アルマイト皮膜の触媒体としての機能化とその可能性

亀 山 秀 雄^a

^a 東京農工大学 工学府 (〒 184-8588 東京都小金井市中町 2-24-16)

Functionalization and its Possibility as a Catalyst Object of Anodic Oxide Film

Hideo KAMEYAMA^a

^a Faculty of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology (2-24-16, Nakachyo, Koganei-shi, Tokyo 184-8588)

Keywords : Catalyst, Anodic Oxidation Film, Chemical Reactor

1. はじめに

アルマイト触媒は、アルミニウムの材料特性である連続性、加工性、伝熱性、軽量性に加えて反応性を有する新しい触媒材料である。様々な形状(線状、板状、管状、箔状、貫通箔状、波状、セレート状、スポンジ状、マイクロ細管状等)の触媒を製造することができる。母材にアルミクラッド材を用いることで1000℃までの耐熱性と通電加熱性を加えることができる。さらに、放電プラズマ電極にも使用できるので、プラズマ化学反応にも利用できる。触媒と放電を組み合わせれば放電触媒反応器として利用できる。また、近年注目されているマイクロリアクターの反応材料にも使用されている。このように、従来の触媒反応器には無い種々の機能を有する触媒として幅広い可能性を有している。要はこの機能を活用して新しい触媒反応器をどのようにデザインするかにかかっている。現在、応用分野として環境・エネルギー技術分野への応用が考えられており、揮発性有機物質(VOC)の触媒燃焼、自動車排ガス浄化、オゾン発生、脱臭、燃料電池用の燃料改質、アンモニア合成などの触媒として実用化が検討されている^{1),2)}。研究レベルは、大学での基礎研究、アルマイト関連研究所での実用化研究、アルマイト触媒を用いた装置製造を行う企業も存在し、基礎から事業化まで幅広い柔軟な対応ができる体制にある。

ここでは、アルマイト触媒の製造方法と利用事例を紹介する。

図1 アルマイト触媒調製の手順

2. アルマイト触媒の製造方法

陽極酸化基板を熱水に浸漬後、焼成することでアルミナ層が多孔質化し触媒担体に適した構造になる。この触媒担体層はアルミニウム金属上に形成されているので通常のアルミナ粒状触媒に比べて触媒体としての熱伝導度が20倍以上ある。アルマイト触媒の調製手順を図1に示す。

(A)市販純アルミニウムを洗浄した後、直流電流で陽極酸化する。酸の種類、温度や電流密度によって数百Åの細孔を持つアルミナ層が形成される。条件によって平衡厚みが存在し、最大で数百μmのアルミナ層がアルミニウム上に形成される。陽極酸化を高い電流密度(100~1200 A/m²)で攪拌冷却しながら行うと短時間でアルマイト被膜が形成できる。図2に膜厚と時間との関係を電流密度をパラメータとして示す。高速アルマイト処理は、アルマイト触媒の量産化に不可欠な技術であるが除熱技術が重要である。

(B)空隙率の小さいアルミナ皮膜を酸に浸漬することで空隙率を大きくすることができる。これを細孔径拡大処理(PWT)と呼ぶ。これにより細孔内部からのアルミナ層溶解によって細孔径が大きくなり空隙率が増大する。この処理を

図2 膜厚と処理時間の関係

行くと多孔質化処理が酸化皮膜全体に及び、RF 値を高くすることができる。ただし浸漬によってアルミナ層厚みも薄くなり白金担持量が減少するので最適な酸浸漬時間を検討する必要がある。

(C) PWT 処理を行った基板を 80 ℃ の熱水に浸漬する (HWT)。陽極酸化で生成した無定形アルミナは水和によって擬ペーライトへ変化する。熱水処理時に白金、ニッケルなどの触媒種を混入することでアルミナ層の水和と同時に触媒金属種がアルミナ層中に担持される。

(D) 熱水処理後、350 ℃ 以上で焼成するとアルミナの水和水が脱離し γ -アルミナに変化する。水和水の脱離の際にアルミナ層は 20 Å を中心とする平均細孔径をもち、100 μm の層厚みで見掛け面積の 30000 倍以上の表面積を持つ多孔質アルミナ層へ変化する。この多孔質さをラフネスファクター (Roughness Factor: $\text{RF} = \text{BET 表面積} / \text{見掛け面積}$) として定義する。また触媒金属を含む溶液を用いて熱水処理した場合には多孔質アルミナ層中に触媒金属を高分散に担持した触媒層が形成される。

(E) アルマイト担体に触媒を担持する方法は 2 種類ある。含浸担持と電解担持である。含浸担持は、担持する触媒の水溶液をアルカリ側にアンモニア水で pH 調整した溶液にある温度で焼成後の基板を使用して含浸と乾燥と焼成を行う操作を繰り返して触媒を担持する方法である。また、熱水処理時に触媒種を混入することでアルミナ層の水和と同時に触媒金属種がアルミナ層中に担持される。

電解担持は電解着色の原理を使用して、電気的に多孔質アルミナに担持させる方法であり、短時間で均一に担持できる³⁾。図 3 にベンゼンの触媒燃焼を含浸担持触媒 (Cat.3B) と電解担持触媒 (Cat.E) で性能を比較した結果である。反応特性に差異はない。表 1 に両触媒の特性を示す。電解担持触媒の方が、触媒調整時間が 1/60、担持温度が 20 ℃、白金担持量が 1/6 であるが反応性に違いはないことがわかる。

図 3 同じ反応条件下での触媒性能比較

表 1 含浸担持触媒 (Cat.3B) と電解担持触媒 (Cat.E) の特性比較

	PWT	Method	Pt [g-Pt/m ²]	R.F.	Film [μm]
Cat.E	—	20 ℃, 2 min	0.2	2000	57
Cat.3B	—	80 ℃, 2 h (HWT)	1.2	7000	58

3. 通電式耐熱アルマイト触媒

クラッド材はもともと覆うという意味であり、二つ以上の金属材料の表面の間に金属的結合を生じさせて一体化させた積層型の複合材料である。母材に、強度がある安価な材料を使い、表面の金属には耐食性、耐摩耗性、伝熱性、導電性などの機能を持つ材料を圧延、爆着、肉盛などで接合している。

本研究で使用したのは、アルミニウム-ニッケル-クロム銅クラッド材は、厚さ約 50 μm 電熱抵抗合金のニッケル・クロム銅 (78Ni-20Cr-1.2Si) を母材とし、その両面に厚さ 40~50 μm のアルミニウムを圧延により張合わせ基板である。図 4 に断面を示す。

クラッド材のアルミニウム層を陽極酸化し、アルミナ皮膜を生成して、それを通常のアルマイト触媒製造と同じ PWT と HWT を施し、焼成して γ -アルミナ化することで、耐熱アルマイト担体になる。この耐熱アルミナ担体に白金、ニッケルなどの触媒を担持させたものが耐熱アルマイト触媒である。さらに、電気抵抗が大きいニッケル・クロムが通電加熱可能な芯材なので通電使用することにより通電式耐熱アルマイト触媒となる。ここで拡散層とアルミナ皮膜と触媒としての特徴を記す⁴⁾。

拡散層：クラッド材を 500 ℃ 以上で焼成することによって、アルミニウムとステンレスの成分が相互拡散し拡散層を形成し接合し、中間的な層が生じる。拡散層はアルミニウム層界面との密着性があるため、加熱するときの熱膨張率の違いをある程度緩和して、アルミニウム層の上のアルミナ層の剥離

図 4 アルミクラッド材の断面

図 5 EPMA で観察された拡散層

が抑制させる。EPMA で観察された拡散層の存在を図5に示す。

γ アルミナ皮膜：アルミナ層の γ 化処理を行うと無数のひび割れが入る。このひび割れによって、表面に平行な方向のアルミナの結合を切断することで熱応力を吸収し、耐熱試験のときに、ステンレスとアルミナの熱膨張率の差によって生じるアルミナの剥離を防ぐことができる。 γ 化処理したアルマイト触媒体の表面状態を図6に示す。

この通電加熱アルマイト触媒担体の通電特性を図7に示す。通電することによって素早く温度が上昇し、数秒で800℃に達する。温度変化の速度は100℃/s以上である。これを5000回繰り返しても皮膜の剥がれは見られなかった。この結果から、通電加熱による触媒反応時において優れた熱応答性をもつことが期待され、スタートアップの早い水蒸気改質器の開発を実現できる。

触媒の特徴：

- ①スタートアップが早い、反応の均一性がよい。
- ②電流を流すにより、触媒担体を加熱出来るので反応温度が制御しやすい。
- ③処理ガスを加熱せず、直接に触媒体を加熱するので、反応が早く起きることができ、省エネルギーが可能。
- ④通常、反応ガスを加熱するために、外部のヒーターが使用されることに対して、通電式耐熱触媒装置は、外部ヒーターが不要なので装置の小型化が可能。

図6 通電加熱アルマイト触媒の表面

図7 通電加熱実験結果

4. アルマイト放電電極

アルマイト触媒と同じ手順で多孔質なアルミナ皮膜を形成させた平板を電極として使用し、対極に誘電体を配置し、数kHzの周波数で数kVの交流電圧を負荷させると、安定な無声放電が得られる。この放電電極を用いると空気からオゾンやNOを得ることができる。さらに、多孔質な電局面に触媒を担持させて、放電触媒として利用すると、放電だけと触媒だけの時に比べて両方を同時に行うことで高い反応率を得ることもできる。図8でエタノールの水蒸気改質反応でその効果を示す。放電と触媒のシナジー効果が見られる。

5. アルマイト触媒の開発事例

アルマイト触媒は研究開発から30年を経過し、触媒製造技術としてある程度確立していると言える。これからは、様々なアルミニウム素材を製造する業界が触媒製造技術の部分をコア技術として製造した触媒で様々な利用を自由に考えるというアルマイト触媒利用技術プラットフォームが形成されていくことにより、オープンイノベーションが行われると思われる。イメージを図9に示す。

この中で、今までの粒状触媒やハニカム触媒とは、全く異なる形状の触媒を紹介する。

5.1 セレート型構造体触媒

セレート構造をしたアルミニウム構造体をそのままアルマ

図8 エタノールの改質反応での放電と触媒のシナジー効果

図9 アルマイト触媒技術のプラットフォーム戦略

イト触媒化する技術でめっき処理技術を利用して、吊り下げ式で量産できる。触媒面と反応ガスとの接触を良くし、単位体積当たりの反応面積を稼ぐには、触媒の形状を工夫することが望まれる。VOCの燃焼では、セレート構造の場合は、通常の3倍の $SV90000\text{ h}^{-1}$ でも反応率が頭打ちにならないため、同じ体積で3倍の排ガス処理が可能なコンパクト化が図れる。

5.2 アルミ箔アルマイト触媒^{5),6)}

図10に示すようにコンデンサー用のエッチング箔やアルミ箔上にアルミ粉を焼結させた素材をそのままアルマイト触媒化する。触媒がロールで巻かれた状態で出荷でき、触媒箔を利用した様々な反応器が設計できる。

図11に板状のアルマイト触媒との比較を示す。低温活性は、触媒分散性の高いエッチング箔触媒が優れているが、高転化率領域では、表面に凹凸のある粉焼結体触媒の方が反応ガスと触媒との接触が良いため、高い性能を示している。

5.3 貫通孔を有するアルミ箔触媒

貫通孔を有するエッチングアルミ箔を陽極酸化と触媒化処理を施すと、貫通孔が反応細管になる。図12に示すように、厚さ $100\text{ }\mu\text{m}$ 、直径 11 mm の円形の箔を用いると、直径 $1\sim 3\text{ }\mu\text{m}$ 、長さ $75\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ の反応管を54万本束ねた形の反応器に相当するマイクロリアクターを作ることができる。

パラメーターは、膜厚、ピット径、ピット密度、細管内壁のアルマイト厚など従来の触媒設計では考えなかった因子

図10 2種類のアルマイト箔触媒の形状

図11 板状および箔状触媒の活性比較

が、反応速度に重要な役割を持つことになり、マイクロリアクター触媒の新しい領域を開拓することになる。この種の触媒反応器の今後の展開が期待される。

6. アルマイト触媒の実用化事例

現在使用されている3種類のアルマイト触媒の利用形態を図13に示す。耐熱 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ のアルマイト触媒は、VOC分解装置として事業化された。アルマイト触媒の量産化技術は、アルマイト触媒研究所から2007年に浜松のめっき会社に技術移転され、1Lのセレート型構造体月産2000個の製造能力で生産できるようになった。クラッド材を使用する通電式耐熱アルマイト触媒は、脱臭装置で事業化された。現在管状の材料が燃料電池の改質触媒用として研究開発されている。オゾン発生装置は、ナノバブルオゾン水製造装置として実用化されている。現在のアルマイト触媒の研究開発状況を表2にまとめた。

7. 今後期待される具体的利用

これから特に有望と思われる技術を紹介する。

①燃料電池改質触媒への応用⁷⁾

6月末に公表された水素・燃料電池戦略協議会のロードマップによれば、エネファームの名前で知られている定置型燃料電池の販売台数が、現在7万台を超え、2020年に140万台、2030年に530万台の販売が予測されている。現在の

図12 マイクロリアクター用アルマイト触媒

図13 アルマイト触媒担体の利用形態と事業化事例

表2 アルマイト触媒の用途と研究開発状況

用途	触媒のタイプ	開発状況
VOC 分解装置	セレート形状	1 ~ 200 m ³ /min 規模の販売実績
	放電電極	1 m ³ /min 規模の実証試験
	通電加熱	1 ~ 10 m ³ /min 規模の販売可能
脱臭装置	通電加熱	1 m ³ /min の販売実績
燃料電池改質装置	メタン(都市ガス)用通電加熱	両燃料に使用できるニッケル系通電加熱アルマイト触媒を開発。耐久性試験実施中
	灯油用通電加熱	
	30 wt% エタノール水溶液用通電加熱	400 W 規模で燃料電池と繋いで LED 点灯成功
	メタノールマイクロ細管	マイクロリアクター用に基礎研究段階
自動車は排ガス浄化装置	ガソリン車用通電加熱	微量貴金属担持炭化鉄触媒を開発。実用化耐久性試験中
	ディーゼル車用通電加熱	Ti 添加 Ag アルマイト触媒を開発。実証段階
オゾン発生装置	放電電極	空気原料でナノバブルオゾン水製造装置として事業化段階
アンモニア合成	放電電極と通電加熱	プラズマ反応器とアルマイト触媒反応器で基礎研究中

燃料電池改質器の欠点一つは起動時間が1時間近くかかることである。また、商用電源との連動で起動が行われるため、停電時に燃料電池が起動できない点である。これから予想される地震災害などの非常時における電力供給の必要性を考えると、自立運転型の燃料電池システムが求められ、各社研究開発を行っている。通電型耐熱アルマイト触媒を活用すれば、5分以内のスタートが可能であり、そのための電力は小型のバッテリーで補うことができるので、バッテリーコストも低減できる。2017年頃から業務用・産業用に固体電解質型燃料電池(SOFC)が普及し始めるが、その改質器にも通電型耐熱アルマイト触媒が適している。また、再生可能エネルギー利用も今後普及して行く中で、バイオマスの改質反応器においても通電型耐熱アルマイト触媒が適している。セルロース系原料から得られる30 wt%濃度のエタノール水溶液を原料にした燃料電池用酸素製造装置も試験装置が稼働している段階にある。地域における分散型燃料電池としてバイオエタノール燃料電池の可能性は高まると予想される。現在、メタン、灯油、エタノールのいずれにも使用可能な通電型耐熱アルマイト触媒が開発途中にあるので、これが成功すれば、改質器の量産化が進むため、装置コストの低減につながるので、大きな市場を獲得できる可能性がある。富士経済の予測では、2025年の燃料電池市場は1兆1千億以上と言われている。

図14はメタンの水蒸気改質用に開発した通電型耐熱性アルマイト触媒の製造手順である。

この触媒を、図15の上を示すモードでDSS運転を行った結果をその下に示す。安定した改質反応結果が得られている。現在はこの触媒を、通電できる構造体触媒反応器の設計段階に来ている。

図14 メタンの水蒸気改質用通電型耐熱性アルマイト触媒の製造手順

②自動車排ガス浄化用触媒⁸⁾

ガソリン自動車の普及台数は今後も発展途上で急増すると予想されている。2013年度の日本での触媒の出荷額は約3022億円でそのうち自動車排ガス浄化用触媒が1814億円と半部以上占めている。現在の触媒は、貴金属をベースにした触媒であるが、今後は、資源量の制約から貴金属代替触媒が使用されると言われており、各社研究が行われている。エンジンの燃費向上により排ガス温度が低下している。700℃以下で使用できる炭化鉄触媒が通電型耐熱性アルマイト触媒として実用化されれば、スタート時から浄化機能を発揮できる安価な触媒として、自動車用排ガス浄化触媒として大きな市場を獲得できる。

図15 メタンの水蒸気改質用通電型耐熱性アルマイト触媒の運転・停止(DSS)の500回繰り返し試験結果(F/w [mL/(h・g)] = 157000)

表 3 90%の排ガス浄化ができる触媒の温度比較

Catalyst	T90 [°C]		
	NO _x	CO	HC
Our best Fe-Ce-C Alumite plate catalyst (Co Processing 525 °C 6 h)	496	451	385
Basic three-way catalyst (Pt 1 [wt%])	489	426	464

図 16 太陽と水と空気と土からのイノベーションを支えるアルマイト技術の応用例

表 3 に自動車排ガスと同様の組成の模擬ガスを使用して行った実験での貴金属触媒と鉄・炭素・セリウム系の炭化鉄通電加熱アルマイト触媒の性能比較を示す。

この結果から、貴金属触媒に近い温度での浄化性能が見出されている。

③再生可能エネルギー利用を有効にするためのアルマイト処理技術

再生可能エネルギーは一度電力に変換され、輸送・貯蔵・他の化学物質に変化される。その際にアルマイトの利用市場として、プラズマ放電用アルマイト電極、アルマイト触媒担体、アルマイト基板を用いる吸着分離材などがある。これらの要素技術を用いた応用として、農業分野に対して図 16 に示すような 4 つの応用が研究されている。

アンモニアは化石燃料である天然ガスを原料にして得られる水素と空気から深冷分離で得られる窒素とをハーバーボッシュ法により 400~500 °C、500 気圧の高温高压下で日産 2000 トン規模で製造されている。これを 2 段の熱化学サイクルで、水と窒素から得る研究が行われている。このサイクルはハイブリッドサイクルと言われるもので、CO₂の分解反応にアルマイト放電電極が使用される。

非食料系のセルロース（稲わらなど農業廃棄物）を糖化してエタノール発酵により得られる低濃度エタノール水溶液を原料にした燃料電池では、エタノールの水蒸気改質触媒に通電加熱アルマイト触媒が使用される。起動時間が短く、負荷答性に優れた触媒として非常時の独立運転にも使えるように設

計されている⁹⁾。

空気から常圧で高いオゾン収率でオゾンを発生させ、それをマイクロナノバブルにして 2 ppm の長時間保持できるオゾン水を製造する装置にアルマイト放電電極が用いられる。多孔質なアルマイト相を有する電極は、通常の 3 倍の高いオゾン収率 (g/kWh) を有している¹⁰⁾。

間伐材を炭化して得られる高表面積を有する活性炭を吸着剤にして、アルマイト基板に担持して熱応答の高い吸着体として数百 ppm の VOC を数千 ppm まで吸着濃縮して、通電加熱アルマイト触媒で燃焼し、燃焼排ガスで脱着させる投入エネルギーゼロの VOC 分解処理装置には随所にアルマイトが使用される¹¹⁾。

5. おわりに

アルマイト触媒研究は 30 年以上の長きにわたり各方面で行われてきた。触媒製造として量産化されたものもあれば、さらに付加価値を高めるために基礎研究が行われている部分もある。世の中は、再生可能エネルギーの導入と省エネルギーと環境を重視した設計が求められてきている。

新しい価値観のニーズに応えるために、触媒も従来の性能から新しい機能を持つ触媒へと変わる転換点にきている。そのような状況の中で、アルマイト触媒は本稿で述べたように従来の触媒にない多くの機能を内蔵しており、新しい市場の対応できる潜在価値を有していると言える。

(Received August 14, 2014)

文 献

- 1) 亀山秀雄; 化学工学, **69**, 244 (2005).
- 2) 亀山秀雄; 日本エネルギー学会誌, **91**, 868 (2012).
- 3) L. Wang, Q. Zhang, M. Sakurai, H. Kameyama; *J. Chem. Eng. Japan*, **41**, 272 (2008).
- 4) T. P. Tran, Y. Guo, L. Zhou, H. Kameyama; *J. Chem. Eng. Japan*, **40**, 1229 (2007).
- 5) M. S. Foo, H. Kameyama; Proceeding of 1st International Conference on Process Engineering and Advanced Materials 2010 (ICPEAM) June 17, PEA07 (2010).
- 6) T. P. Tran, L. Wang, D. V. Vo, H. Kameyama, T. Ueda, C. Wada, C. Uchiyama; *J. Chem. Eng. Japan*, **41**, 1037 (2008).
- 7) C. Okuno, L. Zhou, Y. Guo, L. Jia, M. Sakurai, H. Kameyama; *J. Chem. Eng. Japan*, **47**, 536 (2014).
- 8) 小田晴信, 木田智久, 郭 ヨ, 亀山秀雄, 宮田清蔵; 化学工学論文集, **39**, 250 (2013).
- 9) H. T. K. Nguyen, Y. Guo, H. Kawachi, M. Sakurai, H. Kameyama; *J. Chem. Eng. Japan*, **44**, 809 (2011).
- 10) チュア ミンジン, トランタン フォン, 亀山秀雄; 第30回ARS弘前コンファレンス 要旨集, p.120 (2013).
- 11) T. Yamaguchi, K. Aoki, M. Sakurai, H. Kameyama; *J. Chem. Eng. Japan*, **46**, 802 (2013).