactly.

It is expected that using this new system the measurement of relative humidity ranging from 0% to 100% would be possible.

1. ま え が き

電気湿度計の感湿方式には電気抵抗方式^{1),3)~12),16)~20)}, 起電方式²⁾, 熱起電力方式¹³⁾, 電気容量方式^{14),15),21)} などがあるが従来実用或は研究された方式は主に電気抵抗方式である。この方式に用いられている薄膜感湿素子の湿度特性は一般に再現性が悪くかつ経時変化の大きい事

* 電気四学会北海道支部大会講演 (昭和55年9月)

** 北見工業大学電子工学科

が知られている⁹⁾。筆者が先に報告した、「通草紙に含まれた銅クロロフィリンナトリウムの直流電気抵抗と湿度の関係」⁶⁾の結果では、上述の欠点を改善する事は出来たが、この感湿能動素子は、素子に吸着される水蒸気の量に対する電気抵抗の変化を応用したものであり、一般に低湿度における水蒸気の吸着が悪い。従って湿度変化に対する電気抵抗の変化が小さくかつ MΩ 単位の高抵抗となるため、湿度特性が飽和し、又湿度変化に対する電気抵抗変化の応答の遅れが大きくなるなどの傾向を持ち低湿度の測定には不適當である。

本研究は潮解性の強い薬品は低湿度においても水蒸気の吸着が活性である事に着目し、五酸化リンの水溶液（一般にリン酸になる²³⁾に浸漬させた通草紙を用い、低湿度における上述の欠点改善を試み、好結果が得られたので報告する。

2. 試料の作成

五酸化リン (P₂O₅) を蒸留水に溶かし、重量百分率 1%、2%、4%、8%、16% の水溶液を調製する。調製されたこれらの水溶液に通草紙 (*Tetrapanax Papyrifer* paper)²²⁾ の切片 (4 mm × 5 mm) をそれぞれ 60 分間浸漬した後取出し、室温乾燥したものを Fig. 1 に示すニッケル製の金網のついた器具ではさみ被測定素子とした。

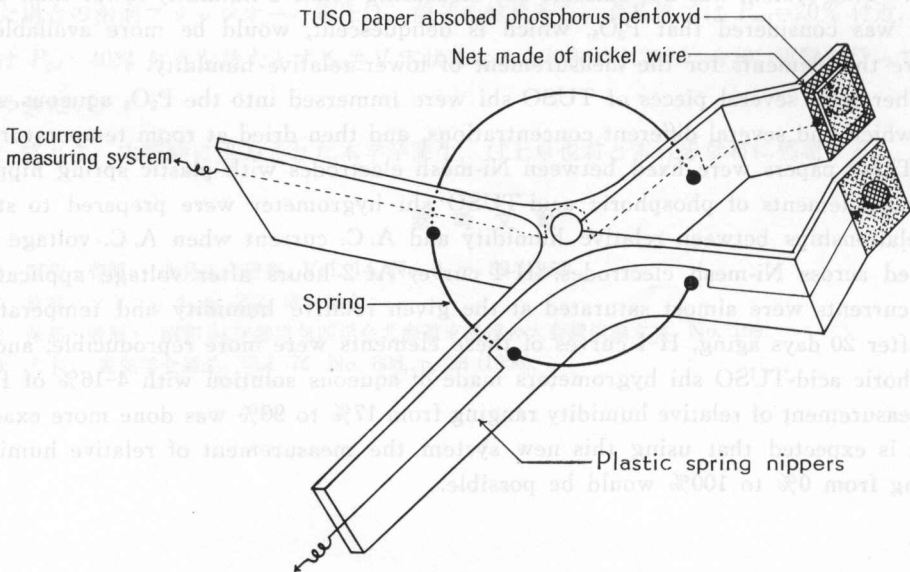


Fig. 1. The Measuring element (*Tetrapanax Papyrifer* paper hygrometer).

3. 装置および測定

被測定素子を恒湿槽に入れ Fig. 2 の測定系において測定した。Fig. 2 において H は恒湿槽内の湿度監視用湿度計、V は交流電圧計、mA は交流電流計、S はスライダックであり、素子に印加される交流電圧は 3 V、50 Hz である。測定に用いた機器はそれぞれ、AC VOLT-

METER: MODEL 164D KIKUSUI ELECTRIC CORP., VACUUMTUBE VOLTMETER: TYPE VM-11 YOKOGAWA ELECTRIC WORKS. LTD, PRECISION HYGROMETER: SATO KEIRIYOKI, 等である。

4. 実験結果

Fig. 3 は、五酸化リンの水溶液の濃度に対応して作成された試料を五酸化リンの濃度をパラメーターとし、相対湿度に対して、電圧が印加された素子に流れる電流との関係を示したものである (H-I 特性、温度が一定の時には等温線とも呼ばれる⁷⁾。

Fig. 3 より H-I 特性は低湿度 17% から高湿度 90% に至る範囲にわたり五酸化リンの濃度が 4% 以上の試料では飽和しない事が知られる。又湿度 17% における素子の電気抵抗値はそれぞれ水溶液中の五酸化リンの濃度 1%, 2%, 4%,

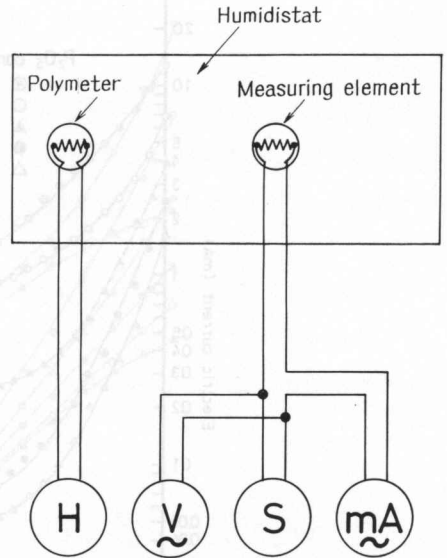


Fig. 2. The current and humidity measuring system.

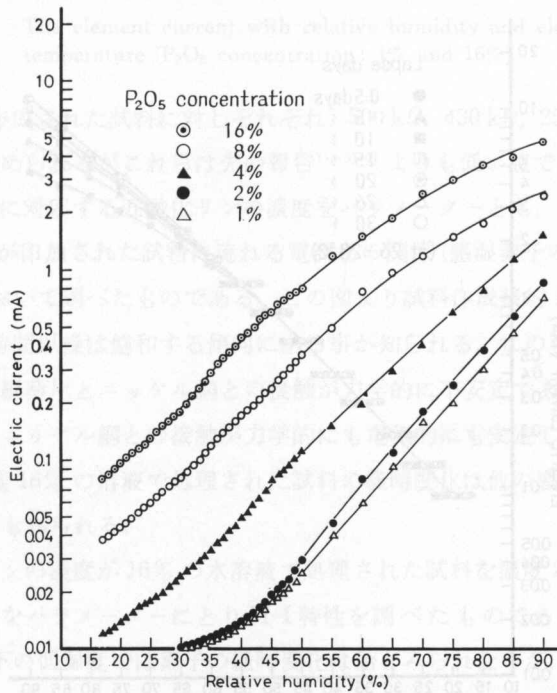


Fig. 3. The variation of *Tetrapanax Papyrifera* paper current with relative humidity and concentration (measure temperature: 26°C and applied voltage: 3 V).

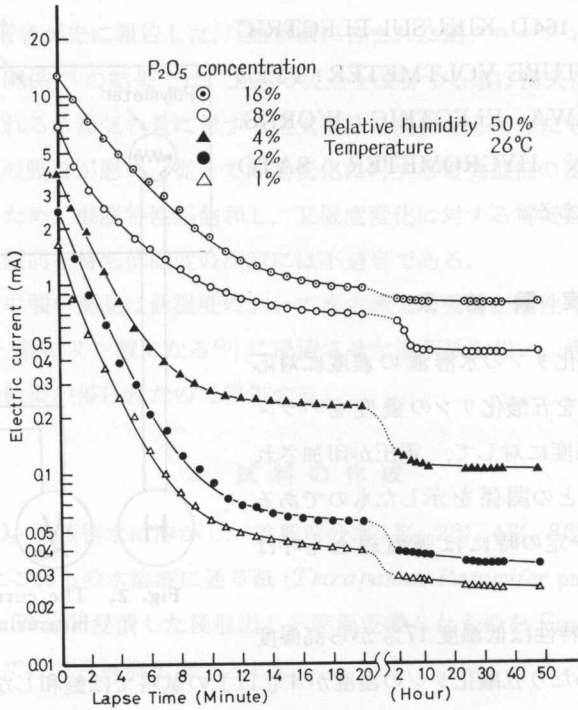


Fig. 4. The variation of element current with lapse time of measuring elements having several different P_2O_5 concentration.

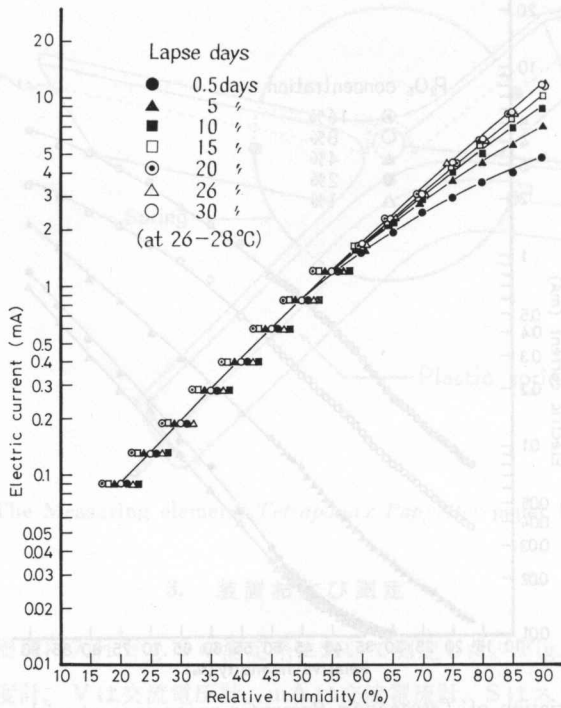


Fig. 5. The variation of element current with relative humidity at several different lapse days after preparation of measuring element having 16% P_2O_5 concentration.

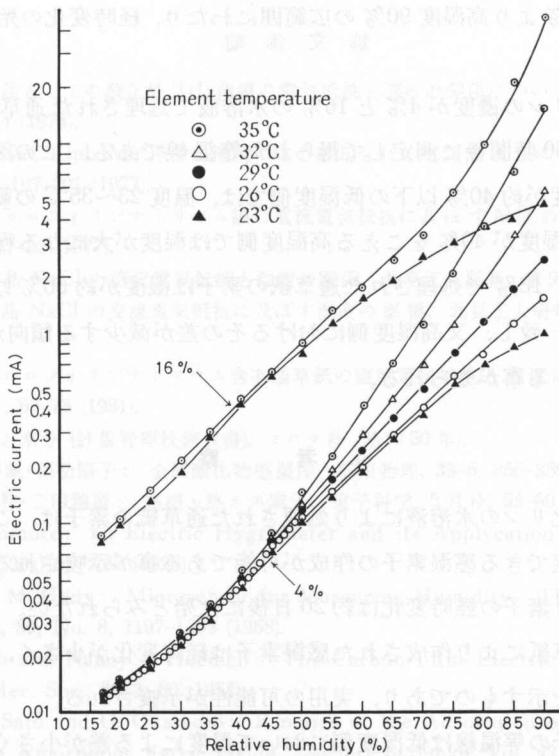


Fig. 6. The element current with relative humidity and element temperature (P_2O_5 concentration: 4% and 16%).

8%, 16% に対応して作成された試料に対しそれぞれ, 500 k Ω , 430 k Ω , 250 k Ω , 70 k Ω , 38 k Ω である事が計算から求められるがこれらは先の報告^{1)~3), 6)} よりも低い値である。

Fig. 4 は作成試料に対応する五酸化リンの濃度をパラメーターとし, 作成された試料の経過時間に対して, 電圧が印加された試料に流れる電流との関係 (感湿素子の経時変化) を相対湿度 50%, 温度 26°C において調べたものである。この図より試料作成後約 10 分程度までは電流の変化が大きいが, 2 時間以後は飽和する傾向にある事が知られる。この事は最初の 10 分間は器具にはさまれた通草紙薄片とニッケル網との接触が力学的に不安定である事が主な原因であり, その後は通草紙とニッケル網との接触が力学的にも電氣的にも安定した状態になるものと考えられる。又, 濃度 16% の溶液で処理された試料の経時変化は他の濃度で処理された試料に比べて小さい事なども知られる。

Fig. 5 は五酸化リンの濃度が 16% の水溶液で処理された試料を温度 26~28°C において, 試料作成後の経過日数をパラメーターにとり H-I 特性を調べたものである。この図より知られる事は湿度 50% 以下の低湿度では素子の経時変化は殆どみられないが, 湿度が 50% より高湿度においては, 経過日数による経時変化の差が, 高湿度になる程大きくなる事である。又, 素子の作成後 20 日間を経過すると湿度 50% をこえる高湿度においても経時変化が殆どみられ

なくなり、低湿度 17% より高湿度 90% の広範囲にわたり、経時変化の殆どない H-I 特性になる事が知られる。

Fig. 6 は五酸化リンの濃度が 4% と 16% の水溶液で処理された通草紙により作成された素子について作成後 50 時間後に測定して得られた等温線である。この図より 4% で処理された通草紙の素子は湿度が約 40% 以下の低湿度側では、温度 23~35°C の範囲にある等温線が略一致しており、又、湿度が 40% をこえる高湿度側では湿度が大になる程、等温線の差が大きくなる事が知られる。16% で処理された通草紙の素子は湿度が約 50% 以下の低湿度側で温度 23~35°C の範囲で略一致し、又高湿度側におけるその差が減少する傾向がみられ、4% の素子よりも稍改善されている事が知られる。

5. 考 察

Fig. 3 より五酸化リンの水溶液により処理された通草紙の素子は、この水溶液の濃度により湿度 0% 近辺迄測定できる感湿素子の作成が可能である事が示唆される。

Fig. 4 及び 5 より素子の経時変化は約 20 日後には殆どみられない。この事は先の報告⁶⁾と同様、薬品含有通草紙により作成された感湿素子は経時変化が小さく、経過日数の経つのに従いが安定になる事を示すものであり、実用の可能性が示唆される。

Fig. 6 より、素子の等温線は低湿度側において温度による差が小さくなり、低湿度になる程その差が小さくなって一致する傾向にある事が知られる。又、五酸化リンの濃度の大きい水溶液で処理されたもの程、温度による差が小さくなる事などが知られた。

以上、本研究により低湿度側では等温線の温度校正表が不要であり、低湿度測定用湿度計素子として実用化される事が示唆される。又、温度校正表を用いれば一ヶの素子により広範囲にわたる湿度の測定ができる事、一定期間内における素子の校正度数が少くてもよい、低湿度になる程精度がよくなる、などが示唆されるので本研究の目的である低湿度の測定に適する電気抵抗感湿素子として改善ができたものと考えられる。猶、H-I 特性における湿度変化に対する応答は個々の素子及び測定条件により多少差はあるが、低湿度 27% 近辺で湿度差 10% の場合、低湿状態の空気中であつたものを急に高湿状態の空気中に入れた場合約 4 秒、高湿状態の空気中であつたものを低湿状態の空気中に入れた場合は約 8 秒であり、電気抵抗湿度計の感湿素子としては応答が速い方であり問題はない¹⁹⁾。

終りにこの研究に当り御討論いただいた本学電子工学科、梅沢利二教授並びに通草紙を御提供下さった東洋大学、芝亀吉教授に深く謝意を表する。

参 考 文 献

- 1) 北川 啓: 感湿体としての酸化鉄(III)薄膜の電気抵抗と湿度の関係について, 北見工大研報, 第6巻, 第1号, 51-54 (1974).
- 2) 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, 北見工大研報, 第8巻, 第2号, 197-201 (1977).
- 3) 北川 啓: 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, 北見工大研報, 第9巻, 第1号, 77-83 (1977).
- 4) 北川 啓: 単結晶 NaCl の直流電気抵抗と湿度の関係, 北見工大研報, 第9巻, 第1号, 85-89 (1977).
- 5) 北川 啓: 単結晶 NaCl の交流電気抵抗に及ぼす湿度の影響, 北見工大研報, 第10巻, 第1号, 131-136 (1978).
- 6) 北川 啓: 銅クロロフィリンナトリウム含有通草紙の直流電気抵抗と湿度の関係, 北見工大研報, 第12巻, 第1号, 67-73 (1981).
- 7) 芝 亀吉: 湿度と水分(計量管理技術双書), コロナ社(昭和50年).
- 8) 河崎 禎・葦輪善蔵・稲松照子: 金属酸化物感湿体, 応用物理, 35-5, 355-359 (1966).
- 9) 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).
- 10) Francis W. Dunmore: an Electric Hygrometer and its Application to Radio Metrography of Standard 20-Jun., 732 (1938).
- 11) J. R. Lai and G. M. Hydy: Microsensor for Measuring Humidity. The Review of Scientific Instruments, 39, No. 8, 1197-1203 (1968).
- 12) Walter J. Smith and Nancy J. Hoeflich: The Carbon Film Electric Hygrometer Element. Bull. Am. Mer. Soc., 35-2, 60 (1954).
- 13) R. Furuich, N. Sato and G. Okamoto: Kinetics of the Adsorption of Water and Electrical Condition in Amorphous Ferric Oxide. Society of Japan, Vol. 42 No. 9, 2475-2479 (1969).
- 14) 古市隆三郎・佐藤教男・岡本 剛: 酸化鉄の導電性に対する水蒸気吸着の影響, 北大工学部研究報告, 第56号, 95 (1970).
- 15) 加納享一・川崎弘司: アントラセン単結晶の水蒸気吸着による電気的性質, 第9回応物連合講演会予稿集, 167 (1962).
- 16) 橘高重義・岸 清・駒沢勝太郎: 電気湿度計, 第25回応物学会予稿集, 355 (1964).
- 17) 小川倉一・四谷 任・長谷川泰一: 酸化すず微粒子膜感湿素子, 大阪府立工業技術研究所報告, No. 66, 6-8 (1975).
- 18) R. Serizawa: Measuring Diffusion of Water Through Insulating Materials. Bulletin of the Tokyo Institute of Technology, Series-B, No. 1, 43-52 (1953).
- 19) 寺田二郎・新田恒治・築地信治・牧元良一: 多機能センサー「セラミック温度・湿度センサ」“ヒュミセラム*1-II”, ナショナルテクニカル報告, 26, No. 3, 433-441 (1980).
- 20) 福島二三夫・寺田二郎・新田恒治: 多機能センサ「セラミック湿度・ガスセンサ」“ヒュミセラム*1-III”, ナショナルテクニカル報告, 26, No. 3, 450-456 (1980).
- 21) 西野 敦・吉田昭彦・鶴ノ口武彦・安福利行・長谷川省郎・藤戸克行: 静電容量変化型湿度センサ“パナヒューム*1”, ナショナルテクニカル報告, 26, No. 3, 442-449 (1980).
- 22) 村越三千男・牧野富太郎: 原色植物図鑑2 (2364), 誠文堂新光社(昭和40年).
- 23) 例えば, 安藤淳平・佐治 孝: 無機工業化学, 東京化学同人, 127 (1973).

* Department of Industrial Chemistry, Kitami Institute of Technology, 990 Kitami, Hokkaido, Jpn.

** Niha 76an Co.