

近赤外分光法による水酸化リチウム水和機構の検討

○竹内 雅人¹, 黒沢 涼², 劉 醇一², 松岡 雅也¹

¹大阪府立大学大学院 工学研究科, ²千葉大学大学院 工学研究院

Investigation on the mechanism of LiOH hydration using Near infrared spectroscopy

○Masato Takeuchi¹, Ryo Kurosawa², Junichi Ryu², and Masaya Matsuoka¹

¹Osaka Prefecture University, ²Chiba University

1. はじめに

Mg(OH)₂ の脱水および MgO の水和反応を利用した化学蓄熱材料が研究されている。Mg(OH)₂ は約 370℃ で脱水反応が進行するが、Mg(OH)₂ に種々の Li 化合物を担持すると、脱水温度が 250~300℃ まで低温化する^{1,2)}。筆者らはこれまで、中赤外および近赤外分光法を用いて、Mg(OH)₂ の脱水および MgO の水和機構および Li 化合物の添加効果について報告してきた^{3,4)}。本研究では、近赤外分光法を用いて、水酸化リチウムの水和状態の違いに基づく構造変化、水和機構について考察した。

2. 実験項

水酸化リチウム一水和物 (LiOH·H₂O) および無水物 (LiOH) は、それぞれナカライテスク、東京化成より購入した。水和水を含まない水酸化リチウムは、上記の LiOH を 150℃ で 24 h 乾燥することで得た。この LiOH (無水物) を室温 (相対湿度 60%) で静置し、水和する過程の NIR スペクトルを測定した。測定には、近赤外測定用にカスタマイズした FT-NIR 分光光度計 (FT/IR-4700 日本分光) を用いた。

3. 結果と考察

Fig. 1 には、LiOH·H₂O および LiOH の NIR スペクトルを示す。(a) LiOH·H₂O (as-received) では、7137 cm⁻¹ と 6970 cm⁻¹ に吸収が観測され、前者は LiOH·H₂O 層間の OH⁻、後者は結晶水に帰属できる。(b) LiOH (as-received) では、LiOH 表面の OH⁻、および層間の OH⁻ に基づく吸収がそれぞれ 7340 cm⁻¹ と 7171 cm⁻¹ に観測されたのに加え、一水和物に基づく吸収 (7137 cm⁻¹ と 6970 cm⁻¹) が観測された。この結果は、未開封の試薬を開封した直後でも、10~20%の一水和物が混入していることを示唆している。この LiOH (as-received) を 150℃ で乾

燥させた試料のスペクトル(c)では、一水和物に基づく吸収が消失し、無水物に基づく吸収のみが観測された。これらの知見に基づき、LiOH (無水物) が水和する過程の NIR スペクトルを測定し、その水和機構を考察したところ、LiOH 層間の OH⁻ の水和は二次反応に従うのに対し、表面 OH⁻ の水和は二次反応では解析できなかった。これらの詳細について報告する。

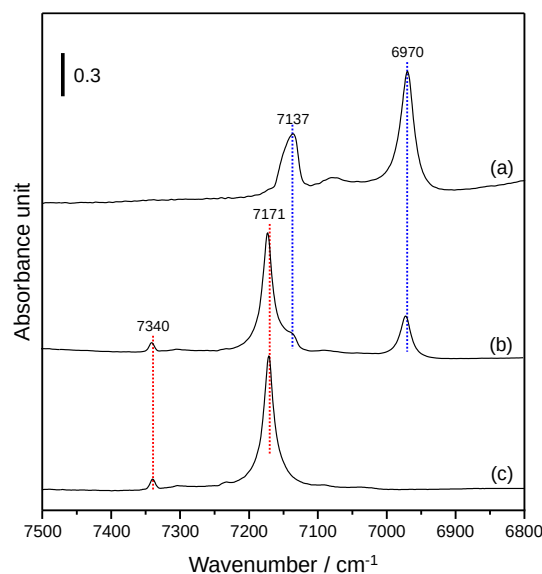


Fig. 1 NIR spectra of (a) LiOH·H₂O (as-received), (b) LiOH (as-received), and (c) LiOH after drying at 150 °C for 24 h.

文 献

- 1) H. Ishitobi, K. Uruma, M. Takeuchi, J. Ryu, Y. Kato, *Appl. Therm. Eng.*, **50**, 1639–1644 (2013).
- 2) R. Kurosawa, M. Takeuchi, J. Ryu, *ACS Omega*, **4**, 17752–17761 (2019).
- 3) R. Kurosawa, M. Takeuchi, J. Ryu, *J. Phys. Chem. C*, **125**, 5559–5571 (2021).
- 4) A. Kondo, R. Kurosawa, J. Ryu, M. Matsuoka, M. Takeuchi, *J. Phys. Chem. C*, **125**, 10937–10947 (2021).

*E-mail: masato-t@chem.osakafu-u.ac.jp