



亜鉛電解液の溶液構造解析

西村 真一, Seonjae KO
東京大学

キーワード : 溶液構造, 亜鉛, 電池, めっき

1. 背景と研究目的

亜鉛のめっきや電析は表面被覆や電池反応などへの応用を志向した研究が古くから行われている。我々は、これらの反応に使用される亜鉛電解液を対象として、塩濃度や対アニオン、溶媒などを制御因子とした研究開発を行っている。本課題においては、主として塩化亜鉛水溶液を元に、種々の設計変数を調整した電解液について、Zn *K* 端 X 線吸収分光により Zn 周囲の環境を主とした電解液構造を解析し、電解液特性の変化に関連した化学情報の抽出を試みた。

2. 実験内容

塩化亜鉛を主要な溶質とする所定の濃度の水溶液、および有機溶媒などを加えた混合溶液を測定試料とし、厚み可変式の液体用測定セルに溶液を充填し、透過率が適当になるように光路長を試料ごとに最適化して測定を行った。すべての試料について、亜鉛 *K* 吸収端についてのみ測定した。測定光学系は電離箱を検出器に使用した透過型とし、透過光用電離箱のさらに下流に亜鉛箔においてエネルギー参照用のスペクトルも同時測定した。エネルギー走査はステップ式とし、標準の取得間隔とエネルギー走査範囲を採用した。

3. 結果および考察

古くから Raman 分光、X 線/中性子全散乱、X 線吸収分光などで調べられてきているとおり、溶液中における亜鉛イオンへの配位構造は、存在する配位子やそれらの濃度に依存して大きく変化する。 $[1,2]$ 塩化亜鉛水溶液においては $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{ZnCl}_4]^{2-}$ を中心として、これらの配位子が部分的に置換された錯体の比率が種々の濃度に依存して変化する。今回の ZnCl_2 水溶液の測定結果においても、Fig. に示すとおり、吸収端近傍構造および広域微細構造に変化が認められ、水和錯体から塩化物イオン配位した 4 配位錯体へと支配的な配位構造が変化している様子が見て取れる。このような測定結果を分子動力学計算と対応づけて、より詳細な溶液構造を解析するとともに、計算機シミュレーションに用いる力場の性能評価などを進めている。

4. 参考文献

- H.Kanno and J. Hiraichi, *J. Raman Spec.* 9(2), 1980, 85--89.
- D.H.Powell *et al.*, *Mol. Phys.* 71(5), 1990, 1107--1116.

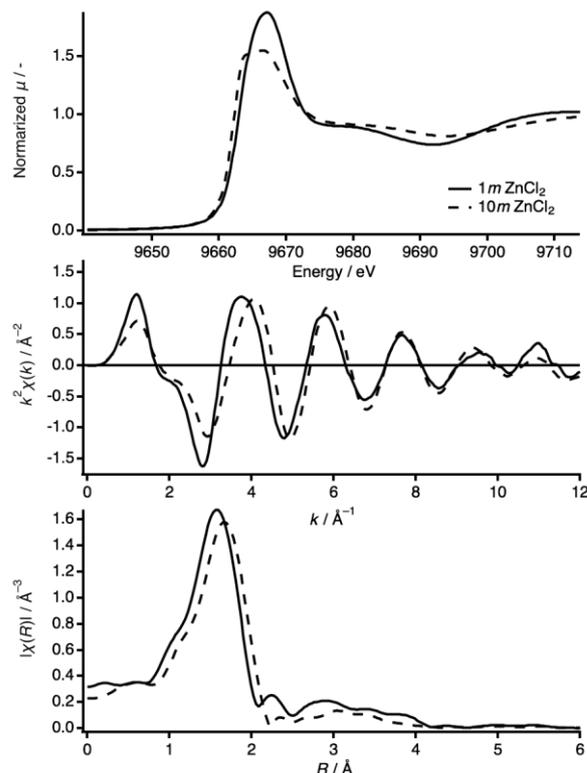


Fig. ZnCl_2 水溶液(1 and 10 *m*)の X 線吸収スペクトルの吸収端近傍構造、広域微細構造振動、およびそのフーリエ変換。