

有機溶媒に溶解した鉄イオンの配位状態

Coordination state of Fe ions dissolved in organic solvent

筑波大数物群¹, 筑波大数物系², 筑波大 TREMS³, 高輝度光科学セ⁴, 高エネルギー加速器研究機構(KEK)⁵

○井上 大¹, 小松俊輝¹, 丹羽秀治^{1,2,3}, 伊奈稔哲⁴, 仁谷浩明⁵, 阿部 仁⁵, 守友 浩^{1,2,3}

Grad. Sch. Pre and Appl. Sci., Univ. Tsukuba¹, Fac. Pre and Appl. Sci., Univ. Tsukuba²,

TREMS, Univ. Tsukuba³, JASRI⁴, High Energy Accelerator Research Organization(KEK)⁵

○Dai Inoue¹, Toshiki Komatsu¹, Hideharu Niwa^{1,2,3}, Toshiaki Ina⁴, Hiroaki Nitani⁵,

Hitoshi Abe⁵, Yutaka Moritomo^{1,2,3}

E-mail: s2130038@s.tsukuba.ac.jp

電気化学ゼーベック係数 ($\alpha = dV/dT$, T , V は電極温度、酸化還元ポテンシャル) は熱エネルギーハーベスティングにとって鍵となる重要なパラメータである。我々は、 FeCl_2 と FeCl_3 を溶解させた有機溶液の α が顕著な溶媒依存性を示すことを報告している[1]。本研究では、 Fe^{2+} および Fe^{3+} の配位状態を X 線吸収分光 (XAFS) で詳細に調べた。

XAFS 測定は、PF の BL-9C ビームラインおよび SPring-8 の BL01B1 ビームラインで行った。試料は 100mM $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ または 100mM $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を溶解させた有機溶液である。用いた有機溶媒は、メタノール(Me), エタノール(Et), 1-プロパノール(Pr), 1-ブタノール(Bu), エチレングリコール(EG), アセトン(acetone), ジメチルホルムアミド(DMF), N-メチル-2-ピロリドン(NMP)である。得られた EXAFS スペクトルを、酸素に配位されたモデル (O モデル) と塩素で配位されたモデル (Cl モデル) の両方で解析し、信頼度因子の低いものを選んだ。

図 1 に、各溶液の鉄イオン周りの配位数と結合長を示す。白抜きが Fe^{2+} 、黒塗りが Fe^{3+} に対応する。丸は酸素モデル、三角は塩素モデルの結果である。 Fe^{2+} の配位数と結合長を group I (Me, EG), group II (Et, Pr, Bu), group III (DMF, NMP) とする。

また、溶媒の種類にかかわらず、結合長が 2.20Å 程度、配位数が 4-5 程度となった。他方、 Fe^{2+} の配位状態は、溶媒に強く依存した。EG と Me (Group I) では、酸素が配位しており、結合長が 2.13Å 程度、配位数が 6 程度となった。Et, Pr, Bu (Group II) では、酸素が配位しており、結合長が 2.10Å 程度、配位数が 3-4 程度となった。DMF、NMP (Group III) では、塩素が配位しており、結合長が 2.25Å 程度、配位数が 3-4 程度となった。発表では、Fe イオンまわりの配位状態と α との相関について考察する。

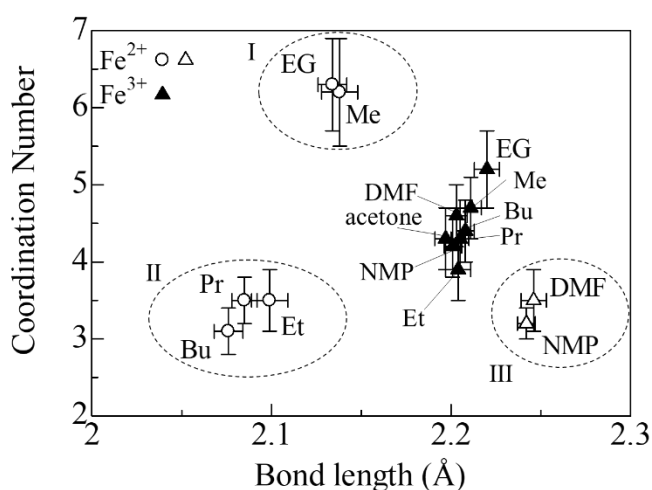


図 1：鉄イオン周りの配位数と結合長。白抜きが Fe^{2+} 、黒塗りが Fe^{3+} に対応する。丸は酸素モデル、三角は塩素モデルの結果である。 Fe^{2+} の配位数と結合長を group I (Me, EG), group II (Et, Pr, Bu), group III (DMF, NMP) とする。

[1] D. Inoue *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **90**, 033602(2021)