

電気容量変化型湿度センサの動作原理

電気容量変化型湿度センサ

感湿材料により電気容量変化型湿度センサは高分子系と金属酸化物系に分けられ、その分類を表 A に、そして基本構造を図 A に示します。

表 A 電気容量変化型湿度センサの感湿材料

高分子系	セルロース化合物
	ポリビニル化合物
	芳香族系ポリマ
金属酸化物	Al ₂ O ₃
	SiO ₂

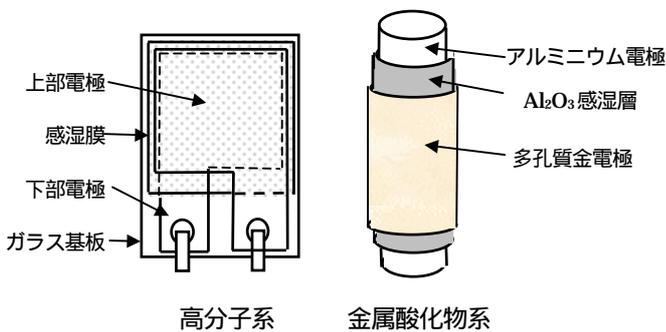


図 A 電気容量変化型湿度センサの基本構造

水分子の物理吸着

吸着現象とは、湿度センサの場合、湿度センサの感湿膜(固体)と空気(気体)の界面の水分子量が周囲より多くなる(正吸着)ことを言います。

2つの物理化学的状態の間で吸・脱着させた場合、吸着量と脱着量が等しい場合を可逆吸着、等しくない場合を不可逆吸着と言います。可逆吸着では吸着剤(水分子など)と吸着質(感湿膜)との相互作用が弱く物理吸着と言います。また、不可逆吸着では吸着剤と吸着質との相互作用が強く、化学変化を伴っている場合が多いので化学吸着と言います。

使用環境条件などにより、湿度センサに化学吸着現象が生じている場合、経年変化、特性劣化の原因になるので、使用条件とセンサの選択について注意が必要です。

金属酸化物 Al₂O₃ の界面における吸着水の形態を図 B に示します。すなわち、界面に水分子が化学吸着し水産基が生じており、その上に物理吸着層が形成されています。よって、金属酸化物 Al₂O₃ 湿度センサの場合、化学吸着を避けることができないので、化学吸着により水分子の吸・脱着現象が起き難い特性が安定しているセンサを選定することが重要です。

表 B 各感湿材の BET 式の各定数の値

感湿材	n	(E ₁ -E _L) (kJ/mol)	c
Al ₂ O ₃	7	7.1	16
セルローストリエステル	4.1	1.9	2.1
ポリビニルアルコール		8.2	26
ポリフェノールジン	4.1	1.6	1.9

BET 式

例えば、金属酸化物 Al₂O₃ 湿度センサの場合、その感湿面は写真 A のように多くの細孔が形成されています。これらの細孔に水分子が吸着することにより電極間の誘電率が大きくなり静電容量が変化します。この構造モデルを図 C に示します。

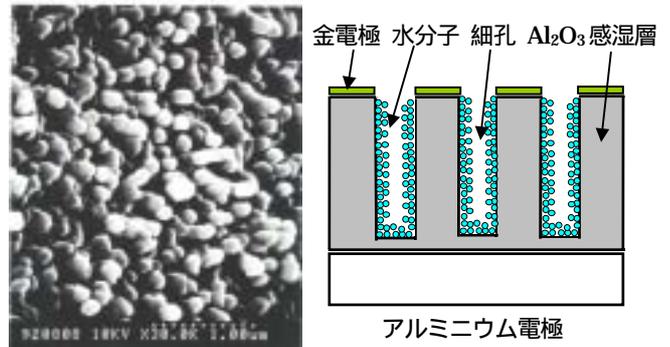


写真 A 金属酸化物 Al₂O₃ 湿度センサの表面

図 C 金属酸化物 Al₂O₃ 湿度センサの構造モデル

吸着表面に細孔が形成されている場合、吸着される水分子の層は有限であり、この場合、相対湿度 H と水分子吸着量 v との関係は次の BET(Brunauer, Emmett, Teller)の式で示すことができます。

$$v = v_m \frac{cx}{(1-x) [1 + (c-1)x - cx^{n+1}]}$$

$$\theta = \left(\frac{v}{v_m} \right) = \frac{cx}{(1-x) [1 + (c-1)x - cx^{n+1}]} \dots\dots(A)$$

ここで、v_m は単分子吸着量、n は最大吸着層数、θ は平均吸着層数。また、

$$x = H/100, \quad c = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{kT}\right) \dots\dots(B)$$

E₁ は 1 層目の吸着熱、E_L は凝縮熱、k はボルツマン定数、T は温度です。

各感湿材料における定数 n, c, (E₁-E_L) の例を表 B に示します。ただし、同じ感湿材を用いても製造条件が異なると最大吸着層数 n は大きく異なります。

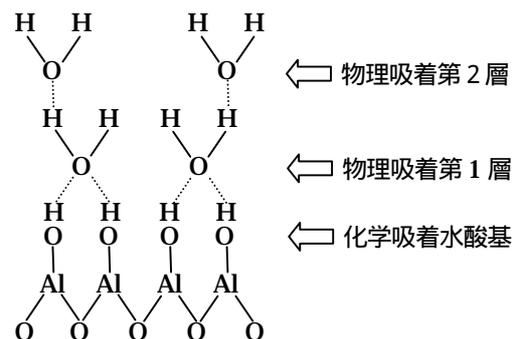


図 B 金属酸化物 Al₂O₃ の界面における吸着水の形態

異なる定数 c の値により、BET 式(A)より導かれる相対湿度 H と平均吸着層数 の関係を図 D に示します。

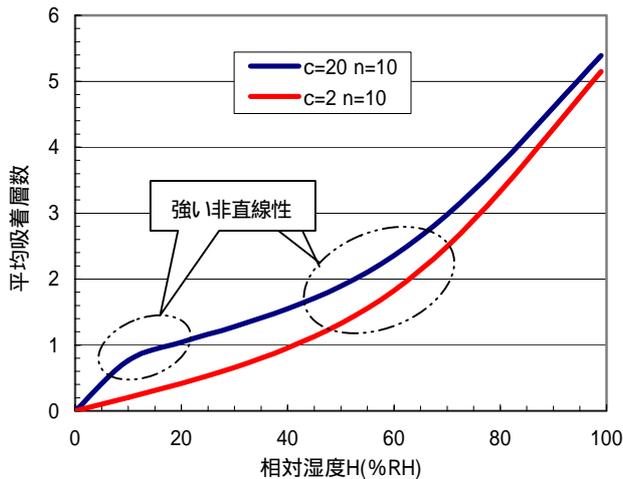


図 D 異なる定数 c の値に対する相対湿度 H - 平均吸着層数 特性の違い

$c=20, n=10$ の場合、低湿領域と中湿から高湿の境目に変曲点を持つ非直線性が強い特性になっているのに対して、定数 c の値が小さい場合、低湿領域の直線性が改善されていることがわかります。すなわち、感湿材料の選択によって定数 c を小さくすることにより、低湿領域の直線性が良い特性を得ることができます。

次に、異なる定数 n の値により、BET 式(A)より導かれる相対湿度 H と平均吸着層数 の関係を図 E に示します。

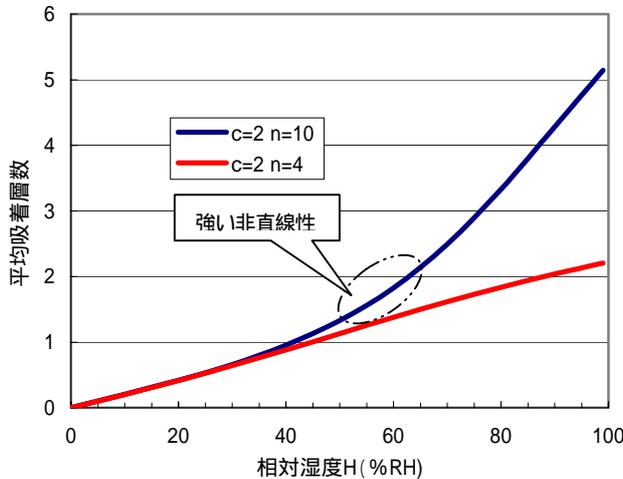


図 E 異なる定数 n の値に対する相対湿度 H - 平均吸着層数 特性の違い

$n=10$ の場合、中湿から高湿領域に非直線性が強くなっているのに対して、定数 n の値が小さい場合、この領域での直線性が改善されていることがわかります。すなわち、感湿材料の選択と細孔の大きさをコントロールすることにより最大吸着層数を小さくすることができ、中湿から高湿領域の直線性が良い特性を得ることができます。

式(B)から定数 c は温度により変化します。温度を 20 から ± 20 変化させた場合の特性を図 F と図 G に示します。図 F は金属酸化物 Al_2O_3 のように定数 c が大きな場合を、図 G はポリアニリンのように小さな場合です。

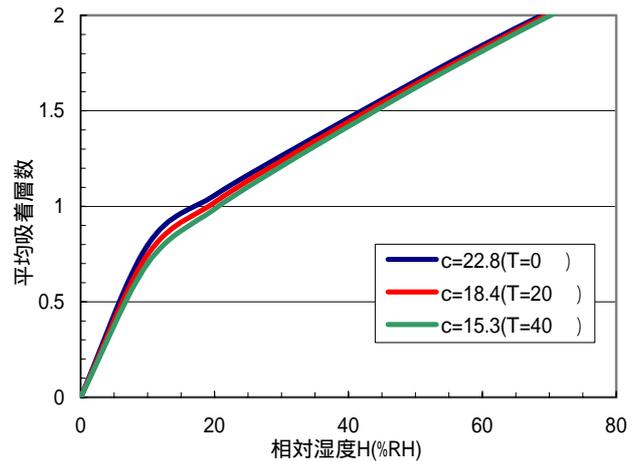


図 F 大きな定数 c の相対湿度 H - 平均吸着層数 特性の温度依存性

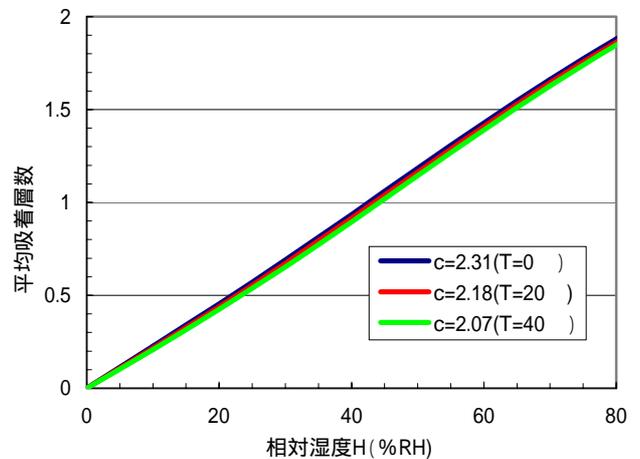


図 G 小さな定数 c の相対湿度 H - 平均吸着層数 特性の温度依存性

すなわち、金属酸化物 Al_2O_3 のように大きな定数 c 場合、低湿から中湿領域においては比較的大きな負の温度係数を持つ特性になる可能性があります。ポリアニリンのように小さな定数 c の場合、小さな負の温度係数を持つ特性になります。

相対湿度 H - 電気容量 C 特性、温度依存性

表 B に示すポリアニリンやセルロースイソシアネートなどの高分子系湿度センサでは、平均吸着層数 と電気容量 C の間は次の 1 次式で示すことができます。

$$C = a\theta + b \dots\dots(c)$$

ここで、 a, b はセンサ固有の定数です。

通常、液体状態の水の比誘電率 ϵ_r は

$$\epsilon_r = 87.74 - 0.4T + 9.4T^2 - 1.41 \times 10^{-6} T^3 \dots(D)$$

となるため、温度 T と共に減少します。しかしながら、湿度センサ表面では水分子間に作用する力が液体状態とは異なるため、温度依存性も異なります。つまり、ポリアニリンやセルロースイソシアネートなどの高分子系湿度センサ感湿表面では水分子の回転運動が拘束されているため、温度依存性がほとんどなく、比誘電率 ϵ_r も 30 ~ 40 と比較的小さい値になります。

図 H に示す芳香族系ポリマーを感湿材料とする高分子系湿度センサ TI-A(トウ°ラズエンジ°ニアリク°)と HS1100LF(Humirel)の特性は直線性に優れていて、かつ、温度依存性が極めて小さいため、高精度湿度測定に適していると言えます。

しかしながら、最大吸着層数 n が大きな湿度センサを用いると、平均吸着層数 \bar{n} が大きくなる湿度領域(中湿~高湿)では比誘電率 ϵ_r が著しく大きくなるため、平均吸着層数と電気容量 C の関係を式(C)の 1 次式で示すことができなく、**最大吸着層数 n が大きな湿度センサの相対湿度 H - 電気容量 C 特性の非直線性が強くなります。**

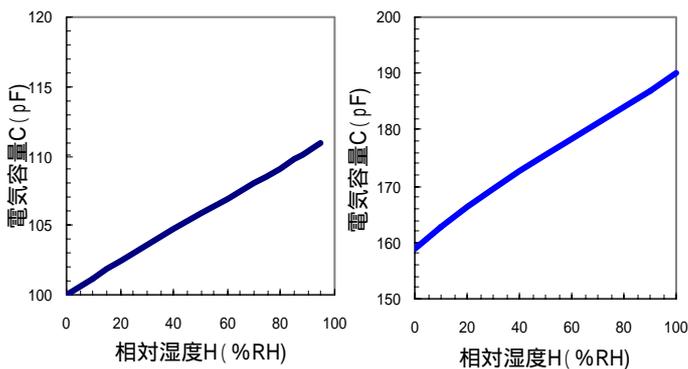
図 I に Al_2O_3 を感湿材料とする金属酸化物系湿度センサの相対湿度 H - 電気容量 C 特性(定数 n は 7 程度)を示します。すなわち、その非直線性は非常に強く、温度依存性も非常に大きいことが分かります。この場合では感湿表面に疎水基が存在しないため、吸着水分子は液体状となり電離しているため、誘電率が温度と共に著しく増大していることによると考えられます。

まとめ

相対湿度 H - 電気容量 C 特性の直線性が良い湿度センサほど温度依存性が小さく特性も安定しているため、高精度湿度測定に適していると言えます。

< 参考文献 >

鈴木一博; 電気容量型湿度センサ用材料と乾湿構造、電気学会論文誌 A
 鈴木一博; フェノール樹脂を用いた電気容量型湿度センサ、電気学会論文誌 A
 近藤精一他; 吸着の科学、丸善株式会社
 Arthur W. Adamson; Physical Chemistry of Surfaces, Wiley Interscience
 高橋清他; センサエレクトロニクス、昭晃堂
 清山哲郎他; 化学センサー、講談社
 山香英三; ハイテクノロジー・センサ、共立出版
 日本機械学会編; 湿度・水分計測と環境モニター、技報堂出版



TI-A(トウ°ラズエンジ°ニアリク°) HS1100LF(Humirel)

図 H 芳香族系ポリマー湿度センサの特性の例

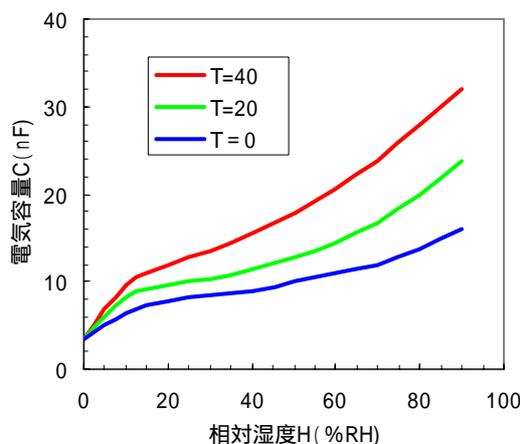


図 I Al_2O_3 湿度センサの特性の例