

## N-1

## 球状中空シリカ - アルミナの壁厚制御とそのアンモニアボラン加水分解活性

## Wall thickness tuning of hollow silica-alumina spheres and their catalytic activity for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane

○外山直樹<sup>1</sup>, 梅垣哲士<sup>2</sup>, 徐強<sup>3</sup>, 小嶋芳行<sup>2</sup>\*Naoki Toyama<sup>1</sup>, Tetsuo Umegaki<sup>2</sup>, Qiang Xu<sup>3</sup>, Yoshiyuki Kojima<sup>2</sup>

Solid acid catalysts such as zeolite were effective for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane. However, there are few reports about solid acid catalysts, and the relation between their catalyst structure and their activity has not been clear. To clarify the relation, we have focused on hollow spherical structure. This work presents the effect of wall thickness tuning of hollow silica-alumina spheres and their catalytic activity for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane.

## 1. 緒言

水素は発生するエネルギーが大きく、燃焼した際に生成する物質が水のみであるため、環境負荷が少ない。しかし、安全性に課題が残されている。アンモニアボランは化学的に安定で水素貯蔵密度が高いため、上記の課題に対応する水素貯蔵材料として注目されている。さらに、アンモニアボランは触媒を用いて加水分解することにより、室温で高純度の水素が得られるという利点がある。先行研究では、シリカ - アルミナ系のゼオライトなどの固体酸触媒が報告されているが、その活性と構造の相関について検討がほとんどされていない<sup>[1]</sup>。当研究グループでは触媒活性と構造の相関について検討するため、高い活性を示すことが報告されているゼオライトと同じシリカ/アルミナ比で調製した球状中空シリカ - アルミナについて検討している。球状中空体を利用するメリットとして、球体であることからどの部分も均質であり構造の影響が見やすいという利点がある。さらに、本構造体においては中空空間あるいは中空壁内の細孔構造を制御することで分子ふるい効果も期待できる。本研究では、球状中空シリカ - アルミナの壁厚制御を行い、そのアンモニアボラン加水分解活性との関係について検討した。

## 2. 方法

スチレンモノマー 9 cm<sup>3</sup>, ポリビニルピロリドン 1.5 g, 2,2' - アゾビス(2 - メチルプロピオンアミジン)二塩酸塩 0.26 g を純水 100 cm<sup>3</sup> に加え、窒素ガスを 1 h 吹き込んだ後、70°C, 250 rpm で 24 h かくはんした。その結果、得られた懸濁液を 6000 rpm で 5 min 遠心分離し、この操作を 3 回繰り返す。エタノールに分散させポリスチレン(PS)溶液を得た<sup>[1]</sup>。この溶液 5~30 g に、アンモニア 3 cm<sup>3</sup>, アルミニウムイソプロポキシド 0.0057 g をエタノール 40 cm<sup>3</sup> に溶解させた溶液およびテトラエトキシシラン(TEOS) 1.551 × 10<sup>-4</sup> cm<sup>3</sup> を添加し、50°C で 1.5~24 h かくはんして前駆体を得た。なお、二段階コートは、PS 溶液量 7.5 g に同量のアンモニア、アルミニウムイソプロポキシド、エタノールおよび TEOS を添加し、50°C で 15 h かくはんし、再び同量のアンモニア、アルミニウムイソプロポキシド、エタノールおよび TEOS を添加し 24~72 h かくはんした。その後、焼成温度 600°C, 昇温速度 0.5°C・min<sup>-1</sup>, 保持時間 0 h で焼成し球状中空シリカ - アルミナを得た。活性試験は触媒 0.8 g, 0.0014 wt% のアンモニアボラン水溶液 3.5 cm<sup>3</sup> を使用して行い、発生した水素発生量から水素/アンモニアボランモル比を算出して活性を評価した。得られた試料のキャラクタリゼーションは、走査型電子顕微鏡(SEM)観察、透過型電子顕微鏡(TEM)観察、窒素吸着およびアンモニア昇温脱離で評価した。

## 3. 結果

PS 溶液量を調整することで球状中空シリカ - アルミナの壁厚を制御することを検討した。本研究では PS 溶液量を 5, 15 g として触媒を調製した試料および PS 溶液量を 7.5 g として二段階コートを行い触媒を調製した試料と、そのアンモニアボラン加水分解活性に与える影響を検討した。Figure 1 に PS 溶液量を 7.5 g で二段階コートの際のかくはん時間の影響の SEM 写真を示す。24 h の試料は、球状中空体の周りに微粒子を形成していた(Figure 1(a))。これは、かくはん時間が不十分であるためシリカおよびアルミナが PS 粒子の周りに十分にコートされていないことが原因として考

1 : 日大理工・院(前)・応化, 2 : 日大理工・教員・応化, 3 : 産業技術総合研究所

えられる。48 h の試料は均一な球状中空体を形成していることが確認できた (Figure 1(b))。72 h の試料では、24 h の試料と同様に球状中空体の周りに微粒子を形成している (Figure 1(c))。これは、長時間かくはんすることで促進剤として作用していたアンモニアが球状中空体を形成しているシリカおよびアルミナを再溶解することが原因として考えられる。また、PS 溶液量 5 g の試料は同様の傾向であり 24 h で形態は滑らかであった。Figure 2 に PS 溶液量を 15, 5 g で調製した試料および PS 溶液量を 7.5 g で二段階コートによって調製した試料の TEM 写真を示す。これらの図よりそれぞれの試料の壁厚は、約 5, 20 および 40 nm であることが確認された。これより、PS 溶液量を少なくすることで壁厚が厚くなり、球状中空シリカ-アルミナの壁厚が制御できることが示唆された。上記の試料を用いてアンモニアボラン加水分解活性試験を行った。Figure 3 にその結果を示す。壁厚が 5 nm の試料は、水素発生量が  $10 \text{ cm}^3$  であり、この結果から算出した水素/アンモニアボラン比は約 2.6 (理論値 3) である。一方、壁厚が 20 nm および 40 nm の試料は水素発生量  $9 \text{ cm}^3$ ,  $7 \text{ cm}^3$  であり、これらの結果から算出した水素/アンモニアボラン比は約 2.4, 1.8 となった。以上の結果より壁厚が増大することにより活性が低下することが明らかになった。この結果より、活性の違いが酸点および表面積にあると考え窒素吸着およびアンモニア昇温脱離による測定を行った。酸点の違いはなく、表面積は壁厚が薄くなるに伴い増大することが明らかになった。しかし、表面積の差ほど活性に大きな違いが出なかったのは、すべての試料において細孔径が約 10 nm ほど開いていることから中空壁内での反応も起こっているためと考えられる。

#### 4. まとめ

本研究の結果より、PS 溶液量を調整することで壁厚の制御ができることが確認された。また、PS 溶液量を少なくし、球状中空シリカ-アルミナを調製することで表面に微粒子を形成することが確認された。しかし、かくはん時間を長くすることで表面が均質になることが確認できた。活性は壁厚を薄くすることで、より高活性になることが確認できた。

#### 5. 参考文献

[1] M.Chandra,Q.Xu,*J.Power Sources* ,**159**, 855-860(2006).

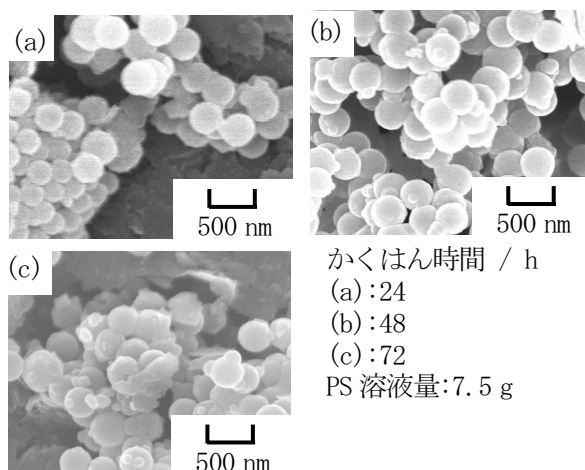


Figure 1 PS 溶液量 7.5 g で二段階コートにおけるかくはん時間の違いによる SEM 写真

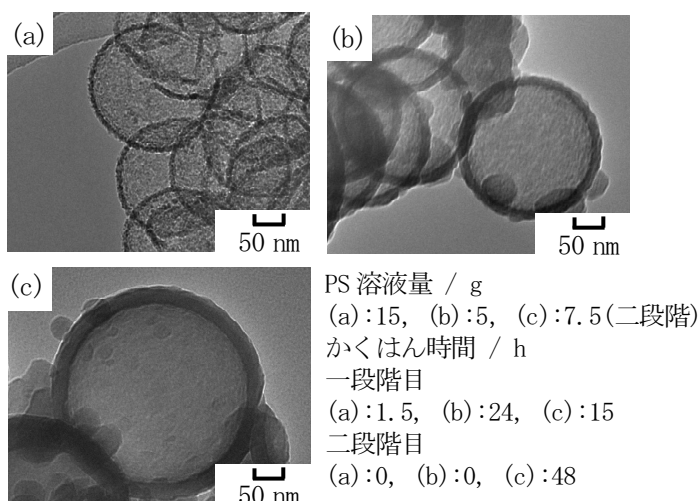


Figure 2 PS 溶液量の違いによる壁厚の TEM 写真

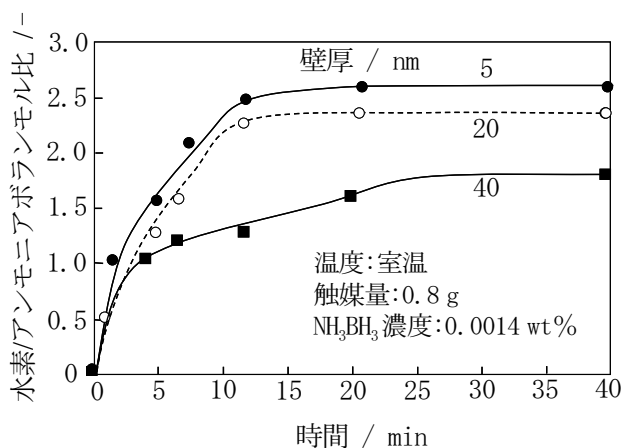


Figure 3 壁厚の違いによるアンモニアボラン加水分解活性