

令和 2 年 9 月 8 日現在

機関番号：93903

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K04977

研究課題名(和文)酸化マンガン上での水1分子分解反応に向けたクラスター複合化

研究課題名(英文) Study on manganese-oxide cluster composites with the aim of one molecule water splitting

研究代表者

早川 鉄一郎 (Hayakawa, Tetsuichiro)

株式会社コンボン研究所・研究部・研究員

研究者番号：90557745

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：

酸化Mnクラスターによる水分子活性化機能と酸化Ceクラスターの酸素貯蔵機能を利用した、酸化Mn - 酸化Ce複合化クラスターによる新しい水分解反応機構を提案し、その検証を目的として研究を行った。構成原子数および組成を制御した複合化クラスターに対してX線吸収分光測定を行うことにより、クラスターへの酸素付加に伴うMnおよびCeの酸化の進行について調べた。その結果、酸化Mnクラスターを酸化Ceと複合化した効果として、Ceへの優先的な酸素貯蔵によるMnの酸化抑制が観測された。この効果が確認されたことで、当初提案した複合化クラスターによる水1分子分解の反応機構が有望であるとの結論を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の直接の意義は、酸化Ceへの優先的な酸素貯蔵と酸化Mnクラスターの酸化抑制という測定結果から、酸化Mn - 酸化Ce複合化クラスターによる水1分子分解を有望な反応機構として提示したことである。さらに酸化Ceとのクラスター複合化による酸化抑制効果を酸化Mn以外でも確認し、様々な複合系に展開できる可能性を示した。

一方で測定手法の観点では、複数金属からなる酸化物クラスターに対してX線吸収分光を行い、構成元素それぞれの酸化状態を初めて測定した。この方法はMn-Ce酸化物クラスターに限らず適用可能であり、酸化状態が重要となる触媒のモデル系などのクラスター研究に新しい手法を加えたことになる。

研究成果の概要(英文)： Oxidation behavior of Mn and Ce atoms in cluster composites of manganese-oxide and cerium-oxide were studied in the aim of catalyst improvement for water splitting reaction. X-ray absorption spectra of size-selected clusters such as Ce₁Mn_xO_y+ were observed near Mn L-edge, Ce M-edge and O K-edge. Obtained spectra show that oxidation of Ce atoms precedes that of Mn atoms with increase of oxygen atoms in the clusters, that is, oxidation suppression of Mn atoms takes place by composite formation with cerium oxide. With this oxidation suppression, it will be possible to design a new water-splitting catalyst where the manganese oxide remains active even after splitting of a single water molecule.

研究分野：クラスター科学

キーワード：クラスター 水分解反応 酸化マンガン 酸化セリウム X線吸収分光

1. 研究開始当初の背景

光合成は太陽光から効率よくエネルギーを得るシステムであり、その機構の理解や利用を目指して数多くの研究がなされている。光合成の主要部分である光化学系には水分解反応の触媒(酸素発生中心)として Mn_4CaO_5 クラスターが存在する。このクラスターがKokサイクルと呼ばれる一連の過程を通じて配位した水の分解反応 $2H_2O + 4h\nu \rightarrow 4H^+ + 4e^- + O_2$ により酸素を発生させているが、このサイクルでは光励起に伴ってマンガン原子の価数(=荷電状態)が変化することが分かっている。こうした系を模擬して酸化マンガンクラスターを対象とした研究も進められている。例えばS. M. Langらは $Mn_4O_4^+$ クラスターに配位した水分子が室温で活性化することを報告[1]している。ただし確認されたのは水分子の活性化であり、水分解反応は確認されていない。

我々は水分子の活性化が水分解反応につながらない原因の一つとして、 O_2 分子の生成に水2分子の分解が必要ながあると考えた。水2分子から O_2 分子を生成する反応では触媒に配位した水2分子が適切な空間的、時間的關係で活性化されなければならない、これが反応の制約となる。もし水1分子のみの活性化で水分解反応が進めばその制約から解放され、効率が大きく向上することが期待されるが、水1分子からは酸素が1原子で生じるため通常は反応が進行しない。そこで実現のためには酸素1原子を安定かつ利用可能な状態で貯蔵する機構が必要となる。

一方、酸化セリウムは酸素吸蔵放出特性を持ち、酸素を貯蔵して利用できる材料として触媒等に広く利用される。酸素の吸蔵放出はセリウムが価数を $Ce(III) \leftrightarrow Ce(IV)$ と容易に変えることに起因する。酸素吸蔵放出の活性サイトのモデル系として酸化セリウムクラスターの研究も進められており、我々もX線吸収分光測定を行ってきた[2]。これまでに酸素吸蔵放出によるセリウムの価数変化だけでなく、吸蔵された酸素の状態についても知見が得られ、酸素が1原子ずつクラスター周辺部に貯蔵されることを示す結果[3]を得ている。このように利用可能な状態で酸素を1原子ずつ貯蔵できる酸化セリウムクラスターは、水1分子での水分解反応を実現するための酸素貯蔵機構として必要な特性を備えていると考えられる。

2. 研究の目的

我々は酸化セリウムクラスターを酸素1原子ずつの貯蔵材と考え、酸化マンガンクラスターと複合化させることにより、酸化マンガンクラスターのみでは進行しない水1分子分解反応の機構を提案した。

酸化マンガン: $H_2O \rightarrow 2H^+ + 2e^- + O$ (水分解反応)

酸化セリウム: $Ce_mO_n + O \rightarrow Ce_mO_{n+1}$ (酸素移動・貯蔵)

この反応機構が成り立つためには、「酸化マンガンクラスターでの水分解により生成された酸素原子が酸化セリウムクラスターに移動して貯蔵」される必要がある。このような酸素原子の移動/貯蔵が起きることは自明ではないが、実現できれば1分子のみの活性化で生じる酸素原子を酸化セリウムに貯蔵することで酸化マンガンクラスターを水分子活性化が可能な状態に保ち、水分子の逐次的な活性化により水分解反応を進行させることが可能になると考えられる。酸化セリウムに貯蔵された酸素原子は反応などに利用可能である。また酸化マンガンの逐次的な水分解により生成された酸素原子が、酸化セリウムクラスターに Ce_3O_4 、 Ce_3O_5 、 Ce_3O_6 のようにさらに貯蔵されれば、最終的に O_2 として放出される可能性もある。

本研究は、酸化マンガン - 酸化セリウム複合化クラスターについて調べ、上記の水分解機構を検証し、水1分子分解反応につながる知見を得ることを目的とする。このために我々は、反応機構の中心となる「酸化マンガンから酸化セリウムへの余剰酸素の移動/貯蔵」を検証するための電子状態測定と、その反応機構が実現することによる反応全体の変化を調べる反応性測定を計画した。その中でも、提案した反応機構の検証としてより直接的な電子状態測定を優先して研究を進めた。

3. 研究の方法

本研究で対象とする酸化マンガン - 酸化セリウム複合化クラスターの水分解反応機構を調べるにあたって、系を特徴づけるのは反応の進行に伴う金属原子(Mn, Ce)それぞれの価数変化および水分子からクラスターに移っていく酸素原子の電子状態変化である。したがって反応前後のクラスターに対して、各元素の電子状態を調べることが重要になる。そこで本研究では、構成原子数および組成を選別したクラスターを真空中に孤立させて、元素選択的な電子状態測定法であるX線吸収分光測定を実施した。水分子分解で生成される酸素原子の付加によるマンガン原子およびセリウム原子の荷電状態の変化について検討し、水1分子での分解の実現と反

応機構の理解につながる知見を得た。具体的には、まず複合化していない酸化マンガンクラスターに対する測定を行い、続いて酸化セリウムと複合化したクラスターに対する測定を行うことで、複合化の効果を調べた。さらに酸化セリウムクラスターとの複合化の効果について、より一般的に理解することを目指して、酸化マンガン以外のクラスターとの複合化クラスターについても調べた。

(1) クラスターの生成とサイズ・組成選別

クラスターの生成はマグネトロンスパッタ源を用いて行った。金属ターゲットのスパッタにより生成した金属原子およびイオンを冷却したヘリウム - 酸素混合ガス中で凝集させることで行った。複合化クラスターは、複数の金属ターゲットを適切に組み合わせ、同時にスパッタすることで生成した。これにより様々なサイズ・組成のクラスターイオンがビームとして生成されるが、四重極質量選別器を用いて単一のサイズ・組成のクラスターイオンだけを選び出して測定した。

(2) X線吸収分光測定

X線吸収分光は物質の電子状態を元素選択的に測定することができる強力な手法である。本研究ではマンガンとセリウムのどちらの酸化が進行するのかわかるために、複合化クラスター中のそれぞれの元素に対して荷電状態（電子状態）を独立に測定する必要があるが、X線吸収分光はそれが可能になる数少ない手法である。具体的にはマンガン原子およびセリウム原子の荷電状態を調べるためにマンガン L_3 吸収端領域およびセリウム M_4 吸収端領域、酸素原子の電子状態を調べるために酸素 K 吸収端領域での測定を行った。なお、測定は高エネルギー加速器研究機構の放射光実験施設Photon Factoryの大強度高分解能軟X線ステーションBL-2Bを用い、共同利用実験課題2016G183「サイズ選別金属酸化物クラスターのX線吸収分光：分子吸着による電子状態変化の測定」および2018G148「サイズ選別した酸化マンガン複合化クラスターのX線吸収分光」の一環として実施した。

4. 研究成果

(1) クラスターの生成とクラスターの安定性

酸化マンガンクラスターイオンはマンガンターゲットのスパッタにより作成し、酸化マンガン酸化セリウム複合化クラスターイオンはマンガンターゲットとセリウムターゲットの同時スパッタにより作成した。2種のターゲットの同時スパッタによるクラスター生成法は確立されており、ターゲットの面積比やスパッタ条件などのクラスター生成条件は本研究にて最適化した。

酸化マンガンクラスターの典型的な質量スペクトルを図1に示す。安定に存在する酸化マンガンクラスターイオン $Mn_xO_y^+$ の組成はおおよそ $x \leq y \leq 2x$ であった。この組成はバルクの酸化マンガンが取りうる組成にほぼ対応している。なお本研究ではマンガン2原子から4原子を含むクラスターを測定対象とした。

酸化セリウムと複合化したクラスターとして、セリウム1原子を含む $Ce_1Mn_xO_y^+$ を生成した。測定は安定なクラスターである $Ce_1Mn_2O_{3.5}^+$ 、 $Ce_1Mn_3O_{4.7}^+$ 、 $Ce_1Mn_4O_{5.8}^+$ に対して行った。

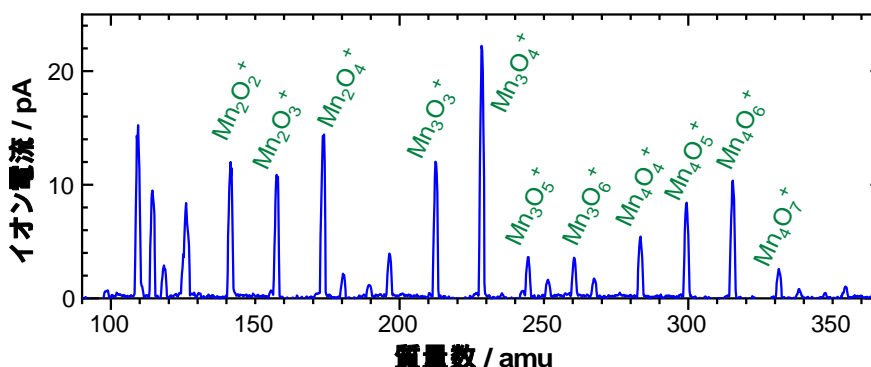


図1：酸化マンガンクラスターの質量スペクトル

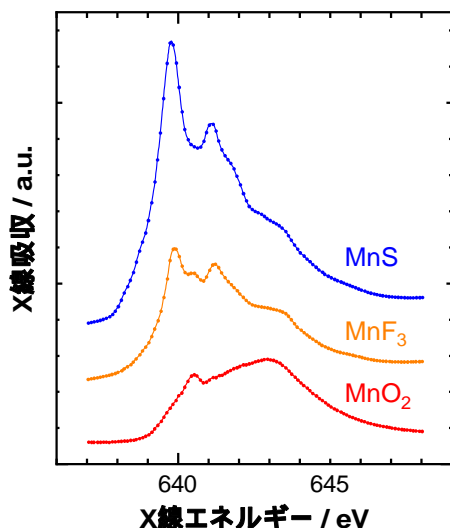


図 2: 参照試料の X 線吸収スペクトル (マンガン L_3 吸収端領域)

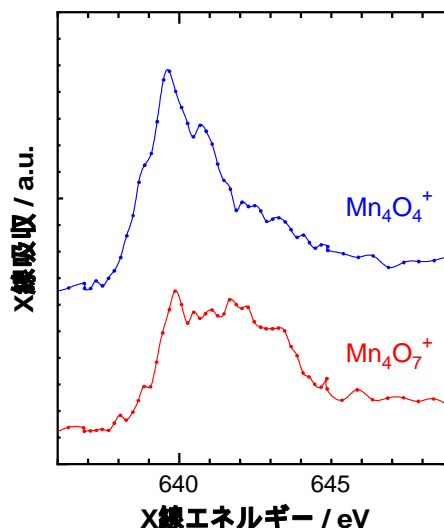


図 3: 酸化マンガンクラスターの X 線吸収スペクトル (マンガン L_3 吸収端領域)

(2) 参照試料の X 線吸収スペクトルと酸化状態

X線吸収分光により、クラスター中のマンガン原子、セリウム原子の酸化状態を評価するため、参照試料として酸化状態の分かっている粉末試料の X 線吸収スペクトルを測定した。測定は試料電流法によって行った。マンガン参照試料として、 MnS (マンガン2価)、 MnF_3 (マンガン3価)、 MnO_2 (マンガン4価) のマンガン L_3 吸収端領域での X 線吸収スペクトルを図2に示す。マンガンの価数 (酸化状態) とともにスペクトル形状が変化していくことが分かる。セリウムについても同様に、 CeF_3 (セリウム3価)、 CeO_2 (セリウム4価) 粉末を参照試料とした。

(3) クラスター組成と荷電状態変化

酸化マンガンクラスター $Mn_xO_y^+$ ($x = 2-4$, $x \leq y < 2x$) に対して、マンガン L_3 吸収端領域での X 線吸収分光測定を行い、クラスター中の酸素原子数増加に伴うマンガン原子の酸化状態変化を調べた。例として $Mn_4O_4^+$ 、 $Mn_4O_7^+$ のマンガン L_3 吸収端領域での X 線吸収スペクトルを図3に示す。参照試料のスペクトル (図2) との比較から $Mn_4O_4^+$ 中のマンガンはほぼ2価、 $Mn_4O_7^+$ 中のマンガンは3-4価であることが分かる。 $Mn_xO_y^+$ 中のマンガンは酸素原子数増加とともに2価から4価まで単調に増大する、すなわち酸化が進行することが確かめられた (論文準備中)。

次にこれらのクラスターにセリウム原子を加えた複合化クラスター $Ce_1Mn_xO_y^+$ に対して、X線吸収分光によりマンガンの酸化状態およびセリウムの酸化状態を調べた。その結果、 $x = 2-4$ のクラスターすべてにおいて、

- ・安定クラスターのうち最も酸素の少ないクラスターでは Mn が2価、Ce が3価となる
- ・そのクラスターに酸素原子1個が加わると、Ce は4価になる一方、Mn は2価に保たれる
- ・Ce が4価になったクラスターでは酸素原子数の増加に伴って、Mn 価数が単調に増加するという結果を得た。この結果は、酸化マンガン酸化セリウム複合化クラスターに対する酸素付加はまずセリウムの価数を増加させ、次にマンガンの価数が増加することを示している (論文準備中)。

なお、複数の金属を含む酸化物の孤立クラスターに対して、各金属元素の酸化状態を直接測定したのは本研究が初めての例である。こうした複数元素からなるクラスターは複合触媒のモデルなど多くの需要が考えられ、元素選択的に酸化状態 (電子状態) を知ることのできる X 線吸収分光が強力な手法になることを本研究は示したと言える。

(4) クラスター複合化による効果

酸化マンガン酸化セリウム複合化クラスターにおいて、酸素原子付加による酸化はセリウムに対して優先的に進行し、その間マンガンは酸化を免れる現象が観測された。このことは酸化セリウムと複合化することにより、酸化マンガンの酸化が抑制されると言い換えることができる。これを研究目的で述べた反応系に適用すると、「酸化マンガン上で水1分子分解により生成された余剰の酸素原子は、酸化セリウムに移動して貯蔵される」というモデルが実現可能であ

ることを意味している。すなわち本研究で提案した水1分子分解反応機構の中心的な過程はほぼ検証されたと言える。

本研究ではセリウム1原子との複合化だったためセリウムへの貯蔵は酸素1原子にとどまったが、複数の酸素原子の貯蔵を可能にするためには酸化セリウムクラスターと複合化することが有効であると考えられる。

(5) マンガン以外の金属と酸化セリウムのクラスター複合化効果

本研究において我々は、セリウム原子との複合化により酸化マンガンクラスターの酸化が抑制されることを見出した。こうした酸化セリウムによる酸化抑制について注目して、他の金属との複合化でも同様の効果を示すかどうか調べた。具体的には銅と酸化セリウムの複合化クラスターを取り上げ、酸素原子数の変化に応じた銅とセリウムの酸化状態についてX線吸収分光を用いて調べ、酸化セリウムクラスターとの複合化による銅の酸化状態の変化について検討した。CuOAr⁺およびCuO₂⁺に対する測定結果[4]とCu₁Ce₃O_{5.7}⁺に対する測定結果の比較から、銅に対しても酸化セリウムクラスターとの複合化による酸化抑制効果があるという結論が得られた(論文準備中)。

このように酸化セリウムクラスターとの複合化による酸化抑制効果は、複数の金属酸化物に対して見られており、一般的な現象である可能性が高い。こうした酸素抑制効果は、酸化状態が重要な役割を果たす触媒などで、新しい系の設計に利用できることが期待される。

研究成果のまとめ

本研究の成果として、酸化セリウムとの複合化による酸化マンガンクラスターの酸化抑制効果を確認し、当初提案した水1分子分解反応機構を有望なものとして提示することができた。さらに酸化セリウムとの複合化が銅に対しても酸化抑制効果を示すとの結果が得られ、本研究の当初の目的とした系に限らず、より一般的に触媒設計につながる可能性を見出した。

謝辞

本研究において、X線吸収分光測定は九州大学の寺寄亨教授、荒川雅助教をはじめとした寺寄研究室の方々の協力によって実施しました。放射光施設の使用にあたってはKEKの組頭広志教授、堀場弘司准教授、北村未歩助教にサポートいただきました。ここに感謝いたします。

参考文献

- [1] S. M. Lang, I. Fleischer, T. M. Bernhardt, R. Barnett and U. Landmann, *J. Phys. Chem. C* **119** (2015) 10881.
- [2] T. Hayakawa, K. Egashira, M. Arakawa, T. Ito, S. Sarugaku, K. Ando and A. Terasaki, *J. Phys. B* **49** (2016) 075101.
- [3] T. Hayakawa, M. Arakawa, S. Sarugaku, K. Ando, K. Tobita, Y. Kiyomura, T. Kawano and A. Terasaki, *Top. Catal.* **61** (2018) 119.
- [4] T. Hayakawa, M. Arakawa, S. Kono, T. Handa, N. Hayashi, K. Minamikawa and A. Terasaki, *Z. Phys. Chem.* (2020) DOI: 10.1515/zpch-2020-1668.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Tetsuichiro Hayakawa, Masashi Arakawa, Satoshi Kono, Takefumi Handa, Naho Hayashi, Kento Minamikawa, Takuya Horio and Akira Terasaki	4. 巻 -
2. 論文標題 X-ray absorption spectroscopy of small copper-oxide cluster ions for analyses of Cu oxidation state and Ar complexation: CuOAr ⁺ and Cu ₂ O ₂ ⁺	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Zeitschrift für Physikalische Chemie	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1515/zpch-2020-1668	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 1件／うち国際学会 1件）

1. 発表者名 早川鉄一郎、荒川雅、藤本周平、南川賢人、河野聖、安東航太、寺寄亨
2. 発表標題 X線吸収分光で調べた金属複合酸化物クラスターの酸化状態
3. 学会等名 第12回 分子科学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 早川鉄一郎、荒川雅、藤本周平、南川賢人、河野聖、安東航太、寺寄亨
2. 発表標題 銅原子を添加した酸化セリウムクラスターの酸化状態
3. 学会等名 第32回 日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 早川鉄一郎、荒川雅、藤本周平、南川賢人、河野聖、安東航太、寺寄亨
2. 発表標題 酸化セリウムクラスターに付加した金属原子の酸化状態
3. 学会等名 日本物理学会 第74回年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 早川鉄一郎、荒川雅、安東航太、清村侑矢、河野知生、寺寄亨
2. 発表標題 金属酸化物クラスターの組成と金属原子の荷電状態
3. 学会等名 第31回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 早川鉄一郎、荒川雅、安東航太、河野知生、寺寄亨
2. 発表標題 X線吸収分光で調べた金属酸化物クラスターの酸化状態
3. 学会等名 日本物理学会 第73回年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Tetsuichiro Hayakawa, Masashi Arakawa and Akira Terasaki
2. 発表標題 Oxidation-State Measurement by X-ray Absorption Spectroscopy on Size-Selected Clusters of Cerium Oxide and its Derivatives
3. 学会等名 The 76th Fujihara Seminar, International Workshop on Designer Nanocluster Materials -From Gas Phase to Condensed Phase- (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 早川鉄一郎、荒川雅、河野聖、林奈穂、飯田岳史、南川賢人、堀尾琢哉、寺寄亨
2. 発表標題 酸化セリウムと複合化した酸化マンガンクラスターの酸化状態
3. 学会等名 日本物理学会 第75回年次大会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

酸化マンガングラスタ
http://www.clusterlab.jp/2012/manganese_oxide_clusters.html

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----