

# 有機溶媒に溶解した Fe イオン近傍・中距離クラスター構造の解明

茨城大学 学術研究院応用理工学野 電気電子システム工学領域

井上 大

## 1. はじめに

環境熱や体温を電力へと変換するエネルギーハーベスティング技術は、ゼロエミッション社会、そしてSDGsを達成するために不可欠な基盤技術である。近年、エネルギーハーベスティング・デバイスとして、酸化還元電位の温度依存性を利用した液体熱電変換LTE(図1)が注目を集めている[1]。LTEの性能は性能指数 $ZT$  [ $= \alpha^2 T / \rho \kappa$  :  $\alpha$ は電気化学ゼーベック係数、 $\rho$ は溶液の抵抗率、 $\kappa$ は熱伝導率、 $T$ は温度]の大きさで決定される。

## 2. 液体熱電変換の効率化と課題

これまでの研究でLTEにおいて、溶液の粘性率 $\eta$ はこれらの性能パラメータを支配するキーパラメータであることが明らかになった[2,3]。さらに $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ 有機LTEの熱電変換性能が水系LTEを凌駕することを見出した[4]。 $\eta$ を制御し巨大 $ZT$ 材料創出するためには、 $\eta$ の溶媒依存性、濃度依存性の起源を微視的に明らかにすることが必要である。本研究の目的は $\eta$ の物理的意味を微視的に理解するために、有機溶媒に溶解したFeイオン近傍・中距離秩序構造を明らかにすることである。そのために本研究では酸化還元対周りの第二配位圏以降に着目し、X線小角散乱測定からクラスター形状や構造の濃度依存性、有機溶液依存性を明らかにする。また、赤外吸収分光測定、分子動力学計算から散乱ピークを帰属し、Feイオン周りの溶媒構造を明らかにする。

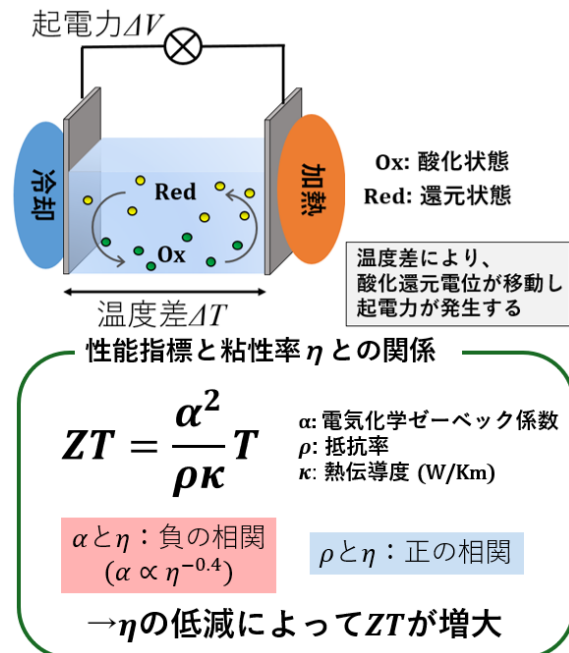


図 1. 液体熱電変換 LTE の概略図性能パラメータと粘性率との関係

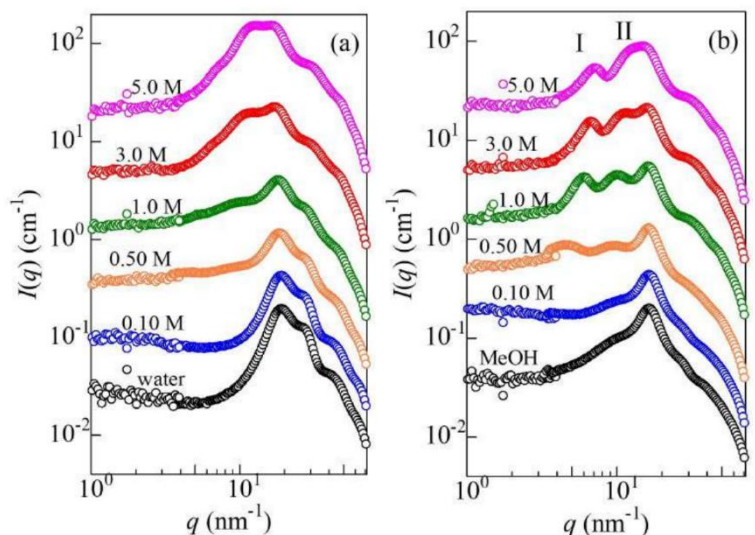


図 2. SWAXS スペクトル(a)水溶液、(b)MeOH 溶液

### 3. 実験結果・考察

#### 3.1 X線小角・広角散乱測定(SWAXS)

図2に過塩素酸鉄(III)を溶解させた水溶液、メタノール溶液におけるSWAXSスペクトルの濃度依存性を示す。濃度の増大に伴い、(a)では約 $9.5 \text{ nm}^{-1}$ に、(b)では約 $5, 9.5 \text{ nm}^{-1}$ にピークが立ち上がっていることが確認できる。メタノール溶液について、立ち上がっているピークを低 $q$ 側からピークI、ピークIIと定義する。さらにこれらのピークは高 $q$ 側へピークシフトしていることが確認できる。現れた散乱ピークについて、各散乱ピークの濃度依存性を図3に示す。いずれの散乱ピークも濃度の増大に伴いピーク距離は減少傾向にあることが確認できる。このピークの帰属を行うために、分子動力学(MD)計算を行った。

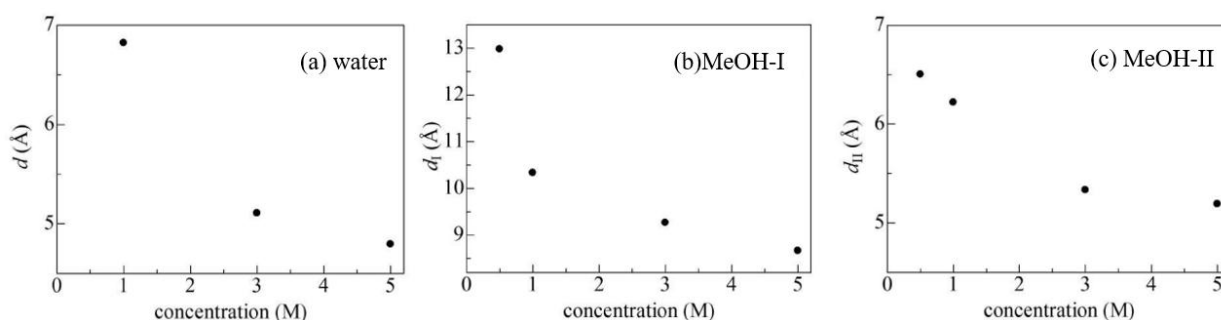


図3. 散乱ピークの濃度依存性

#### 3.2 分子動力学(MD)計算

溶液構造は古典分子動力学(MD)計算によってモデル化を行った。MD計算はLAMMPSソフトウェアを用いて行った[5]。図4に $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ 5M水溶液におけるMD計算のスナップショットを示す。単位法の一边を $50 \text{ \AA}$ とし、周期的境界条件下での計算を行った。力場はLennard-Jones(LJ)ポテンシャルおよびCoulombicポテンシャルを用いた。また、水分子はSPC/Eモデル、メタノール分子はOPLS-AAモデルを採用した。エネルギー最適化(緩和計算)は $300 \text{ K}$ で $100 \text{ ps}$ 、NVTアンサンブルで行った。タイムステップは $1 \text{ fs/step}$ である。計算後の系において、二体分布関数を計算

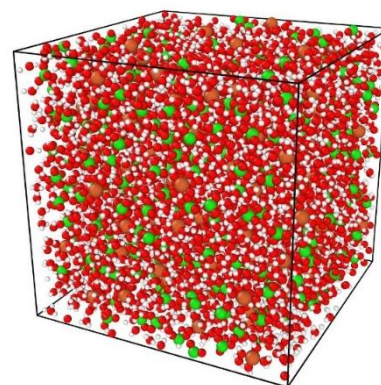


図4.  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ 5M水溶液におけるMD計算のスナップショット

し、濃度依存性を調べた。図5に $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$ 水溶液、メタノール溶液における二体分布関数の濃度依存性((a)水溶液 Fe-Cl、(b)メタノール溶液 Fe-Cl、(c)メタノール溶液 Fe-Fe)を示す。水溶液、メタノール溶液ともにFe-Cl二体分布関数では(a, b)、濃度の上昇によって約 $7.5 \text{ \AA}$ のピーク強度が減少し、約 $5 \text{ \AA}$ のピーク強度が増大していることが確認できる。このピーク変化が前述のSWAXSプロファイルの濃度変化と対応していることから、水溶液の散乱ピーク、メタノール溶液の散乱ピークIIはFe-Cl由来であることが示唆される。また、メタノール溶液のFe-Fe二体分布関数(c)では、濃度上昇に伴い $12 \text{ \AA}$ 付近のピーク強度が減少し、 $9 \text{ \AA}$ 付近のピーク強度が増大していることが確認できる。このピーク変化が前述のSWAXSプロファイルの濃度変化と対応していることから、メタノール溶液の散乱ピークIはFe-Fe由来であることが示唆される。

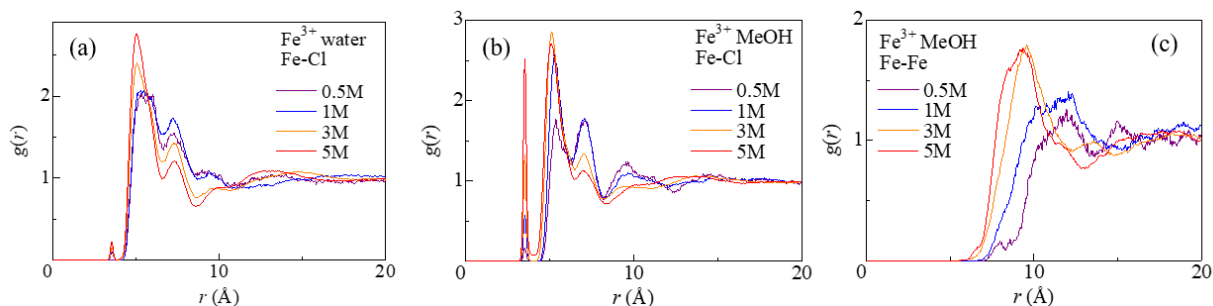


図 5.  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$  水溶液、メタノール溶液における二体分布関数の濃度依存性、(a)水溶液 Fe-Cl、(b)メタノール溶液 Fe-Cl、(c)メタノール溶液 Fe-Fe

### 3.3 赤外吸収分光測定(FTIR)

赤外吸収分光測定(FTIR)測定はイオンの振動ピークをプローブする強力な実験手法である。振動ピークの濃度依存性を調べることで溶液構造の変化に関する情報を間接的に得ることができる。図 6 に  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$  水溶液、メタノール溶液における赤外吸収分光スペクトルの濃度依存性を示す。(a)水溶液において、低濃度では  $1100 \text{ cm}^{-1}$  にピークが確認できる。このピークは  $\text{ClO}_4^-$  の  $\nu_3$  バンドに帰属される。濃度が増加するにつれ、 $1100 \text{ cm}^{-1}$  のピークが低波数側にピークシフトしていることがわかる。先行文献より、過塩素酸鉄(III)の塩では  $1050 \text{ cm}^{-1}$  に特徴的なピークが出現し[6]、結晶構造  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_3$  を形成することが報告されている[7]。これらのことから、高濃度領域では Fe-( $\text{H}_2\text{O}$ )- $\text{ClO}_4$  のイオンペアリングが生じていることが示唆される。メタノール溶液についても同様に  $1100 \text{ cm}^{-1}$  から低波数側へのピークシフトが確認されるため、Fe-(solvent)- $\text{ClO}_4$  のイオンペアリングが生じていることが推測される。

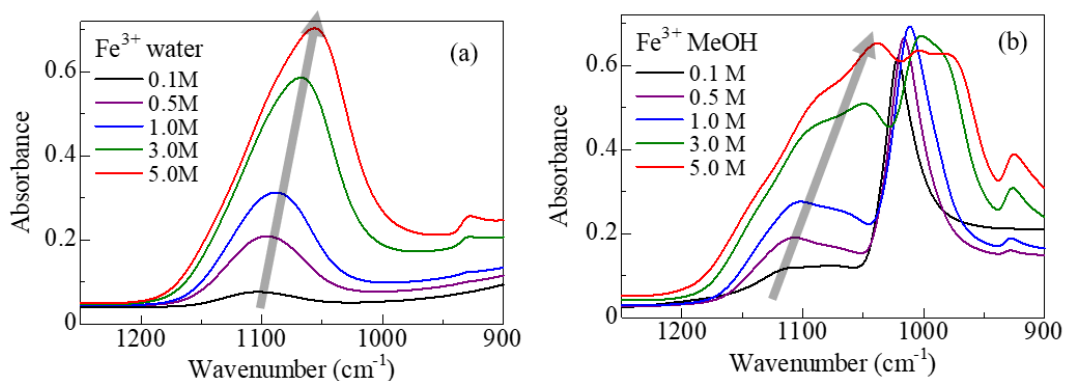


図 6.  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$  水溶液、メタノール溶液における赤外吸収分光スペクトルの濃度依存性

## 4. まとめ

本研究では、 $\text{Fe}^{3+}$  周りの溶媒和構造の溶質濃度依存性を SWAXS、FT-IR、MD により調査した。これらの結果から濃度増加によって、Fe-Cl、Fe-Fe の中距離秩序構造が形成されていることが示唆された。今後、中距離秩序構造が粘性率および熱電特性に与える影響を明らかにすることで、高効率な液体熱電変換材料開発の設計指針を確立し、材料探索を推し進めていきたい。

## 謝辞

本研究は（公益財団法人）天野工業技術研究所、2025年研究助成を受けて実施されました。ここに記して謝意を示します。MD計算は分子科学研究所の計算機を用いて行いました（課題番号：24-IMS-C408, 25-IMS-C365）。本研究に関わったすべての方々に深く感謝申し上げます。

## 参考文献

- 1) Duan *et al.*, *Nat Commun.* **9**, 5146(2018)
- 2) D. Inoue, and Y. Moritomo, “Concentration dependence of resistance components in solutions containing dissolved Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>”, *RSC adv.* **14**, 9 6292(2024)
- 3) D. Inoue, H. Niwa, H. Nitani and Y. Moritomo, “Scaling relation between electrochemical Seebeck coefficient for Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> in organic solvent and its viscosity”, *J. Phy. Soc. Jpn. Lett.* **90**, 3 033602(2021)
- 4) A. Wake, D. Inoue and Y. Moritomo, *Appl. Phys. Exp.*, **15**, 5, 054002(2022)
- 5) Thompson AP, et al. *Comput Phys Commun.* **271**, 108171(2022).
- 6) E. Hennings, H. Schmidt, W. Voigt, Crystal structure of iron(III) perchlorate nona-hydrate, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Rep. Online* **70** 477e479(2014)
- 7) W. Li, Chongjie G. Jun Ma, J. Qiu, S. Wang *Materials Today Energy* 30 101147(2022)