

高濃度リチウムおよびナトリウム塩を用いた水系電解質における水の溶液構造と電子状態

(近畿大学¹) ○森澤 勇介¹、東 翔一¹、難波 綾乃¹、和氣 諒太郎¹

Relation between solution states and electronic states of water in high concentrated lithium and sodium salt aqueous electrolytes. (¹ School of Science and Engineering, Kindai University)
○Yusuke Morisawa¹, Shoichi Higashi¹, Ayano Nanba¹, Ryotarou Wake¹

High-concentration lithium and sodium salt aqueous solutions exhibit excellent properties as electrolytes at ultra-high concentrations ($m > 18 \text{ mol kg}^{-1}$), such as hydrate-melt and water-in-salts, show a great property, for example, wide range of electrochemical stability. Changes in the electronic state of water due to cation coordination are thought to be a contributing factor to such the unique nature of this state. It is also known that the hydrogen bond structure with anions changes depending on the salt concentrations. In this study, we will observe the electronic state of water using attenuated total internal reflection far-UV spectroscopy (ATR-FUV), and examine the solution structure using near-infrared spectroscopy in the same solution. In case of the very high concentration of electrolyte in aqueous solutions, FUV spectroscopy shows that the first electron transition of water shifts to a higher energy due to the coordination of the cations to the n-electron of oxygen. On the other hand, using NIR spectroscopy, changes in the hydrogen bond structure of water were clearly observed as shifts of frequency of overtone. Regarding changes in hydrogen bonds, differences were observed between lithium and sodium salts.

Keywords : Aqueous electrolyte; hydrate melt; storage battery

高濃度のリチウムおよびナトリウム塩水溶液は、ハイドレイトメルトや water-in-solt と呼ばれるような超高濃度 ($m > 18 \text{ mol kg}^{-1}$) 領域では、気化学的安定性が大幅に向上するなど、電解質として優れた特性を示します。カチオン配位による水の電子状態の変化によって水の酸化が阻害されることにより、このような独特の性質に寄与する要因であると考えられています。また、陰イオンとの水素結合およびカチオンとの構造変化によって、電極表面への不動態膜の形成が進むと考えられています。本研究では、減衰全反射遠紫外分光法(ATR-FUV)を用いて水の電子状態を観察し、同じ溶液中での近赤外分光法を用いて溶液の構造を調べます。すでに、リチウムにおいて報告したように[1], ナトリウムにおいても水溶液中の電解質の濃度が非常に高い場合、FUV 分光法は、酸素の n 電子へのカチオンの配位により、水の第一電子遷移がより高いエネルギーにシフトしたことをとらえました。一方、近赤外分光法を用いると、水の水素結合構造の変化が倍音の周波数の変化としてはっきりと観察されました。水素結合の変化については、リチウム塩とナトリウム塩で違いが見られました。

[1] Ueno N., Takegoshi M., Zaitseva A., Ozaki, Y., Morisawa Y., “Experimental verification of the increased electronic excitation energy of water in hydrate-melt via ATR-far ultraviolet spectroscopy,” *J. Chem. Phys.* **2022**, 156 (7) 074705