

## アラネートの融点に影響を及ぼす因子の解明

関西大・工 竹 下 博 之

東北大・金研 中 森 裕 子、折 茂 慎 一

### 1. はじめに

アラネート等の錯体型水素化物は理論水素貯蔵容量が 5mass%以上と非常に高く、環境調和型エネルギーシステムとして普及が期待される水素エネルギーシステムにおける水素貯蔵媒体、中でも燃料電池自動車等の移動体の水素燃料貯蔵材料としての応用が期待されている。アラネートを水素貯蔵媒体として適用する上で解決すべき問題点は、水素化・脱水素化温度が高く、反応速度が遅いことである。これは、主として当該水素化物の水素化・脱水素化反応が、一般的な水素吸蔵合金と異なり構成金属原子の拡散・再配列を必要とすることにある。

我々は、構成金属原子の拡散能を改善するには、その融点の低下が極めて重要であると考えている。アラネートの融点を低下させるためには、その融点に影響を及ぼす因子を抽出することが不可欠である。そこで、本研究では、アラネートの融点に影響を及ぼす因子を明らかにし、その融点低下に資することを目的とする。ホウ素錯体型水素化物に関しては、東北大金研の折茂らによるラマン分光法等を用いた研究により、その振動モードと融点の間に密接な関係があることが示唆されている。この水素化物に類似した性質を持つと考えられているアラネートにおいても何らかの関係があることが期待される。

### 2. 研究経過

アラネートは予め有機溶媒中への溶解、ろ過、蒸発乾固により精製した試料を用いた。アラネート ( $\text{LiAlH}_4$  と  $\text{NaAlH}_4$ ) の純物質及びその混合物を作製し、その結晶構造、融解温度をそれぞれ粉末 X 線回折および示差走査熱量分析計を用いて分析するとともに、顕微ラマン分光分析により振動モードを測定した。顕微ラマン分光分析においては、昇温しながらの結合状態解析も行い、試料の融解挙動の確認も行った。得られた結果より、アラネートの融点と電子状態及び振動モードの間の相関について検討し、その融点に及ぼす因子の抽出を図った。なお、アラネートは危険物第 3 類の禁水性物質に指定されているため、実験操作は全て不活性ガス雰囲気中で行った。また、顕微ラマン分光分析においては、 $\text{NaAlH}_4$  については特に問題はなかったが、 $\text{LiAlH}_4$  およびこれらの混合物については、レーザーの出力によっては照射部分が熔解するという現象が発生し、出力を下げる必要があった。

### 3. 研究成果

$\text{NaAlH}_4$ 、 $\text{LiAlH}_4$  ともに、純物質についてはこれまで知られているのと同様のプロファイルが得られた。一方、混合物についてはピークの形状は純物質のそれと比べて余り大きな違いはなかったものの、 $\text{NaAlH}_4$  量の増加とともにピークの位置は  $\text{LiAlH}_4$  よりから  $\text{NaAlH}_4$  より連続的に変化する傾向が認められた。プロファイル分析により、このピークシフトは中間相の生成によるというより、これら二つのアラネートのピークの強度比がその含有量の変化とともに変化するにより生じている可能性が高いことが分かった。このことは、混合物の室温での粉末 X 線回折プロファイルが  $\text{NaAlH}_4$  と  $\text{LiAlH}_4$  の 2 相の存在を示すことと矛盾しない。昇温しながらの分析では、今回使用した混合物の組成が実際の共晶組成とずれていたものの、部分融解は認められており共晶型状態図の形成を示唆する結果となった。

### 4. まとめ

今回の分析の結果、混合物の部分融解挙動や混合物中の各相の結合状態について興味深い知見を得ることができた。混合したままの試料では、構成相は変化せず、またその結合状態についても有意な変化は起こっていないことがわかった。混合物の融解温度の直接測定に関しては、定量的なデータを得るには至らなかったものの、定性的には、単体の融点より低い温度での部分融解挙動を確認することができ、 $\text{NaAlH}_4$ - $\text{LiAlH}_4$  擬二元系が共晶型状態図を形成する可能性が高いことが分かった。

### 5. 発表（投稿）論文

現在、投稿論文 2 報を準備中である。