

高分子薄膜電気容量型湿度センサ素子 TI-A、TD-A、TD-AS の基本構造を図-1 に示します。

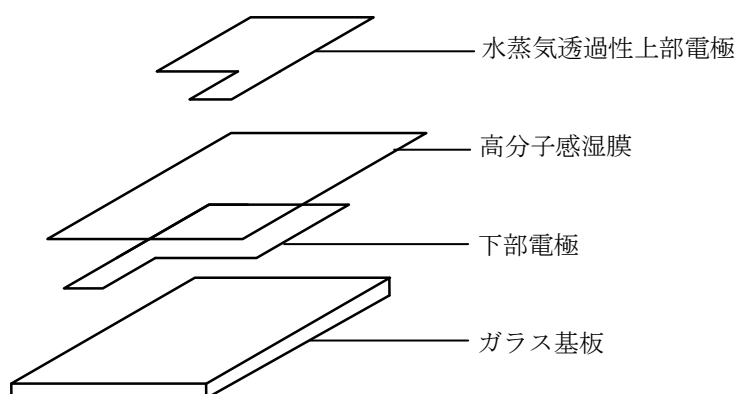


図-1 高分子薄膜電気容量型湿度センサ素子 TI-A、TD-A、TD-AS の基本構造

水蒸気は上部電極を透過して高分子感湿膜に拡散し高分子に含まれる親水基に水素結合で吸着します。水分子の誘電率は比較的大きく、その吸着量は環境の湿度に依存するため、上部電極と下部電極間の電気容量を計測し、予め求められた相対湿度－電気容量特性と比較することで相対湿度を求めることが出来ます。TI-A、TD-A、TD-AS の感湿膜として使用されている高分子は、湿度センサに適した親水基と疎水基の適切な配置、高い耐熱性、高湿度域での低膨潤性等の特徴を有しており、空気中のみならず水素やメタン中等においてもその流速によらず広い温湿度範囲で長期間安定な相対湿度計測を可能にしています。しかし、高分子の構造や水分子の吸着量などが影響を受ける環境では、相対湿度－電気容量特性が変化し湿度計測の精度も影響を受けます。

以下では、相対湿度－電気容量特性変化の実測例、相対湿度－電気容量特性変化の発生が予測されるその他の環境、特性変化の抑制および実用的対処方法を述べます。

1. 相対湿度－電気容量特性変化の実測例

表-1 に湿度センサ素子 TI-A を人体に対する許容濃度の各種気体雰囲気中に2週間および4週間放置した前後の30℃における相対湿度－電気容量特性の差の相対湿度換算値を示します。表中の低湿とは10%RH程度、高湿とは90%RH程度を意味します。TD-A と TD-AS では TI-A と同一素材を使用しているため TI-A と同様の变化を呈します。酸である塩化水素、アルカリであるアンモニア、エステル類である酢酸エチル、ケトン類であるエチルメチルケトン、芳香族であるトルエン、エーテル類であるジエチルエーテル、アルコール類である2-ブタノール、ハロゲン化物である1,2-ジクロロエタンのいずれの雰囲気中に4週間放置した場合にも低湿、高湿域ともその変化幅は1%RH以下であり明らかな変化は見られません。

表-2 に湿度センサ素子 TI-A を人体に対する許容濃度の100倍の各種雰囲気(人間が生存できない環境)に2週間および4週間放置した前後の30℃における相対湿度－電気容量特性の差の相対湿度換算値を示します。

表－1 湿度センサ素子TI-Aを人体に対する許容濃度の各種気体雰囲気中に2週間および4週間放置した前後の30℃における相対湿度－電気容量特性の差の相対湿度換算値

気体種と濃度	2週間放置		4週間放置	
	低湿	高湿	低湿	高湿
塩化水素 (5ppm)	0	-1	-1	0
アンモニア (50ppm)	-1	0	0	0
酢酸エチル (400ppm)	0	-1	0	-1
エチルメチルケトン (200ppm)	0	-1	1	0
トルエン (100ppm)	0	0	0	-1
ジエチルエーテル (400ppm)	0	-1	0	-1
2-ブタノール (150ppm)	0	-1	0	-1
1,2-ジクロロエタン (50ppm)	-1	-1	0	-1

表中の数値の単位は%RH

表－2 湿度センサ素子TI-Aを人体に対する許容濃度の100倍の各種気体雰囲気中に2週間および4週間放置した前後の30℃における相対湿度－電気容量特性の差の相対湿度換算値

気体種と濃度	2週間放置		4週間放置	
	低湿	高湿	低湿	高湿
塩化水素 (500ppm)	-1	-1	-1	-1
アンモニア (5000ppm)	-1	0	0	-1
酢酸エチル (40000ppm)	-6	-28	-8	-31
エチルメチルケトン (20000ppm)	7	-13	13	-11
トルエン (10000ppm)	-3	-8	-6	-14
ジエチルエーテル (40000ppm)	-7	-24	-9	-31
2-ブタノール (15000ppm)	-4	-17	-3	-21
1,2-ジクロロエタン (5000ppm)	-1	-19	0	-22

表中の数値の単位は%RH

塩化水素とアンモニアの場合には、相対湿度－電気容量特性の変化幅は1%RH以下であり、酸とアルカリに対しては影響を受けにくいことがわかります。これに対して、数値は様々ですが、許容濃度では見られなかった明らかな変化が塩化水素とアンモニア以外、即ち有機気体の場合に見られています。即ち有機気体による特性変化の程度は気体種、濃度、放置期間に依存することがわかります。また、概して有機気体に2週間放置した場合の変化は4週間放置の値に近いが異なっています。これは有機気体による特性変化は、相対的には放置初期に大きいですが2週間経過後もさらに進行していることを示しています。ステップ状の湿度変化に対するTI-Aの電気容量の

時間的变化は、およそ1分程度で飽和しますので、有機気体による特性変化は相対的には極めて遅い現象であることがわかります。これは各種有機気体分子が水分子に比較して大きいことに関係すると解釈でき、短時間であれば高濃度有機気体に晒されても影響が無視できる場合もあることが推測されます。

表-2から、人体に対する許容濃度の100倍の各種有機気体中にTI-Aを2週間以上放置した場合、その相対湿度-電気容量特性には明らかな変化が出るということがわかりました。以下では、この変化が可逆変化(長時間を要するが清浄な環境では特性が復帰する→湿度センサ素子としての劣化は無い)であるのか、不可逆変化(清浄な環境に置かれても特性は復帰しない→感湿膜の構造が変化している等)であるのかを調査した結果を述べます。表-3に、人体に対する許容濃度の100倍の有機雰囲気中に4週間放置した湿度センサ素子TI-Aの30°Cにおける相対湿度-電気容量特性と初期相対湿度-電気容量特性との差(表-2中の4週間のデータと同じ)と、それら素子に100°Cの大気中で24時間熱処理した後の相対湿度-電気容量特性と初期相対湿度-電気容量特性との差の相対湿度換算値を示します。

表-3 人体に対する許容濃度の100倍の有機雰囲気中に4週間放置した湿度センサ素子TI-Aの30°Cにおける相対湿度-電気容量特性と初期相対湿度-電気容量特性との差(表-2中の4週間のデータと同じ)と、それら素子に100°Cの大気中で24時間熱処理した後の相対湿度-電気容量特性と初期相対湿度-電気容量特性との差の相対湿度換算値

気体種と濃度	有機気体中に 4週間放置		→	4週間放置と 100°C, 24h 処理	
	低湿	高湿		低湿	高湿
酢酸エチル(40000ppm)	-8	-31	→	-3	6
エチルメチルケトン(20000ppm)	13	-11	→	-2	5
トルエン(10000ppm)	-6	-14	→	-1	-1
ジエチルエーテル(40000ppm)	-9	-31	→	-1	-1
2-ブタノール(15000ppm)	-3	-21	→	-2	3
1,2-ジクロロエタン(5000ppm)	0	-22	→	0	2

表中の数値の単位は%RH

100°Cの大気中での24時間の熱処理は正常なTI-Aの相対湿度-電気容量特性には影響を与えないことはわかっており、高分子膜に吸着した有機気体を短時間で脱離させることを目的としています。相対湿度-電気容量特性の初期時からの変化は、この熱処理によりいずれの有機気体の場合にも明らかに減少していることがわかります。特にトルエンとジエチルエーテルでは初期時からの変化が相対湿度換算値で1%RH以下と、ほぼ初期特性に復帰していることから4週間放置時の特性変化は有機気体の吸着による変化であり湿度センサ素子はほぼ劣化していないことがわかります。一方トルエンとジエチルエーテル以外の場合には少なくとも相対湿度換算値で2%RH以上の初期時からの変化が残っており不可逆変化している可能性も残されています。ここで、

これら 6 種気体の双極子モーメントと比誘電率を双極子モーメントが大きい順に表-4 に示します。比誘電率と双極子モーメントは溶媒として性能を示す指標であり、定性的には値が大きいほど溶質(ここでは高分子感湿膜)を溶かす能力が高くなります。表-3 の結果と合わせると、比誘電率と双極子モーメントが小さい 2 種において相対湿度-電気容量特性が、熱処理によりほぼ復帰したことがわかり、試験に用いられた有機化合物以外でもそれらの値が小さい場合には、熱処理もしくは常温でも清浄な環境に長時間置くことにより特性の復帰が期待できることがわかります。

表-4 試験に用いた有機化合物の比誘電率と双極子モーメント

気体種	双極子モーメント	比誘電率
エチルメチルケトン	2.76	18.5
酢酸エチル	1.88	6.0
1,2-ジクロロエタン	1.86	9.1
2-ブタノール	1.68	15.5

ジエチルエーテル	1.13	4.2
トルエン	0.37	2.2

単位は D

2. 相対湿度-電気容量特性の変化が予測されるその他の環境

電気容量型湿度センサ素子 TI-A、TD-A、TD-AS の感湿材料は、一般的に電気抵抗型湿度センサの感湿材料に含まれる電解質等の本来水溶性である極性の強い基を含まないこと、高湿度域においても膨潤が少ない分子構造であること等から、図-2 に示すように、35°C の結露環境に 40 日間放置された場合にも、その相対湿度-電気容量特性の変化幅は約 3%RH 以内と比較的安定です。

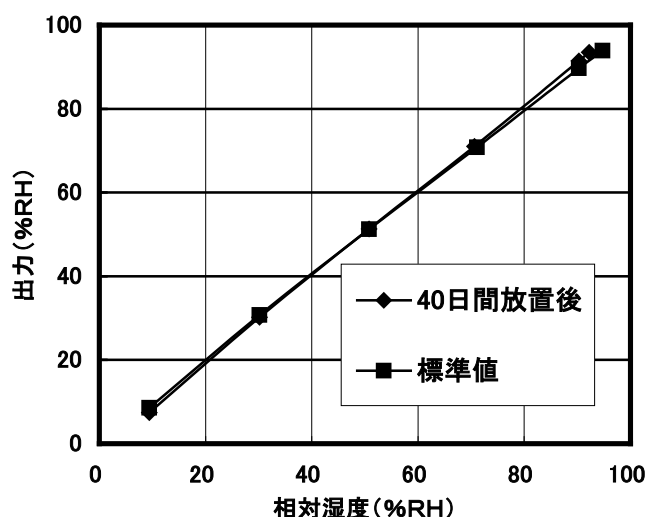


図-2 35°C の結露環境に 40 日間放置前後の湿度センサ素子 TI-A の相対湿度-電気容量特性

しかし、センサ素子表面での結露発生時に、酸、アルカリ、塩類、粉塵などの不純物が同時に飛来すると結露水はイオンの発生と共に大きな導電性を持ち、感湿膜での漏電や電極の腐食が発生します。例えば感湿膜での漏電が発生した場合には、特に高湿度域で 100%RH を大きく超える異常出力が現れ易くなり、この状況が長時間継続した場合には、電極の腐食に至り断線状態となる場合もあります。これら変化は、いずれも不可逆であり熱処理などで特性を復帰させることは出来ません。結露が発生しない環境でもセンサ素子に直接水滴やオイルミストなどの液体が飛来する場合には定性的には同様な変化が生じる可能性があります。

有機化合物を酸化する能力のある活性酸素を生成する気体(代表的にはオゾンや NOx) 中にセンサが設置された場合にも特性が不可逆変化します。活性酸素は感湿材料である有機高分子に含まれる化学結合の一部を切断し、本来その高分子には存在しない酸素を含んだ結合を形成します。酸素を含む化学結合は、相対的には強い極性を有するため、感湿薄膜の誘電率は乾燥状態においても本来の値よりも上昇し、またその極性の強い化学結合部は水分子の吸着点となるため湿度変化に対する電気容量変化も増加します。(出力としては、乾燥状態においても湿度がある程度有るように見えたり、高湿度域においては 100%RH を超える値となったりします)また、紫外線が照射されると感湿材料である高分子の結合が直接解離したり、大気中では、酸素との反応によりオゾン等が生成しますので基本的には上記と類似の変化が起こると考えられます。

3. 特性変化の抑制および実用的対処方法

*有機気体が特性変化の一因であると考えられる場合、「焼結樹脂製センサフィルターキャップ」や「焼結金属製センサフィルターキャップ」の物理的フィルターの効果は期待できません。基本的には、有機気体の濃度を下げる(概して臭わない程度に)か、その気体に晒される時間を短くすることが重要です。しかし、有機気体中での使用や保存が避けられない場合には、以下のような対処方法をお試しく下さい。

- 1) 湿度センサ素子のみを取り外し 100℃程度に加熱することで吸着有機気体を脱離させ特性の復帰を試みる
- 2) 多くの場合、一定環境での特性変化は飽和するので、湿度センサ素子の熱処理や交換はせず湿度調節計などを利用して出力調整する
- 3) 定期的に湿度センサ素子を交換する

*センサに飛来する水滴、オイルミスト、酸、アルカリ、塩類、粉塵などが一因と考えられる場合、以下のような対処方法をお試しく下さい。

- 1) 汚染物質の飛来量が少ない位置へセンサを移動する
- 2) 物理的フィルター効果のある「焼結樹脂製センサフィルターキャップ」や「焼結金属製センサフィルターキャップ」を使用する
- 3) 汚染物質が電極や感湿膜に直接接触することを防ぐ効果のある「湿度センサ素子の防水撥水加工」を選択する
- 4) 定期的に湿度センサ素子を交換する

*オゾンや紫外線が一因と考えられる場合には、以下のような対処方法をお試しく下さい。

- 1) 紫外線に対して不透明であるだけでなく、触媒効果によるオゾンの不活性化を期待できる

酸化銅が含まれる「焼結金属製センサフィルターキャップ」を使用する

- 2) 定期的に湿度センサ素子を交換する

*湿度センサ表面での結露のくり返しが一因と考えられる場合には、以下のような対処方法をお試しください。

- 1) センサ取り付け位置を壁やドアから離すこと、被計測気体を十分攪拌すること、断熱性に優れた樹脂製プローブを使用すること等によりセンサ部の温度が周囲温度よりも低くなる状況を避ける
- 2) 湿度センサ表面での結露を防ぐ効果のある「湿度センサ素子の防水撥水加工」を選択する
- 3) 定期的に湿度センサ素子を交換する

*長期保存する場合

6ヶ月間、1年間等長期間におよびセンサを使用せず保存する必要がある場合、湿度センサ素子のみを取り外し、ガス透過性の低い袋に入れシリカゲルと共に密封してください。一例として、三菱ガス化学社製 RP システム用ハイバリアフィルムを使用した約 6cm×15cm の PTS 袋に鳥繁産業社製 A 型シリカゲル コバルトフリー5g とともに湿度センサ素子 TI-A 1 個を密封し、室温で 1 6ヶ月放置した場合の相対湿度－電気容量特性の安定性は相対湿度換算で±1%RH 以内であることが実験的にわかっています。湿度センサ素子を取り外すこと無く変換回路部やリード線と共に密閉容器で長期間保存することは、有機気体の吸着に類似した特性変化の原因となる可能性がありますので避けてください。

湿度センサはガスセンサの一種であるため、温度センサで用いられるような保護管を利用したセンサ素子の保護は出来ません。相対湿度－電気容量特性が変化する可能性が高い環境でご使用あるいは保存される場合は、十分なお配慮をお願いいたします。

トウプラスエンジニアリング株式会社

〒182-0006 東京都調布市西つつじヶ丘 1-9-9

海老水第二ビル

Tel. 042-490-7377 Fax. 042-490-7378

e-mail : humidity@toplas-eng.com

URL : <http://www.toplas-eng.com>