アルミニウムの陽極酸化皮膜への シリカ被覆による触媒担体の調製

椎崎伸二*, 西澤 淳**, 細田哲史***, 亀山秀雄****, 永島郁男*****

Preparation of Catalyst Support through a Silica Coating for Anodized Aluminum

Shinji SHIIZAKI*, Makoto NISHIZAWA**, Tetsushi HOSODA***, Hideo KAMEYAMA****
and Ikuo NAGASHIMA*****

In order to obtain a SiO_2 layer as a catalyst support on a surface of aluminum, silica coating on an anodized aluminum plate has been investigated. The catalyst support plate was prepared by impregnating an anodized aluminum plate into silica sol and calcinating it. Results indicated that adding oxalic acid to silica sol is effective in increasing the amount of silica, but adding other acids to the sol form a gel within 100 h. The amount of silica applied increases with an increase in the temperature and the impregnation time. However, the amount decreased as the amount of alumina layer that had dissolved increased. The BET surface area of the coated specimens increased as the Si content increased. The maximum surface area relative to the apparent geometrical surface area was approximately $6000 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-2}$, which was more than twice that before coating, demonstrating that it is possible to apply the coating as a catalyst support. Results of plate characterization indicated that the alumina layer formed by anodizing dissolved in the presence of oxalic acids enlarging the pores that were then filled with silica particles.

Key Words: Anodic Oxidation, Plate Type Catalyst, Silica Sol, Coating

1. 緒 言

アルミニウムの表面を陽極酸化により多孔質化し、水和して焼成し、比表面積を大きくすることで、アルミニウムの表面を触媒化することができる¹⁾。この触媒はアルミニウムの高い熱伝導性、種々の金属触媒が担持可能であること、さまざまな形状のものを触媒化可能であることから、ケミカルヒートポンプや触媒燃焼器など、大きな熱交換が必要な反応器への応用が期待されている^{2)~6)}。

たとえば、メタノールの分解反応($\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$)は吸熱反応であり、反応熱は $96 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ と大きく、熱輸送や蓄熱、増熱などの分野への利用が期待されており⁷⁾、伝熱性に優れた熱交換型の反応器が有効であると考えられる。

ところで、アルミナ表面には固体酸性があり、アルコールの脱水反応が進行する。メタノールの場合には、アルミナ上でメタノールの2分子間脱水反応($2\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$)によるジメチルエーテルの副生割合が大きくなることが知られており^{8)~10)}、陽極酸化アルミナに触媒成分であるパラジウムを担持しただけではジメチルエーテルの副生が大きい¹¹⁾。

一方、シリカを触媒担体とした場合はジメチルエーテルの生成は少なく、メタノール分解反応の活性が高い

*川崎重工業(株) 明石技術研究所 (〒673-8666 兵庫県明石市川崎町1-1)

[東京農工大学工学部] (〒184-8588 東京都小金井市中町2-24-16)

Akashi Technical Institute, Kawasaki Heavy Industries (1-1, Kawasaki-cho, Akashi-shi, Hyogo 673-8666)

[Fac. of Eng., Tokyo Univ. of Agriculture and Technology] (2-24-16, Nakamachi, Koganei-shi, Tokyo 184-8588)

**東京農工大学 工学部 [現:三建設備工業(株)] (〒103-0014 東京都中央区日本橋蛸殻町1-35-8)

Fac. of Eng., Tokyo Univ. of Agriculture and Technology [Currently: Sanken Environmental Engineering Co., Ltd.] (1-35-8, Nihonbashi Kakigara-cho, Chuo-ku, Tokyo 103-0014)

***東京農工大学 工学部 [現: 株式会社パロマ] (〒467-8585 愛知県名古屋市瑞穂区桃園町6-23)

Fac. of Eng., Tokyo Univ. of Agriculture and Technology [Currently: Paloma] (6-23, Momozono-cho, Mizuho-ku, Nagoya-shi, Aichi 467-8585)

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

Fac. of Eng., Tokyo Univ. of Agriculture and Technology (2-24-16, Nakamachi, Koganei-shi, Tokyo 184-8588)

*****川崎重工業(株) 明石技術研究所 (〒673-8666 兵庫県明石市川崎町1-1)

Akashi Technical Institute, Kawasaki Heavy Industries (1-1, Kawasaki-cho, Akashi-shi, Hyogo 673-8666)

が^{12),13)}, 金属基板上に触媒担体となりうるような多孔質で数 $10\mu\text{m}$ のシリカの皮膜を作製することは難しい。しかし, 比表面積の高い陽極酸化アルミニウム板の表面をシリカで被覆できれば, 伝熱性に優れたプレート状触媒を調製することができ, 筆者らはこれまでに種々検討を行ってきた¹¹⁾。その結果, コロイダルシリカゾルにシュウ酸を添加した溶液に陽極酸化基板を浸漬することでシリカ担体層を形成させ, ここに触媒成分であるパラジウムを担持することにより, CO 生成の選択性に優れた触媒を調製できることが分かった¹⁴⁾。

そこで本研究では, このコロイダルシリカゾルにシュウ酸を添加した溶液への陽極酸化アルミニウム基板を浸漬する方法について, 調製条件とシリカの被覆量, およびシリカ被覆の機構を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

2. 1 基板の調製

厚さ 0.3mm のAl板(JIS規格A1050)を20 wt% 水酸化ナトリウム水溶液中で3 min, 30 wt% 硝酸中で1 min 洗浄したのち, 20°C の4 wt% シュウ酸溶液中で, 電流密度 $15\sim 50\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ の直流電流で16h陽極酸化を行った。

次に, 触媒化成工業製コロイダルシリカゾル(Cataloid S SI50)300 mlに対して無水シュウ酸12.5gを添加したゾル溶液を調製した。この時のpHは1であった。また, 比較のため, シュウ酸を添加しないもの, 硝酸, 塩酸, 硫酸, 酢酸をそれぞれ添加しpH1に調整したものも調製した。

この溶液を液温 $10\sim 25^\circ\text{C}$ に調整し, 陽極酸化した基板を $10\sim 96\text{h}$ 浸漬し, 取り出した後, 400°C 1h焼成した。

2. 2 分析

基板の比表面積は, N_2 を用いたBET法により測定した。細孔分布は N_2 の脱着等温線よりBJH法により求めた。酸化層の厚さは渦電流式膜厚計, 基板全体の厚さはマイクロメータで測定した。また, 基板を王水に溶解し, 不溶分は炭酸ナトリウムと共に加熱溶融した後, ICP発光分析でSi量を定量し, 基板への SiO_2 被覆量を求めた。さらに, 基板の表面および切断面をSEMにより観察した。

3. 結果および考察

3. 1 シリカ被覆調製条件の検討

3. 1. 1 シュウ酸添加効果

コロイダルシリカゾルへのシュウ酸の添加の効果について比較した。陽極酸化条件 $50\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ でアルミナ皮膜を形成した基板を使用した。浸漬時間と酸化層厚さ, および見かけ面積当たりのSi量の関係を図1に示す。

Fig. 1 Change in the thickness of the oxide layer and the content of Si with time of impregnation of anodized aluminum in the silica sol solutions with and without 4 wt% oxalic acid at 15°C . Anodizing condition: $50\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$, 16h.

Solid marks : thickness of oxide layer,
Open marks : content of Si

シュウ酸を添加しない場合は, 浸漬時間によらず膜厚はほぼ一定であるが, シュウ酸を添加した場合は, 浸漬時間が長いほど膜厚は減少した。これはシュウ酸を添加したゾルにアルミナ層が溶解しているためと考えられる。

一方, Si量を比較すると10h浸漬ではシュウ酸添加の有無にかかわらず, 約 $14\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ とほぼ同じであるが, シュウ酸を添加した場合は浸漬時間が長いほどSi量は増加するのに対して, 添加しない場合はほぼ一定であった。したがって, シュウ酸を添加する方が, シリカの被覆量を大きくできることが分かった。

3. 1. 2 酸の比較

コロイダルシリカゾルに添加する酸の種類について比較した。硫酸, 硝酸, 塩酸, 酢酸は $50\sim 100\text{h}$ ですべてゲル化した。一方, シュウ酸は 100h 程度でもゲル化しなかった。酸を添加する場合はシュウ酸が適当であると思われる。

コロイダルシリカゾルは通常, pH9程度であり, 半永久的に安定であるが, 電解質を加えpHをずらすと不安定になり, ゲル化する¹⁵⁾。ゲル化の速度はイオンの種類にもよるので, ゾルの安定性に与えるシュウ酸の影響は比較的小さいものと思われる。

3. 1. 3 シリカゾル温度の影響

シュウ酸を添加したシリカゾル溶液の温度の効果について検討した。陽極酸化条件は $50\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$ とした。図2に浸漬時間と膜厚, Si量の関係を示す。酸化層の厚さはゾルの温度が高く浸漬時間が長いほど小さくなり, 25°C で40h浸漬した場合は, 酸化層の厚さは浸漬前の半分以下となった。

また, 酸化層厚さの減少速度が浸漬時間とともに大きくなっている。浸漬初期は酸化層の細孔と細孔の間が広

Fig. 2 Effect of the temperature of impregnation of anodized aluminum in the silica sol solution containing 4 wt% oxalic acid on the thickness of the oxide layer and the content of Si. Anodizing condition : $50 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, 16 h

Solid marks : thickness of oxide layer,
Open marks : content of Si

Fig. 3 Effect of current density of the anodizing of the aluminum plate which is impregnated in the silica sol solution containing 4 wt% oxalic acid at 15°C on thickness of oxide layer and content of Si.

Solid marks : thickness of oxide layer,
Open marks : content of Si

く、アルミナの溶解により細孔が拡大されるだけで酸化層厚さの減少は少ないが、浸漬時間が長くなり孔壁が隣の孔と接するようになると、孔壁が溶解し尽くされてしまうため、酸化層の厚さの減少速度が大きくなる、と推測される¹⁶⁾。

一方、Si量は温度が高く、浸漬時間が長いほど大きくなった。25°Cではいったん大きくなった後、減少しているが、シリカの支持体となるアルミナ層の溶解量が大きくなり、膜厚が減少したため細孔容積が小さくなり、細孔内に保持できるシリカの量も少なくなったためと考えられる。

3. 1. 4 アルミナ層厚さの比較

陽極酸化時の電流密度を変化させ、皮膜厚さの異なる基板を比較した。浸漬温度は15°Cに固定した。浸漬時間と酸化層厚さ、Si量の関係を図3に示す。陽極酸化の電流密度にかかわらず酸化層の減少する速度はほぼ同じである。Si量は $50 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ では浸漬時間が長いほど増加するが、15, $25 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ の場合は増加しない。初期の膜厚が薄い場合は、シュウ酸を添加したシリカゾルに浸漬するとアルミナ層が薄くなり過ぎるためであると考えられ、シリカの量を増やすためにはある程度のアルミナ層の厚さが必要であることが分かった。

3. 2 基板のキャラクタリゼーション

3. 2. 1 比表面積の測定

表1にそれぞれ見かけ表面積当たりのBET比表面積、基板の重量、 SiO_2 重量を示す。 SiO_2 重量はSi分析値を換算した。BET比表面積はシリカゾルに浸漬しない場合は約 $2600 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-2}$ であるが、ゾルへの浸漬時間が長くゾル温度が高いほど、また SiO_2 重量が大きいくほど大きくなる。ゾルに浸漬する前より最大2倍以上に大きくなり触媒担体として必要な比表面積が得られることが分かった。

また、浸漬時間が長いほど、浸漬温度が高いほど、

Table 1 Conditions of impregnation of anodized aluminum in the sol solution containing oxalic acid and characteristics of the coated aluminum plates.

Temperature of sol [°C]	Impregnation time [h]	BET surface area [$\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-2}$]	weight of plate [$\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$]	weight of SiO_2 [$\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$]
—	0	2600	328	—
10	40	5100	352	40.9
15	10	5100	342	28.2
15	20	4800	299	36.2
15	24	4900	315	33.2
15	40	5900	274	40.7
15	48	5500	262	41.3
15	96	5500	162	53.3
20	40	6200	252	48.8

Anodizing condition : $50 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, 16 h

Fig. 4 Pore size distribution of the anodized aluminum plate before and after impregnation in the silica sol solution with 4 wt% oxalic acid at 15°C. Anodizing condition $50 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$, 16 h.

SiO_2 の重量が増加するにもかかわらず、基板の重量は減少する。アルミニウム部分に変化がないとすると、この重量減少はアルミナの溶解によるものと考えられる。

ところで、シリカゾルを乾燥させ、 400°C にて 3 h 焼成した固形物の比表面積を測定したところ、 $99 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ であった。メーカーの仕様によると本コロイダルシリカゾルの粒子径は 27 nm であり、シリカの密度から計算すると、ほぼ妥当な表面積と思われる。シリカゾルに浸漬する前の基板の BET 比表面積は見かけ面積当たりでは、約 $2600 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-2}$ であった。

一方、シリカゾルへ浸漬後の比表面積の増加分はすべて被覆されたシリカのみによるものとして、みかけ面積当たりの SiO_2 重量から比表面積を計算すると、たとえば 15°C にて 10 h, 20 h, 40 h 浸漬後の比表面積はそれぞれ 5100 , 5900 , $6300 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-2}$ と計算される。実験値はそれぞれ、 5100 , 4800 , $5900 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-2}$ であり、良い一致を示している。

96 h 浸漬した場合は重量減少が大きいので、アルミナはほとんど溶解してしまっていると考え、比表面積はすべて SiO_2 によるものと仮定すると、計算値 $4800 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-2}$ に対し、測定値 $5500 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-2}$ であり比較的良好一致する。したがって、比表面積の増加は、ほぼシリカゾルの効果によるものであると考えられる。

3. 2. 2 細孔分布の測定

陽極酸化条件 $50 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 基板を 15°C にて浸漬した基板について細孔分布を測定した。図 4 に単位みかけ面積当たりの細孔分布を示す。陽極酸化直後は直径 40 nm 付近に細孔径のピークがあるのに対して、シリカを被覆した後は 40 nm 付近の細孔はなくなり、10~20 nm へとシフトしている。陽極酸化皮膜をシュウ酸水溶液中に浸漬することで細孔径が拡大することがパワーワイドニング法として知られているが^{11,16)}、逆に小さくなっている。

Fig. 5 EPMA of cross section of the anodized aluminum plate after impregnation in the silica sol solution containing 4 wt% oxalic acid at 15°C .

また、 40°C 程度の温水に数時間陽極酸化皮膜を浸漬するとアルミナ層の細孔は水和、封孔され、焼成すると条件にもよるが細孔径が直径 4~20 nm 程度と小さくなる¹⁷⁾。念のため、 15°C の蒸留水中に 40 h 浸漬した基板の比表面積、細孔分布を測定したところ、陽極酸化直後とほぼ同じであった。 15°C では水和、封孔は生じていないことが確認された。

一方、シリカゾルの粒子径は 27 nm であることから、陽極酸化で生成した細孔内に十分浸入しうる。これらのことから、細孔径の変化はアルミナ層自体の変化ではなく、シリカ粒子が陽極酸化で生成した細孔内に浸入し、中を満たしたためであると考えられる。

3. 2. 3 EPMA による断面分析

陽極酸化を $50 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ で行い、基板を 15°C にて浸漬した基板について、基板断面の元素分布を EPMA により測定した。結果を図 5 に示す。浸漬時間 10 h ではアルミナ層の厚さ約 $120 \mu\text{m}$ に対して、Si は表面から $20 \mu\text{m}$ 付近までしか分布していない。浸漬直後は細孔径が小さいため細孔の途中までしかシリカ粒子が浸入できないためと考えられる。40 h 浸漬後はアルミナが溶解するため酸化層の厚さが薄くなるが、細孔壁の溶解とともにシリカ粒子が浸入しやすくなるため Si 層の厚さは大きくなり、96 h 浸漬では、完全にアルミナ層の底部まで Si が達している。また、アルミナ層の溶解のため、浸漬時間が長いほど Al の信号強度が弱くなっていく。

3. 2. 4 SEM による観察

基板のシリカゾルへの浸漬前後の表面および断面を SEM により観察した。陽極酸化条件は $50 \text{ A} \cdot \text{m}^{-2}$ 、シュ

ウ酸を添加したシリカゾルへ15℃にて96h浸漬したものと比較した。図6に表面の写真を示す。陽極酸化直後は直径50nmの細孔が観察された。シリカゾルへの浸漬後は直径30nm程度のシリカ粒子で覆われ、細孔は10~30nm程度である。両者とも細孔分布の測定結果とほぼ一致していることが確認された。

図7に断面の写真を示す。陽極酸化直後は酸化層全体はほぼ均一である。一方、シリカゾルに96h浸漬した後は、表面から20μm付近までは密な層であるが、それより内部は2~5μmくらいの大きな穴が生成している。アルミナの溶解により生成したものと考えられるが、N₂の吸脱着曲線からは直径数百nm以上の細孔は測定できないため、図4の細孔分布には現れていない。また、表1においてシリカの増加量より基板全体の重量の減少量がかなり大きい、このような大きい細孔が生成するためであることがわかった。触媒担体としての機能を考えると、直径10nm程度の細孔のみでは、酸化

層が厚いとガスの拡散が反応の律速となりやすいが、このような大きな細孔が存在するとガスが拡散しやすくなり、触媒担体として優れた特性が期待される。

3. 2. 5 被覆の機構

以上より推論されるシリカ被覆の機構を模式図として図8にまとめた。陽極酸化直後(①)の基板を、シュウ酸を添加したシリカゾルに浸漬した直後は、細孔が小さいため細孔内にシリカ粒子が入りにくい(②)。浸漬とともに細孔が拡大されシリカ粒子が細孔内まで入るようになるとともに細孔壁が溶解されるため膜厚が小さくなり(③)、最終的には、細孔壁が溶解し尽くし、大きな孔を生じる部分もできる(④)と考えられる。

Fig. 6 SEM photographs of the surface of the anodized aluminum plates before and after impregnation in the silica sol solution with 4wt% oxalic acid at 15°C.
Anodizing condition : 50 A・m⁻², 16h.

Fig. 7 SEM photographs of the cross section of the anodized plates before and after impregnation in the silica sol solution with 4wt% oxalic acid at 15°C.
Anodizing condition : 50 A・m⁻², 16h.

Fig. 8 Illustration of the silica coating on the anodized aluminum plate.

今後、触媒担体としての効果について、実際に触媒化して活性評価を行う必要がある。

4. 結 言

アルミニウム表面に SiO_2 担体層を形成させるため、コロイダルシリカゾルにシュウ酸を加え、陽極酸化基板を浸漬、焼成することにより、アルミナ層にシリカが浸入した、見かけ面積当たりの比表面積が大きい触媒担体に適した基板を調製できることが分かった。

ゾル温度が高く、浸漬時間が長い程、アルミナ層の溶解量が大きく、シリカ担持量が大きくなるが、アルミナ層の溶解量が大きくなりすぎると酸化層厚さが減少するため、シリカ担持量は減少した。

基板のキャラクタリゼーションの結果、アルミナが溶解するとともに、シリカが細孔内に浸入していくことによりシリカが被覆され、シリカの担持量に応じて、基板の見かけ表面積当たりの BET 比表面積が大きくなることが分かった。

謝 辞

本研究は通産省工業技術院の広域エネルギー利用ネットワークシステム(エコ・エネルギー都市プロジェクト)の一環として、新エネルギー・産業技術総合開発機構より委託を受けた(財)省エネルギーセンターからの再委託研究として実施した成果の一部である。ここに謝意を表する。

(Received June 16, 2000 ; Accepted August 30, 2000)

文 献

- 1) 村田 究, 亀山秀雄; 表面技術, 47, 173 (1996)
- 2) 亀山秀雄, 伊藤麻弥; ケミカル・エンジニアリング, 34, 314 (1989)
- 3) 山関憲一, 中安 智, 山本協子, 亀山秀雄; 化学工学論文集, 17, 267 (1991)
- 4) 村田 究, 亀山秀雄; アルトピア, 10, 9 (1993)
- 5) 村田 究, 山本協子, 亀山秀雄; 化学工学論文集, 19, 849 (1993)
- 6) 長沢 徹, 神谷幸雄, 山本協子, 亀山秀雄; 化学工学論文集, 20, 131 (1994)
- 7) 棚沢一郎監修, 西村隆夫, 小俣富男, 荻須吉洋 編; エコエネ都市システム, p. 93 (省エネルギーセンター, 1999)
- 8) 新山浩雄, 玉井正司, 金 在承, 越後谷悦郎; 石油学会誌, 24, 322 (1981)
- 9) 水野光一, 岩崎吉夫, 周沢 興, 鈴木正臣; 燃料協会誌, 60, 835 (1981)
- 10) 笠岡成光, 笠岡英司, 賀 徳華; 化学工学論文集, 17, 297 (1991)
- 11) 椎崎伸二, 永島郁男, 林谷正雄; 化学工学論文集, 24, 851 (1998)
- 12) O. Tokunaga, Y. Sato, T. Fukushima, S. Ogasawara; *Sekiyu Gakkaishi*, 33, 173 (1990)
- 13) M. Akiyoshi, H. Hattori, K. Tanabe; *Sekiyu Gakkaishi*, 30, 156 (1987)
- 14) 西澤 淳, 山本協子, 亀山秀雄, 応 衛勇, 椎崎伸二; 第 62 回化学工学会年会, L 303, (1997)
- 15) 竹田博光編, セラミックコーティング, p. 91 (日刊工業新聞社, 1988)
- 16) 馬場宣良; 電解法による酸化皮膜, p. 36 (槇書店, 1996)
- 17) 寺井 聡, 村田 究, 山本協子, 亀山秀雄; 化学工学論文集, 21, 1069 (1995)