

知ってますか??



雑学講座

毒にも薬にもなる話

触媒燃焼ガスセンサ

作・光藤 裕之 岡山理科大学 名誉教授

〒703-8217 岡山市土田1009-3 TEL/086-279-6011

1 CCT ガスセンサの問題点と解決法

標記の触媒燃焼ガスセンサは、触媒燃焼温度計測法 (Catalytic Combustion Thermometry) ガスセンサの略である。熱量計測法 (Calorimetry) ではないことを明示し JIS M 7626 の誤りを正すために、Thermometry の語を入れると長い名前になる。あえて簡略化すると頭字語 CCT ガスセンサになる。

微弱な温度上昇は、触媒を動作温度に熱するヒーターを兼ねる白金細線で測られる。白金線抵抗温度計は、その熱安定性のゆえに 0.1 °C 以下の分解能の温度計測を可能にしている。さらに、触媒への可燃ガスの拡散が律速過程となる温度領域で動作させるならば、燃焼発熱の速度は触媒の温度と反応活性に依存しない。2 極真空管の空間電荷制限電流 (ラングミュアの式) が陰極の温度と熱電子放射率に依存しないことと同形式であることが興味深い¹⁾。

この拡散律速過程の実現には、温度条件の他に、周囲の気流変動の影響を排除すべき問題が残るが、その詳細は別稿で述べる。ここでは CCT ガスセンサの安定動作を損っている抵抗温度計測の問題点に着目する。

白金は酸化したり錆びたりしないものの、化学的に安定とは言いが切れない。白金をつぼは炭化されてポロポロになり易いので還元性炎に触れさせてはならないと中学校で教えられた。白金線抵抗温度センサも白金-白金ロジウム熱電対も炭化炎から隔離するための保護管に入れられる。

CCT ガスセンサの白金コイルを埋設するセラミックス球は、

- ① 白金の炭化保護、
- ② クリーブ変形によるコイルピッチの経時変化の防止、
- ③ 触媒担体

の役割を担う。しかし、このセラミックス球は多孔性である。表層に担持させた Pd や Rh などの触媒物質が空腔拡散して白金コイルに達し、白金と合金化する。

一般に純金属が合金化すると、比抵抗が増し抵抗温度係数が減る。時々刻々合金化が進行するので、白金コイルの抵抗値は経時増大し、可燃ガス検知の誤報を発するに至る。

このプロセスは、温度計測法にとって致命的であるが、解決策は明白で、緻密質の保護膜で白金コイルを覆えばよい。CVD (Chemical Vapor Deposition) 法あるいはゾル・ゲル法でアルミナ膜を白金コイルの表面に形成させる。アルミナは白金に近い熱膨張係数をもつ。

2 製造者責任・深層心理

病気の原因が判らないあるいは誤診しているとき、どんな病状にどんな対症療法が施されているのかを、根本療法の前に描いておく。

メタンガスは、炭坑内で突然に噴出するガスであったが、近年は大量に地上で使われる燃料ガスの主成分になった。メタンガスは、ある程度に安定なので、宇宙線計測の比例計数管の放電ガスにも利用される。どの触媒もメタン燃焼に関しては低活性である。

酸化反応触媒の王様のような白金黒はメタン酸化には非力である。Rh は 520 °C 以上、Pd は 600 °C 近くの高温ならば辛うじて活性を呈する。メタンガス用 CCT センサには Pd が使われている。触媒活性が高い Rh が使われないのは、センサ特性の経時変化が Pd よりも大きいことを経験的に知ったためと推察される。

CCT ガスセンサ特性の経時変化は、触媒 Pd が白金線を合金化する、つまり触媒が加害者となることに起因する(後述)。この病因が気づかれない背景も興味深い。

触媒被毒の概念がある。『触媒毒 (catalyst poison) : 触媒反応において、添加、混入した微量の異物質が触媒作用をいちじるしく減少させるかまたは全く失わせるとき、この物質を触媒毒という』(岩波理化学辞典第 5 版)。特に有機金属化合物の蒸気が付着し熱分解されて、例えば酸化硅素やアルミナが触媒表面に形成さ

れることがあり得る。つまり、触媒表面上に MOCVD (metallorganic chemical deposition) が生じる。このとき触媒は 被害者 なのである。

この概念を診断者は助け舟に利用する。つまり、病の原因を大気中から侵入する得体の知れないインペダーに負わせる。わけの判らないことは、わけの判らないもの責任にする、自戒！

病の原因が機器を使用する側の環境にあるとき、製造者責任は大幅に軽くなる。製造者は使用者責任に転嫁し、使用者は不可抗力的なインペダー責任に転嫁するという深層心理が皆無とは言えないのではないか？

しかし、触媒表面上でのメタンガスの燃焼速度（単位時間、単位面積あたりのメタン消費量）よりも、触媒表面へのメタンガスの供給速度（粘性境界層をよぎるメタンの拡散の流れ）の方が小さい限り、触媒の被害はセンサ特性に影響しない。この拡散律速動作概念は、真の病因を見出し根本治療法を施すのに役立つ。

この概念の欠落は、JIS M 7626 が熱量計測法に立脚したこととそれを鶏のみにした専門家たちに責任がある¹⁾。生産者と役所が互いにかばい合わねばならない構図のようにも見える。

3 対症的療法

根本原因と対応法の欠如は悪意によるわけではない。不可解な病に懸命な対症療法がとられている。図 1 のブリッジ回路で、外気が強制流通させられる容器に検知辺 R_D 、流通はしない容器に補償辺 R_C を収納する。

ここで両辺ともに触媒球とする。清浄空气中でブリッジ出力電圧 $V_U = 0$ になるように可変抵抗 R_B を調整する。白金コイルの合金化により R_D, R_C ともに経時増大する。その増大速度は必ずしも等しくはないので非平衡出力 ΔV_U が生じる。1 週間に 1 回程度 R_B でゼロ調整するそうである。

しかし、合金化による抵抗温度係数の減少を補正できない。触媒活性が変らず燃焼発熱速度が同じ場合でも dR_D/dc_0 が低下するから、可燃ガス感度 dV_U/dc_0 が下がる。この感度低下現象を触媒被害と受け止めたように思われる。 c_0 は可燃ガス濃度である。

ポンプ吸引方式の上、頻繁にゼロ調整せざるを得ないガスもれ警報器は家庭用には不向きである。メタンガス用には酸化錫半導体の焼結型吸着効果トランジスタが用いられるのが現状である。メタン以外の水性ガス、プロ

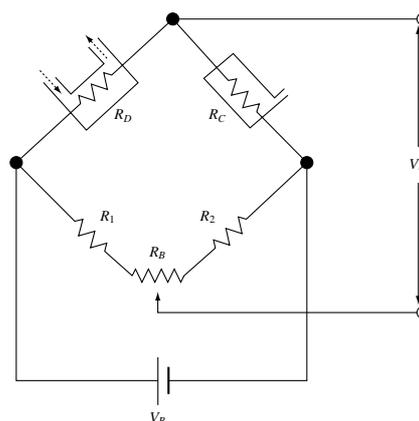


図 1 CCT ガスセンサ R_D のブリッジ回路。補償辺 R_C には R_D と同じく Pd を担持させた触媒球を用いる。 R_D と R_C がほぼ並行して経時増加する。 R_D のみを外気に曝すためにポンプを要する。

パンガス等の可燃ガス警報器に用いられる CCT ガスセンサの触媒は白金である。

このとき白金コイル抵抗の経時変化は少ない（後述）ので、検知辺 R_D のみを触媒球、補償辺を触媒活性の低い単なるムライト球とし、両者を一つの防爆多孔性容器内に隔壁を挟んで対称に配置させる（図 2）。

各成分気体は容器壁の細孔を濃度勾配に従って拡散するからポンプは不要である。

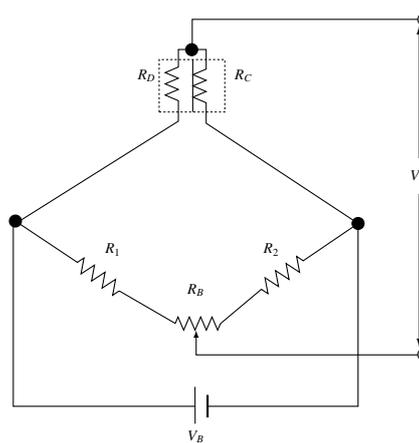


図 2 CCT ガスセンサ R_D のブリッジ回路。検知辺 R_D のみ触媒球、補償辺 R_C は触媒を担持しないムライト球である。両球は点線表示の多孔性防爆容器内の隔壁に関し面対称位置にあり等しく外気に曝される。 R_D, R_C ともに経時変化しないときに有効である。

4 システムの非線形性

ブラックボックスは、入力に対する出力（応答）機能が分かっているが内部構造の不明の装置をいう。線形応答の保証されているシステムは因果関係が特定される。その単純なケースは、一つの箱に一つの中味を固定することであろうか。例えば、触媒箱には触媒機能のみを入れる類である。このとき、触媒物質が白金コイルを損なう加害者になるプロセスは思考から排除されねばならない。排除できないのはシステムの非線形性による。単純なセンサシステムも複雑系性格を帯びている。

正解が一つに限定される問題が良問とされる学校教育は線形システムの学習を尊重するからである。「詰め込み」自体が悪いのではなく、対象に内在する非線形性を感知し、詰め込んだ内容を活用して対応する能力が大切である。多分、その能力が「生きる力」と表現されているのではないか。「生存力」の意ではなく「生きた力」のニュアンスが強そうに思える。

非線形要素を統合して処理する能力は大脳皮質前頭連合野の統合中枢機能に負う。これは人間脳において特段に発達した能力である。「総合学習」は多様な線形・非線形要素を統合して処理する機能を豊かにしようとの目論みなのであろう。しかし、統合中枢機能を発達させるには、自発自主の遊びにまざるものはない。「学習」よりも週休2日を自然の中で友だちと遊ぶことが、脳発達つまり「頭をよくする」上で有益である。自然も人間も非線形要素が自己組織化する複雑系の産物なのである。

昨今、教育専門家たちが「教養教育」の軽視に帰している大学生以上の年代における諸現象も、小中学生と同じく統合能力不全の症状に一致する。

ブラウン管テレビのような低周波明滅信号は脳内信号の同期不全を誘発し統合機能を損なう。つまり、物理的映像情報（薬効）に物理的同期攪乱副作用（毒性）が附随する。この副作用を放置しての「総合学習」や「教養教育」は“マッシーポンプ”に相当するのではないかと。

5 擬人法の効用—ハナグスリと毒—

非線形過程を内包するシステムを扱うとき、生体系・人間社会系とのアナロジーが有益かも知れない。「鼻薬を効かせる＝贈賄する」。ここでハナグスリは触媒に似ている。ごく微量の触媒を添加する（少額の賄賂を贈る）

ことによって反応ポテンシャルを下げて（受注の関門を歪めて）大量の反応生成物（大きな利益）を得る。触媒は“魔法の杖”ともよばれる程の速効性の薬効をもつ。同時に合金化という薬害を引き起こす。化学物質たる薬に関しては、薬効と副作用の共存は常識になっている。

そもそも「毒」とは生命体に適用される概念ではないのか。「目の毒」、「気の毒」然り！非生命体に対して触媒毒なる語を用いるのは“擬人的（擬生体的）”用法なのではないか？

以下は岩波生物学辞典（第4版）による。『毒素（toxin）：高い毒性すなわち生体の生理作用に何らかの障害を与える物質。特に高分子の生体由来のものをいうことが多く、そうした意味で、無機低分子物質を含めた毒物（poison）と区別されることもある』。

中毒は、中程度の毒なのか、生体中で生じる毒なのか、毒に中（あた）ることなのか？的中、命中の“中”は あたる の意である。『中毒（intoxication）：動物が、一般に比較的少量の物質で生体の恒常性（ホメオスタシス）に障害を受け、ときには死に至る障害を受ける現象。その原因となる物質を毒物という。中毒は外来の毒物によって引き起こされるばかりでなく、生体内における物質代謝の過程で生成された有害物質によっても起こる』。前段は 外因性中毒（exogenous toxicosis）、後段は 自家中毒（auto-intoxication）または 内因性中毒（endogenous toxicosis）と称せられるものらしい。

さらに 外来の毒物 と、外毒素 とは別概念である。『外毒素（exotoxin）：細菌が生産する毒素の一種の総称。分泌などの機構によって菌体外に容易に遊出するので、菌体構成成分そのものが毒性を示す内毒素（endotoxin）と対する』。

CCT ガスセンサは生体ではないが、特定の外部環境に応答する機能システムである。触媒毒は 外来の毒物 であり、白金コイルの合金化現象は 自家中毒 であり触媒物質は 内毒素 に相当する。

大和言葉（和語）に興味を惹く言葉がある。「被く（かずく）＝頭から水をかぶる原義から転じて、ものを自身の上へのせかぶる」と「潜く（かずく）＝水中にもぐる」は同源とされる（岩波広辞苑）。ムライト球上に被（かず）けられた白金黒の一部が、ムライト中を潜（かず）いて白金コイルに達する一連のプロセスを、“かずく”は一語で表現している。この言葉だけの偶然なのだろうか？ 各種の循環過程・保存則を満たす流れの過程を含む自然現象に関わる大和言葉は他にもあるのかも知

れない。

6 MOCVD による白金コイルの保護膜形成

断面直径 = $50\mu\text{m}$ の白金線を直径 0.5mm の巻取り軸に 8 回巻いて円筒コイルをつくる。円筒外径 = 0.6mm ≡ 円筒長さにすると、コイルの線間隔 = $30\mu\text{m}$ になる。コイルの両腕は外径 0.5mm の 2 本の Ni ステムの上端にスポット溶接される。ステムはテフロンベースを貫通して固定される (図 3)。

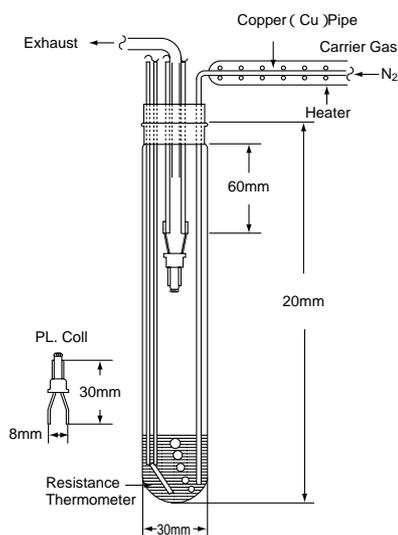


図 3 MOCVD 法でコイルの白金線を透明な緻密質のアルミナ膜で被覆するためのテスト反応槽。

熱膨張係数が近いアルミナの緻密質膜で白金コイルを被うために MOCVD (metallorganic chemical vapor deposition) を試みた。円筒型ヒーターで温められるガラス試験管中で Al-sec-butoxide (室温で液体) あるいは Al-iso-propoxide (室温で固体) を液化する。これを予熱した窒素ガスでバブリングして、管内を上昇する MO 蒸気分圧と流量を制御する。液面上約 10cm 付近にコイルが位置するようにコイルユニットを上下逆にして吊す。コイルを $400\text{ }^\circ\text{C}$ 程度にジュール加熱する。MO 液の温度センサーリード線、コイルリード線、キャリアガスの供給管と排出管は試験管上部のバイトン栓を通した (図 3)。

ほぼ 1 気圧下の CVD は、真空蒸着などの希薄気体

効果と異なり“付きまわり”が良いとはいえ、下地であるコイル表面に均一厚さの膜を形成させる条件を得るには試行錯誤を要する。

粘性境界層中の拡散の流れ (単位時間内に単位面積に到達する MO 分子数) は下地温度 T_s とともにわずしか増さない。到達した MO は熱分解したのちアルミナ結晶をつくる。

拡散速度 \gg 熱分解速度 $>$ 結晶化速度である T_s の低温域では、結晶化律速となる。原料の供給過剰のため結晶性は良くない。非晶質、樹枝状あるいはひげ状結晶が生じ易い。

結晶化速度 \gg 熱分解速度 $>$ 拡散速度である T_s の高温域では、拡散律速であり結晶性は良好である。しかし、コイル円筒の外側と内側、コイルの線間、コイルの軸方向の位置等で粘性境界層の厚みが分布するので拡散速度が均一ではない。膜厚は不均一になる。

熱分解速度はコイル白金の温度 T_s の関数であり、 T_s は位置によらず均一である。中間の T_s 温度域で、熱分解速度が拡散速度より小さく、結晶化速度よりもわずかに小さい熱分解律速条件が満たされるならば、結晶性がよく均一厚さの膜が得られる。

図 4 にコイル円筒の外側の膜厚を光学顕微鏡で計測した分布を示す。

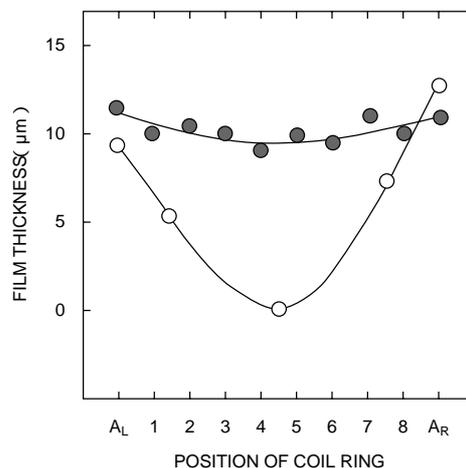


図 4 白金コイルを包むアルミナ保護膜の厚さ分布。

MO=Al-sec-butoxide ,
condition=reaction-limited rate
MO=Al-iso-propoxide ,
condition=diffusion-limited rate

A_L および A_R はそれぞれコイルの左側と右側の腕線である．数字はコイルの要素輪の番号である．膜は透明であった．は Al-iso-propoxide を用いたパブリングしない場合であるが，中央部の要素輪の膜厚はゼロである．コイル円筒の内側はほぼ全面的に膜厚ゼロであった． T_s が高すぎる拡散律速条件に相当すると考えられる．

は 130 °C に熱した Al-sec-butoxide を N_2 の流量 50ml/min でパブリングし， $T_s=410$ °C でつくった膜の厚さである．このとき熱分解律速条件が満たされているものと考えられる．

7 保護膜の効果

裸のままとアルミナ鞘に被われた白金コイルのそれぞれを埋設するようにカオリン泥漿を凝着，乾燥後，コイルのジュール熱で 950 °C，2 時間焼成して直径約 1mm のムライト球 3 対をつくった．各対それぞれに $RhCl_3$ ， $PdCl_2$ および $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 水溶液を含浸，乾燥後，減圧下でジュール加熱して，いずれも黒色の Rh，Pd，Pt 微粉を析出させた．

これら 6 試料を 720 °C に加熱し，1 時間ごとに 520 °C に下げてその時々電気抵抗 R_D を測った．初期値 = 1 に規格化した経時変化を図 5 に示す．

裸白金線の触媒球は，Rh 担持球を筆頭に，いずれも抵抗を増した．予期以上の増加率である．この増加は，厚さ 10 μ m 程度の緻密質保護膜を付した 3 種の触媒球ではいずれも阻止された．

この技術は CCT ガスセンサの安定性・信頼性を向上させる．アルミナ保護膜の量産技術が残された課題である．CVD に代えて，ゾル・ゲル法の量産可能な条件は別途チェック済みではある．

8 線形システムに潜む非線形

担持された Rh および Pd が白金を合金化すると推論は実証されたのであるが，Pt 担持球の抵抗増加は予想に反した．予想外の事態の出現は実験屋冥利といえる．この謎ときの愉しみはプログラムされていなかった．直感的仮説は，やはり合金化（あるいは金属間化合物生成）である．白金の酸化物，ハロゲン化物あるいは白金錯体がつくられたとしても，これらは高温で容易に

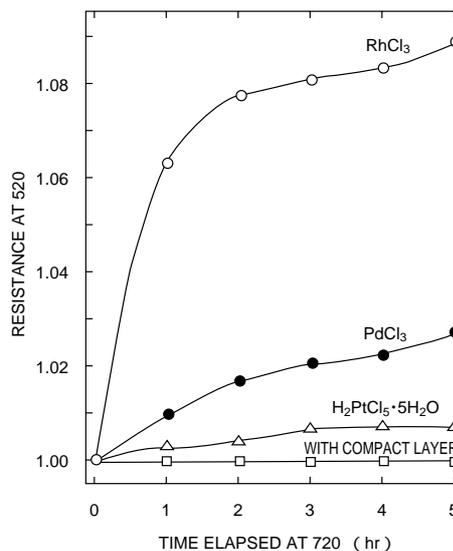


図 5 720 °C で加速変化させた触媒担持球の 520 °C における白金コイルの電気抵抗増加．

保護膜なし，触媒 Rh を担持．

保護膜なし，触媒 Pd を担持．

保護膜なし，触媒 Pt を担持．

緻密質保護膜付き，触媒 Rh，Pd，Pt を担持．3 曲線は，いずれも無変化のため重なっている．

分解してしまう．

$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 水溶液には， H^+ と Cl^- が存在し，ムライトを溶かし， Al^{3+} と Si^{4+} を遊離させるのではないか？ 裸の白金コイルに対する効果を， Al^{3+} についてのみ実験してみた．

- ① コイルを 1N-HCl 水溶液に浸けたのち，図 5 と同じ 720 °C 熱処理を繰り返した．抵抗値は不変であった．
- ② $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 水溶液に浸けた同様の実験でも変化はなかった．
- ③ アルミナ粉末を沈積させた 1N-HCl 水溶液の上澄み液に浸けたコイルの 720 °C 熱処理の結果を図 6 に示す．
- ④ $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 水溶液に浸けたコイルの 720 °C 熱処理の結果も図 6 に示す．

図 5 の Rh および Pd 担持球の抵抗変化にも，同様なプロセスが含まれているであろう．透明なアルミナ保

護膜は Al あるいは Si と白金の反応をも阻止する。一方、ムライト担体球を省略しアルミナ保護膜上に直接に触媒物質を担持することも可能といえる。ただし、可燃ガスの拡散律速供給条件の制御のためには、球形が好ましい。

センサ球周辺の気流変動は、拡散律速の T_s 条件が満たされていても拡散の流れの変動要因になる。この問題の解決策が残っている。

[参考文献]

- 1) 光藤裕之 “マテリアル インテグレーション” 第 15 巻 第 3 号 (T.I.C. 2002.) 114-118.
- 2) 光藤裕之 “マテリアル インテグレーション” 第 13 巻 第 2-11 号 (T.I.C. 2000.2-11).

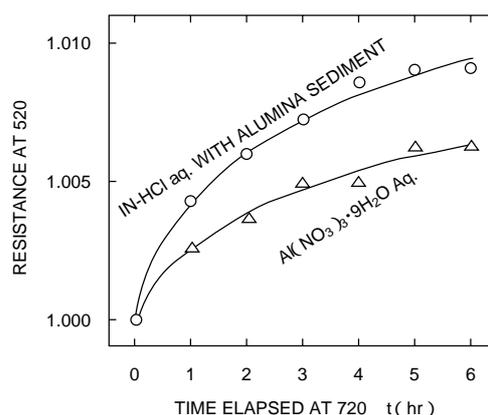


図 6 720 °C で加速変化させた裸の白金コイルの 520 °C における電気抵抗増加。

アルミナ粉末を沈積させた 1 規定塩酸水溶液で濡らした白金線の電気抵抗増加。

硝酸アルミニウム水溶液で濡らした白金線の電気抵抗増加。