

(様式第5号)

## XAFSによる溶液中のポリヨウ素イオンの解析 In-situ XAFS analysis of oxide nanoparticles synthesized by the supercritical method

西堀麻衣子<sup>1,2)</sup>・茶円順文<sup>2)</sup>・宮野陽<sup>2)</sup>

Maiko Nishibori<sup>1,2)</sup>・Nobufumi Chaen<sup>2)</sup>・Akira Miyano<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>東北大学、<sup>2)</sup>九州大学

<sup>1)</sup>Tohoku University, <sup>2)</sup>Kyushu University

- ※1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より1人以上）。

### 1. 概要（注：結論を含めて下さい）

高いゼーベック係数を示す $\alpha$ シクロデキストリン（ $\alpha$ -CD）の水酸基をメチル化したヘキサキス（2,4,6-トリ-O-メチル） $\alpha$ シクロデキストリン（Me- $\alpha$ -CD）は、包摂されたヨウ素の構造に変化が生じるためと考えられている。本研究では、X線吸収分光測定によりCD包接化合物中のポリヨウ素イオンの価数および構造を検討した。その結果、Me- $\alpha$ -CD-Iは、固体状態あるいは水溶液中に関わらず、ヨウ素間結合距離を保ったまま、電子状態が異なることが示唆された。

### (English)

Hexakis(2,4,6-tri-O-methyl) $\alpha$ -cyclodextrin (Me- $\alpha$ -CD), a methylated hydroxyl group of  $\alpha$ -cyclodextrin ( $\alpha$ -CD), is considered to show a high Seebeck coefficient due to the change in the structure of the inclusion iodine. In this study, the valence and structure of poly iodine ions in CD inclusion compounds were investigated by X-ray absorption spectroscopy. The results suggest that the electronic state of Me- $\alpha$ -CD-I is different in solid-state and aqueous solution, while the bond distance between iodine is maintained.

### 2. 背景と目的

熱電池材料として知られている $\alpha$ シクロデキストリン（ $\alpha$ -CD）・ポリヨウ素包摂錯体水溶液は、ゼーベック効果とポリヨウ素のCDへの包摂反応を利用している。近年、 $\alpha$ -CDの水酸基をメチル化したヘキサキス（2,4,6-トリ-O-メチル） $\alpha$ シクロデキストリン（Me- $\alpha$ -CD）を用いることで、高いゼーベック係数を示すことが報告された[1]。これは、包摂されたヨウ素の構造に変化が生じるためと考えられているものの、包接化合物中のポリヨウ素イオン（ $I_2^-$ 、 $I_3^-$ 、 $I_5^-$ ）の構造解析が難しく、未だ明らかになっていない点が多い。そこで本研究では、 $\alpha$ -CD系ヨウ素包摂化合物水溶液に対して、温度変化により平衡状態を制御しながらその場X線吸収分光測定を実施した。これによりCD包接化合物中のポリヨウ素イオンの価数および構造を検討した。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

Me- $\alpha$ -CD (Hexakis(2,3,6-tri-O-methyl)- $\alpha$ -cyclodextrin) の合成は、 $\alpha$ -CDの水酸基をメチル化することで行った。 $\alpha$ -CD およびMe- $\alpha$ -CDにヨウ素/ヨウ化カリウムを作用させることでポリヨウ素包摂錯体 ( $\alpha$ -CD-IおよびMe- $\alpha$ -CD-I) を合成した<sup>2)</sup>。また、標準試料としてヨウ化カリウム (KI) およびテトラブチルアンモニウムトリヨード (TBAI<sub>3</sub>) を用意した。

IK吸収端XAFS測定は、BL07において透過法によりステップスキャンで実施した。なお、固体試料はBN2希釈してペレット状に成型したものを、溶液試料はガラス製の溶液セルに封入したもの (Fig. 1) を用いた。

加熱下でのXAFSスペクトルは、ガラスセル下部をペルチエ素子で加熱することで収集した。なお、本課題での加熱温度は50°Cまでとし、室温から10°Cずつ上昇させ、それぞれの温度で30分保持した後に測定した。

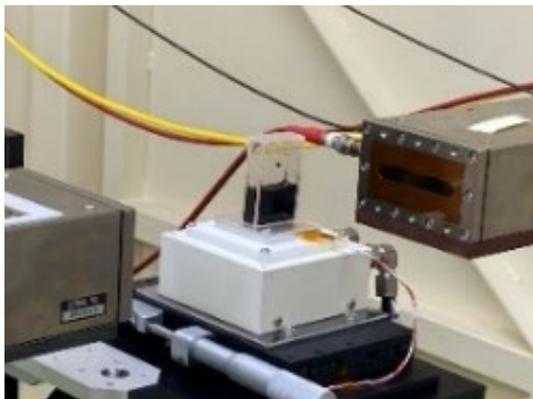


Fig. 1 ガラス製溶液セルに封入した溶液試料の加熱中の様子

### 4. 実験結果と考察

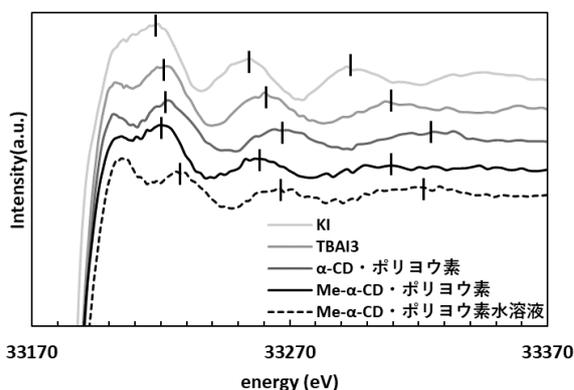


Fig. 2  $\alpha$ -CD系ヨウ素包摂錯体に対するI KXAFSスペクトル

Fig. 2に $\alpha$ -CD系ヨウ素包摂化合物および標準試料に対するIK吸収端XAFSスペクトルを示す。吸収端位置( $E_0$ )を比較すると、TBAI<sub>3</sub>の方がKIより低エネルギー側に位置していた。これは、I<sup>-</sup>とI<sub>3</sub><sup>-</sup>のヨウ素1個あたりの平均電荷の違いを反映している。 $\alpha$ -CD-IはTBAI<sub>3</sub>よりもさらに低エネルギー側に $E_0$ が位置していたことから、 $\alpha$ -CD-I中に存在するヨウ素はI<sub>3</sub><sup>-</sup>を主成分として含むことが示唆された。固体状態でのMe- $\alpha$ -CD-IのIK吸収端XAFSスペクトルは、TBAI<sub>3</sub>のスペクトル形状と類似していた。したがって、固体のMe- $\alpha$ -CD中のポリヨウ素は、I<sub>3</sub><sup>-</sup>が主成分であることがわかった。

固体状態および水溶液中のMe- $\alpha$ -CD-Iのスペクトルでは、 $E_0$ がほぼ変化していないことから、Me- $\alpha$ -CD-Iは固体あるいは水溶液中を問わずI<sub>3</sub><sup>-</sup>が主成分であることが示唆される。さらに、33240 eV以降で見られるピークでは、ピーク位置は異なるものの、ピーク位置の差は変化していないことがわかった。このことは、Me- $\alpha$ -CD-Iは、固体状態あるいは水溶液中に関わらず、平均的なI-I間結合距離が変化しないことを示している。一方で、両者のホワイトラインピーク形状(33120~33130 eV)が異なっていたことから、Me- $\alpha$ -CD-Iではヨウ素間結合距離を保ったまま、電子状態が変化していることが示唆される。

### 5. 今後の課題

今後、温度を制御した $\alpha$ -CD系-ヨウ素包摂化合物水溶液に対するXAFSスペクトルの解析を進め、ポリヨウ素の温度に応じた平衡状態変化について検討を進める予定である。

### 6. 参考文献

- (1) Y. Liang, T. Yamada, H. Zhou and N. Kimizuka: *Chem. Sci*, **10**, 773 (2019).
- (2) T. Yamanobe *et al.*: *Phenomena and Macrocyclic Chemistry*, **93**, 117 (2019).

### 7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

本テーマと関連する放射光実験は今回が初である。本課題の結果を基に学会発表および論文投稿を行う予定である。

**8. キーワード**（注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3）

X線吸収分光、熱電池、ポリヨウ素イオン

**9. 研究成果公開について**（注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文（査読付）発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください。提出期限は利用年度終了後2年以内です。例えば2018年度実施課題であれば、2020年度末（2021年3月31日）となります。）

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文（査読付）発表の報告                      （報告時期：2024年3月）