

N-5

## 多孔質球状中空ニッケル-ルテニウム-シリカ触媒のその場合成 アルカリ金属塩添加による触媒の粒径及び活性に対する影響

### In-situ Synthesis of Porous Hollow Nickel-Ruthenium-Silica Composite Sphere Catalyst Effect of Alkline Salt Addition on Catalyst Particle Size and Activity

○大田方統<sup>1</sup>, 梅垣哲士<sup>2</sup>, 小嶋芳行<sup>2</sup>\*Masamune Ohta<sup>1</sup>, Tetsuo Umegaki<sup>2</sup>, Yoshiyuki Kojima<sup>2</sup>

Abstract: The development of catalysts for hydrogen generation from hydrogen storage materials is indispensable for the development of renewable energy technology. We have investigated the hollow sphere catalyst formed by activating a nickel-ruthenium-silica composite precursor with a hydrogen storage material in the presence of a reducing agent. In this study, We investigated influence of adding alkline cations during the preparation of the precursor on the particle size of the catalyst. The catalyst prepared with Na/Si=1.25 showed a higher specific surface area and excellent catalytic activity for hydrogen generation from aqueous ammonia borane solution as compared with the sample without the additives.

#### 1. 緒言

近年, 化石燃料の大量消費などによる地球温暖化が進行する中, 代替エネルギー源として水素が注目されている。しかし, 水素は常温・常圧で気体であり貯蔵・運搬に関して様々な問題を抱えている。当研究グループでは, この課題を解決するための水素貯蔵材料としてアンモニアボランに着目し, ニッケル-ルテニウム-シリカ触媒について検討している。ニッケル-ルテニウム-シリカ触媒は, アンモニアボラン加水分解に対してニッケルおよびルテニウム単体系触媒と比較し高い活性を示し, ルテニウムと比較して安価である。また, この触媒活性は形状によって大きく変化する<sup>[1]</sup>。このことにより, 演者らは多孔質球状中空体に着目している。多孔質球状中空体は無数の細孔と中空空間を有するため, 比表面積の増加による活性の向上が期待できる。一方, これまでの検討で触媒粒径の均一性が低いことが課題であった。一方先行研究より, 本触媒と同様のシリカネットワークからなるゼオライトの粒径を, アルカリ金属の塩を添加して合成することで制御可能であることが既に報告されている<sup>[2]</sup>。本研究では, 多孔質球状中空体ニッケル-ルテニウム-シリカ触媒のその場合成を目的とし, 前駆体調製時のアルカリ金属塩/シリカ比の検討を行った。

#### 2. 実験

L(+)-アルギニン, 硝酸ニッケル六水和物および塩化ルテニウム n 水和物とともにアルカリ金属塩を純水に溶解させ, エタノール, テトラエトキシシランを添加し 70°C, 3h で加熱・攪拌を行う事により前駆体である球状中空ニッケル-ルテニウム-シリカ複合体を得た。得られた複合体に, アンモニアボラン, 水素化ホウ素ナトリウムを添加し, 50°Cで攪拌することによりその場合成を行い, 内部から水素ガスを発生させることにより, 多孔質球状中空ニッケル-ルテニウム-シリカ触媒を得た。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), レーザー回折式粒度分布測定(SALD), エネルギー分散型 X 線分析(EDX), X 線光電子分光分析(XPS), BET 式比表面積測定にて行った。また, アンモニアボラン加水分解活性反応は, 触媒存在下でアンモニアボラン 0.0870g と純水 25cm<sup>3</sup> を反応させ, ガス発生量をガスビュレットにより測定し評価した。

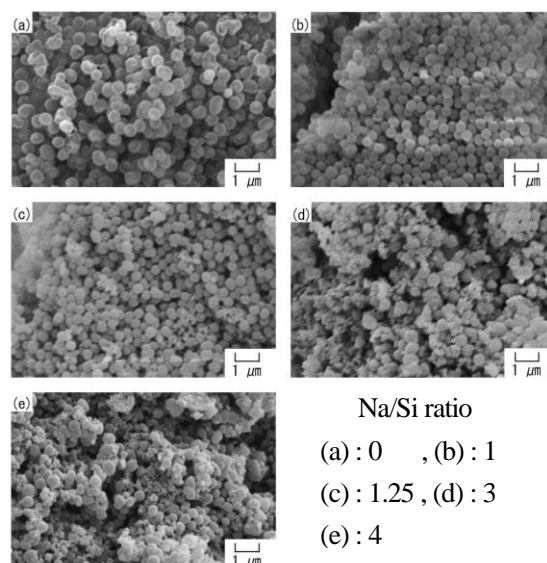


Fig.1 SEM images of nickel-ruthenium-silica composite precursor prepared with various ratios of Na to Si.

#### 3. 結果と考察

Fig.1 に各 Na/Si 原子比で調整した前駆体の SEM 写真を示す。

1 : 日大理工・院 (前)・応化 2 : 日大理工・教員・応化

(a), (b), (c), (d)および(e)の試料は, それぞれ Na/Si 原子比 0, 1, 1.25, 3, 4 で調製した. 図より, 全ての試料において 400nm 程度の球状粒子が確認された. また, (a)~(c)の試料と比較して, (d)および(e)の試料は一部微粒子の凝集も確認された. これは, 塩の添加量の増大に伴い多量の核が生成し, それらが互いに凝集したからだと考えられる.

Fig.2 に各 Na/Si 原子比で調整した前駆体の各種粒径変化を示す. (a)~(c)の試料においては添加量の増大に伴い粒径が減少したが, (d)および(e)の試料は(c)の試料と比較して粒径が増大した. これは, 形成された微粒子が凝集したためだと考えられる.

Table1 に各 Na/Si 原子比で調製した触媒の元素組成比を示す. すべての試料において活性種であるニッケルおよびルテニウムの総含有率は仕込み率である 7%を上回っていた. また, 触媒における活性種の総含有率は(d)>(c)>(b)>(e)>(a)の順に高いことが確認された. 一方で, すべての試料においてアンモニアボラン加水分解率は約 100%であり, 分解速度が(c)>(e)>(d)>(a)>(b)の順に高くなることが確認された. これより, 活性種の総含有率と相関がないことが示唆された. XPS の結果より, すべての試料においてニッケルおよびルテニウムの 0 係のピークのみが確認されたことから, Na/Si 原子比によらず含有している活性種の状態は同様であり, また含有率が 8.87%~13.19%の間では含有率が活性に与える影響は非常に小さいと考えられる.

Fig.3 に各 Na/Si 原子比で調整した試料における比表面積と水素発生速度の関係を示す. (a), (b)の試料と比較し(c)の試料は比表面積が増大していた. これは, Na/Si 原子比の増加に伴い試料の粒径が減少したためだと考えられる. また, (d)および(e)の試料は(c)の試料と比較して比表面積が減少した. これは, 形成された微粒子が凝集したためだと考えられる. ここで水素発生速度は, 比表面積の増大に伴い上昇した. これは, 比表面積の増大に伴い加水分解反応の反応場も増大したからだと考えられる, また, (e)の試料と比較し(d)の試料の比表面積は大きい水素発生速度はほぼ変化しなかった. これは(d)および(e)の試料中の微粒子の凝集体が活性に寄与しないからだと考えられる.

#### 4. 結言

Na/Si 原子比が 1.25 となるように塩化ナトリウムを添加し, 試料の粒径を減少させることで, 比表面積が増大し高活性な試料が調整できることが確認された. 一方で, さらに Na/Si 原子比を増大させることで微粒子の凝集体が形成し, 比表面積, 触媒活性が共に低下することが確認された.

#### 5. 参考文献

- [1] T. Umegaki. et al, "Fabrication of hollow nickel-silica composite spheres using L(+)-arginine and their catalytic performance for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane" ,Journal of Molecular Catalysis A: Chemical , Vol.371, pp1-7, 2013
- [2] W. Xie. et al, "Accelerated crystallization of magnetic 4A-zeorite synthesized from red mud for application in removal of mixed heavy metal ions" ,Journal of Hazardous Materials , Vol.358, pp441-449, 2018

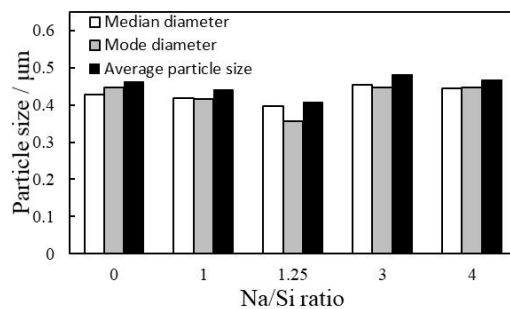


Fig.2 Dependence of particle sizes of nickel-ruthenium-silica composite catalysts on Na/Si ratios.

Table 1 Elemental composition of nickel-ruthenium-silica composite catalysts prepared with various Na/Si ratios.

Na/Si ratio	Component ratios / at.%*				
	Si	Ni	Ru	Na	Ni+Ru
0	91.13	3.06	5.81	—	8.87
1	90.41	4.47	5.12	0.01	9.59
1.25	87.88	5.14	6.97	0.00	12.11
3	86.77	4.62	8.57	0.04	13.19
4	90.47	4.28	5.22	0.02	9.51

\*Calculated from the results of EDX analysis

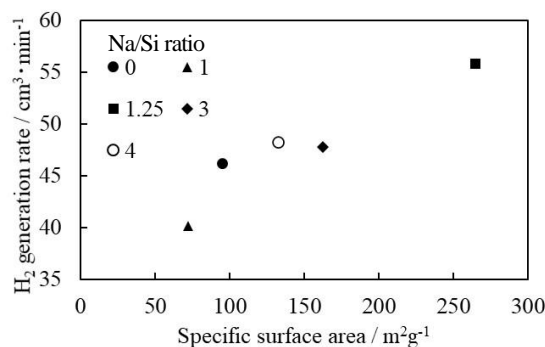


Fig.3 Relationship between specific surface area and hydrogen generation rate of nickel-ruthenium-silica composite catalysts.