

## 研究課題名

低温で融解する錯体水素化物混合物の水素吸蔵・放出特性に関する研究

## 研究代表者名

関西大学・化学生命工学部・竹下博之

## 研究分担者名

関西大学大学院・理工学研究科・山本亮子  
 関西大学大学院・理工学研究科・畑本大貴  
 関西大学・化学生命工学部・宮崎友司郎  
 東北大学・金属材料研究所・高木 成幸  
 東北大学・金属材料研究所・松尾 元彰  
 東北大学・金属材料研究所・折茂 慎一

## 1. はじめに

錯体系水素貯蔵材料の水素貯蔵・放出反応速度の改善のための一つの方策として、流体化（融解）により構成イオンの移動を容易にすることが挙げられ、アミド系などで顕著な効果が現れることが分かっている。しかしながら、（平衡温度にもよるが）どの程度低温まで反応速度の改善が可能であるか、あるいは適用可能な系に制約があるか否か、という点については不明な点が多い。特に前者については、より低融点であると考えられる擬二元系等の錯体水素化物の混合物により評価を行う必要があると考えられるが、その基礎となる擬二元系状態図の整備すら不十分な状況にある。以上のことから、本課題では、(1)擬二元系状態図の作成、(2)状態図の作成を通して見出した低融点の混合物による水素吸蔵・放出特性の評価、という2段階の検討により、上記の点についての知見を得ることを目標とする。対象とする系については、 $\text{LiBH}_4\text{-NaBH}_4$  擬二元系などのボロハイドライド系と、これまでの検討により概要は明らかではあるが、状態図の細部に不明な点が残る  $\text{LiNH}_2\text{-NaNH}_2$  擬二元系などのアミド系とした。

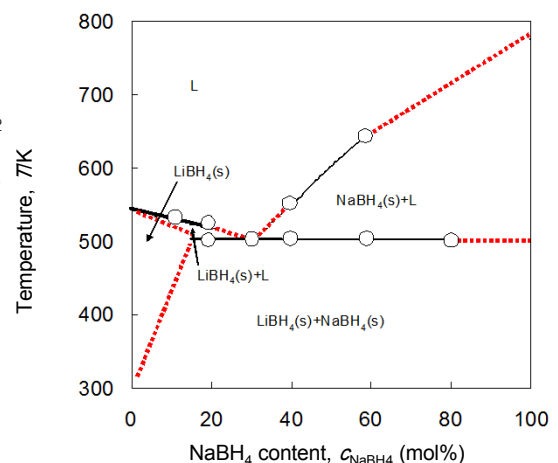
## 2. 研究経過

$\text{LiBH}_4\text{-NaBH}_4$  擬二元系および  $\text{LiNH}_2\text{-NaNH}_2$  擬二元系ともに、原料の  $\text{LiBH}_4$  と  $\text{NaBH}_4$ 、および  $\text{LiNH}_2$  と  $\text{NaNH}_2$  を種々のモル比となるよう秤量し、乳鉢・乳棒で混合した。混合物の熱的挙動に関しては示差走査熱量分析を、構成相についてはX線回折装置、フーリエ変換赤外分光法および顕微ラマン分光法を、また混合物の融解・凝固の挙動についてはレーザー顕微鏡によるその場観察を、それぞれ実施した。水素化特性については、今回はジーベルツ型装置、残留ガス分析装置（四重極型質量分析計）および高圧型示差走査熱量分析を用いて評価した。いずれの実験においても、水蒸気や酸素を極力除去した雰囲気下での試料の取り扱いを行った。

なお、 $\text{LiBH}_4\text{-NaBH}_4$  擬二元系については、状態図の概形を得ることはでき、後述するように共晶系と考えられたが、共晶組成については十分には明らかにできなかったため、水素化特性については評価していない。一方、 $\text{LiNH}_2\text{-NaNH}_2$  擬二元系については、これまで検討が不十分であった70～100mol% $\text{NaNH}_2$ の組成について検討したところ、混合物が非常に分解やすく再現性のよいデータを得ることが困難であったため、逆に混合物の分解特性をおもに検討することとした。

## 3. 研究成果

$\text{LiBH}_4\text{-NaBH}_4$  擬二元系の示差走査熱量分析では、1)広い混合物組成範囲にて、約500Kでの可逆的な反応または相転移を示すピークが出現、2) $\text{LiBH}_4$ の低温相と高温相の相転移温度が約10K低下、という2点の特徴が表れた。上記2)

図1  $\text{LiBH}_4\text{-NaBH}_4$  擬二元系の相図(概略図)

