



Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 12.XI.1966 (P 117 329)

Pierwszeństwo:

Opublikowano: 20. IX. 1968

Kl. 42 i, 19/04

MKP G-01k

G-05 d 22/02

CZYTELNIA

UKD

Urzędu Patentowego
Polskiej P.

Współtwórcy wynalazku: doc. dr inż. Ryszard Szczepanik, mgr inż. Henryk Wierzbą

Właściciel patentu: Instytut Lotnictwa, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania elektrolitycznych czujników wilgotnościowych, zwłaszcza do elektronicznych regulatorów i mierników wilgotności

1

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest sposób wytwarzania elektrolitycznych czujników wilgotnościowych stosowanych, zwłaszcza do elektronicznych regulatorów, zwanych niekiedy higrostatami, i mierników wilgotności. Pod wpływem zmiany wilgotności otaczających je gazów zmieniają one swą impedancję, nie zmieniają przy tym swej impedancji w danej wilgotności w konsekwencji nawet długotrwałego przepływu przez nie elektrycznego prądu przemiennego.

Dotychczas znane czujniki składają się z następujących elementów: walca lub płytki z nałożonymi na nie metalowymi elektrodami oraz higroskopijnej warstwy elektrolitycznej przykrywającej wymienione elementy. Po przyłożeniu do elektrod odpowiedniego napięcia prądu przemiennego uzyskuje się pomiar impedancji warstwy, która zmienia się proporcjonalnie do zmiany wilgotności otaczających czujnik gazów. Otrzymany z czujnika sygnał może sterować poprzez układ elektroniczny urządzeniami klimatyzacyjnymi regulującymi wilgotność gazów. Czujniki mogą reagować na pewien zakres wilgotności względnej, na przykład od 30% do 40% lub na cały zakres od 0% do 100%.

Czujniki wilgotnościowe zwane oporowymi dzielą się na: elektrolityczne i sorbcyjne w zależności od sposobu reagowania na wilgoć. W czujnikach elektrolitycznych higroskopijna warstwa składa się z przewodnika jonowego stanowiącego elektrolit,

2

natomiast w czujnikach sorbcyjnych — z przewodnika przeważnie półprzewodnikowego.

- Czujniki elektrolityczne wytwarza się nakładając na podłoże w kształcie walca, lub płytki dwie elektrody metalowe. Następnie pokrywa się je higroskopijną warstwą przewodzącą prąd elektryczny. Podłoże zwane niekiedy osnową wykonuje się z materiałów, posiadających wysoką stałą dielektryczną, takich jak polietylen, polistyren, lub glinki kaolinowe i steatytowe. Materiały te pozwalają zmniejszyć do minimum występowanie zjawiska histerezy, które wpływa niekorzystnie na pracę czujnika. Elektrody wykonuje się z metali szlachetnych: srebra, złota, platyny lub stopów tych metali. Stosowanie takich metali wiąże się z ich pracą w warstwie zawierającej nieorganiczne sole, które działają silnie korodująco. Nakłada się je w ten sposób, by linia brzegowa była jak najbardziej rozwinięta na danej powierzchni. Otrzymuje się wówczas najkorzystniejsze warunki pracy czujnika. Uzyskuje się to poprzez bifilarne nawinięcie na podłoże kilkunastu zwojów drutu, lub nałożeniu przez próżniowe napylenie metalu w kształcie grzebieni, których zęby wchodzą jedne w drugie. Odległości pomiędzy poszczególnymi zwojami, lub zębami wynoszą od 0,5 mm do 2 mm. Jedne końce elektrod przystosowuje się tak, by można do nich doprowadzić napięcie. Na elektrody i przestrzenie między nimi lub tylko przestrzenie między nimi, nakłada się higroskopijną warstwę elektrolitu.

Badania wykazały, że drugi sposób jest korzystniejszy. Warstwa elektrolitu stanowi podstawowy czynnik pracy czujnika. Wytwarza się ją stosując zawieszinę soli nieorganicznych w żywicy organicznej. Warstwa ta chłonie wilgoć z otaczających czujnik gazów, na przykład powietrza, tak długo, aż prężność pary wodnej nad jej powierzchnią w czasie przepływającego, przez nią prądu elektrycznego będzie równa prężności pary w gazach. Procesowi temu towarzyszy rozpuszczanie się soli zawartej w błonie warstwy tworząc mniejszą, lub większą ilość elektrolitu. Wraz ze zmniejszaniem, lub zwiększaniem stężenia elektrolitu, zmniejsza się, lub zwiększa impedancja warstwy. Tym samym zwiększa się lub zmniejsza prąd płynący przez czujnik.

O przydatności czujnika stanowi stabilność jego impedancji dla danej wilgotności względnej przy długotrwałej pracy oraz jego czułość na zmiany wilgotności. Czynniki te zależne są w głównej mierze od materiałów z jakich wytwarza się warstwę oporową oraz od sposobu jej budowy.

Przeprowadzone badania wykazały, że dotychczas stosowane warstwy zawierające takie sole jak chlorki: amonowe, litowe, sodowe, potasowe; węglany: litowe, sodowe, potasowe i fosforany niektórych z wymienionych metali są bardzo mało stabilne. Zmieniają one w czasie pracy swą impedancję przy tej samej wilgotności względnej. Na przykład warstwy zawierające chlorek litowy zmieniały swą impedancję już po czterech godzinach pracy przy tej samej wilgotności. Stwierdzono, że pod wpływem prądu przemiennego następuje częściowy rozkład soli, a produkty rozpadu zmieniają impedancję warstwy. Podobnie zachowują się warstwy zawierające inne z wymienionych soli. Dalsze badania wykazały, że nie wszystkie z wymienionych soli jak również inne sole można wprowadzać do roztworu żywicy polietylenowej, lub poliwinylowej.

Wprowadzając sole takie jak chlorek litowy, fluorek litowy, chlorek sodowy do roztworu alkoholu poliwinylowego następuje wytrącanie się żywicy. Niektóre sole wprowadzone do roztworu wymienionych żywic dają warstwy bardzo mało higroskopijne, których impedancja jest wysoka, a wysyłane impulsy niezwykle słabe. Podobnie warstwy otrzymywane z niektórych żywic posiadają bardzo niską higroskopijność, uniemożliwiającą przenikanie wilgoci przez nie. Powoduje to niewłaściwe zmiany impedancji wraz ze zmianą wilgotności względnej otaczających gazów.

Celem wynalazku jest dobranie soli o takich składzie i tak wprowadzanych do roztworu żywicy, lub żywicy, że po odparowaniu rozpuszczalnika otrzymuje się warstwy oporowe stabilne w długich okresach czasu, a równocześnie czułe na oddziaływanie wilgoci otoczenia.

Sposób wytwarzania elektrolitycznych czujników według wynalazku polega na przygotowaniu odpowiedniej warstwy oporowej oraz roztworu, z którego ją się otrzymuje. Roztwór wytwarza się rozpuszczając w rozpuszczalniku żywicę polietylenową, lub poliwinylową i następnie wprowadzając sole nieorganiczne. Pokrywa się nim podłoże wraz

z elektrodami. Po odparowaniu rozpuszczalnika powstaje higroskopijna błona warstwy.

Wyniki badań wykazały, że najbardziej stabilne warstwy czujników otrzymuje się stosując jako elektrolity sole fluorkowe. Najlepsze wyniki uzyskuje się przy zastosowaniu fluorku sodowego, potasowego, rubidowego, cesowego oraz amonowego. Przed wprowadzeniem wymienionych soli pojedynczych, lub mieszanin rozpuszcza się je w wodzie, lub w rozpuszczalnikach organicznych, na przykład w alkoholach. Dopiero w postaci roztworów udaje się je wprowadzić do roztworów żywic organicznych takich jak na przykład alkohol poliwinylowy. Stwierdzono, że przy zastosowaniu sposobu wprowadzania soli do roztworu alkoholu poliwinylowego w postaci roztworu alkoholowego stosuje się żywicę niskocząsteczkową. Jednocześnie w czasie badań stwierdzono, że przy wprowadzaniu do roztworu żywicy fluorków, na przykład fluorku sodowego, pomaga dodatek innych soli. Należą do nich sole glinowe i borowe oraz fosforany metali alkalicznych.

Mieszaniny fluorku sodowego, fluorku glinowego oraz czteroboranu sodowego lub potasowego wprowadzone do roztworu żywicy dają warstwy znacznie stabilniejsze od warstw otrzymywanych z samego fluorku sodowego. Stwierdzono, że wymienione sole wchodzą w reakcje z produktami rozpadu elektrolitu podstawowego tworząc trudnorozpuszczalne sole kompleksowe, które nie biorą udziału w procesie elektrolitycznego przewodzenia prądu. Pozostaje podstawowy elektrolit, którego stała dysocjacji dla danego stężenia jest niezmienna przez co otrzymuje się wysoką stabilność warstwy.

Ponadto okazało się, że wymienione sole fluorkowe można wprowadzać do roztworu alkoholu poliwinylowego po uprzednim doprowadzeniu odczynu jego do $pH > 7,5$. Zapobiega to koagulacji i wytrącaniu się żywicy. Dodatek do takiego roztworu alkoholi, a zwłaszcza wielowodorotlenowych, również zapobiega koagulacji żywicy pod wpływem wymienionych soli. Stwierdzono, że wprowadzając do roztworu alkoholu poliwinylowego glikole: etylowy, etylenowy, lub glicerynę otrzymuje się po podgrzaniu do temperatury od $60^{\circ}C$ do $100^{\circ}C$ odpowiednie związki z żywicami. Związki te nie ulegają wytrąceniu pod wpływem dodatku silnych elektrolitów jakimi są sole fluorowe. Jednocześnie okazało się nieoczekiwane, że wprowadzenie wymienionych alkoholi i poza nimi takich związków jak cukrów, pentaerytrytu oraz niektórych wyższych alkoholi rozpuszczalnych w wodzie znacznie poprawia higroskopijne własności warstwy. W zależności od ilości dodanego alkoholu do roztworu żywicy zmienia się impedancja warstwy dla określonej wilgotności.

Ponadto okazało się, że elektrody wykonane ze stopu srebra z miedzią są najbardziej odporne na korozję oraz na działanie siarkowodoru występującego w gazach, lub powietrzu. Przykład

Elektrolityczny czujnik wilgotnościowy wytwarza się nawijając bifilarnie na płytkę lub walec elektrody wykonane z drutu ze stopu srebra i miedzi. Płytkę lub walec zanurza się do roztworu wodnego zawierającego 2 g alkoholu poliwinylowego, 0,05 g

gliceryny oraz 0,2 g fluorku sodowego, 0,15 g czteroboranu sodowego i 0,002 g fluorku glinowego. Po pokryciu roztworem czujnik umieszcza się w komorze osuszającej i poddaje stabilizacji przepuszczając przez niego elektryczny prąd przemienny o napięciu 24 V i częstotliwości 50 Hz.

W zależności od zawartości soli oraz alkoholi wielowodorotlenowych czujnik obejmuje poszczególne zakresy wilgotności względnej zawarte w obszarze od 10 % do 100 %.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania elektrolitycznych czujników wilgotnościowych, zwłaszcza do elektronicznych regulatorów i mierników wilgotności, polegający na pokryciu podłoża z elektrodami

higroskopijną warstwą zawierającą niskocząsteczkowy alkohol poliwinylowy, **znamienny tym**, że dalszymi składnikami warstwy higroskopijnej są gliceryna, lub glikol bądź ich mieszaniny oraz elektrolit składający się z fluorku sodowego, potasowego, rubidowego, lub cezowego, bądź ich mieszanin wraz z dodatkiem fluorku glinowego i czteroboranu sodowego, lub potasowego, bądź sodowego i potasowego równocześnie, przy czym przed wprowadzeniem elektrolitu roztwór wodny alkoholu poliwinylowego, gliceryny lub glikolu, bądź ich mieszanin podgrzewa się do temperatury od 60°C do 100°C celem przeprowadzenia syntezy między nimi.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że elektrody, które nakłada się na podłoże, wytwarza się ze stopu srebra i miedzi.