

## カルシウム-マンガン複合酸化物クラスターによる水分解反応の検討

<sup>1</sup>東大院総合, <sup>2</sup>東大教養  
○真船文隆<sup>1</sup>, 増崎大悟<sup>1</sup>, 竹橋裕真<sup>2</sup>

## The Evaluation of Reactivity of Ca-Mn-O Cluster with Water

○Fumitaka Mafuné<sup>1</sup>, Daigo Masuzaki<sup>1</sup>, Yuuma Takehashi<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo, Japan

<sup>2</sup> College of Arts and Sciences, The University of Tokyo, Japan

**[Abstract]** The binding forms and desorption processes of H<sub>2</sub>O molecules bound in hydrated calcium manganese oxide clusters, Mn<sub>m</sub>Ca<sub>n</sub>O<sub>x</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>y</sub><sup>+</sup> ( $m = 2-9$ ,  $n = 0-9$ ,  $y = 0-5$ ), were investigated by gas-phase thermal analysis and the dependence on H<sub>2</sub>O concentration. For Mn<sub>5</sub>O<sub>x</sub><sup>+</sup>, heating up to 1000 K, Mn<sub>5</sub>O<sub>x</sub><sup>+</sup> ( $x = 6-12$ , at 300 K) desorbed O<sub>2</sub> to be Mn<sub>5</sub>O<sub>6,7</sub><sup>+</sup>. However, adding H<sub>2</sub>O, oxygen-poorer Mn<sub>5</sub>O<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>y</sub><sup>+</sup> ( $y = 3-5$ ) were found at 350 K. This result suggests that the attachment of more than three H<sub>2</sub>O molecules causes O<sub>2</sub> to desorb; Mn<sub>5</sub>O<sub>7</sub><sup>+</sup> + yH<sub>2</sub>O → Mn<sub>5</sub>O<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>y</sub><sup>+</sup> + O<sub>2</sub> ( $y \geq 3$ ). For Ca<sub>n</sub>O<sub>x</sub><sup>+</sup>, at 1000 K, only Ca<sub>n</sub>O<sub>n,n+1</sub><sup>+</sup> were found, and we concluded that Ca atoms have +2 oxidation state between 300 and 1000 K. Hence, we regarded Mn<sub>m</sub>Ca<sub>n</sub>O<sub>x</sub><sup>+</sup> as Mn<sub>m</sub>O<sub>x-n</sub>(CaO)<sub>n</sub><sup>+</sup>. Compared with Mn<sub>5</sub>O<sub>7</sub><sup>+</sup> and Mn<sub>5</sub>O<sub>7</sub>(CaO)<sup>+</sup>, O<sub>2</sub> release from Mn<sub>5</sub>O<sub>7</sub>(CaO)<sup>+</sup> occurred at higher temperature than Mn<sub>5</sub>O<sub>7</sub><sup>+</sup>. Doping CaO seemed to make the high oxidation state of Mn atoms thermally stable.

**【序】** 光合成は、光エネルギーで水と二酸化炭素を酸素と炭化水素へ変換する反応である。今回、光合成における水分解の光化学反応中心複合体であるカルシウム-マンガン複合酸化物クラスター(Mn<sub>4</sub>CaO<sub>5</sub>)に着目した。[1,2]気相中に孤立したカルシウム-マンガン複合酸化物クラスターを生成し、水との反応性を調べることで、クラスターそのものが有する反応性を評価した。マンガン酸化物クラスターと水との反応性も見ることで、カルシウムとマンガンが混合したことによる効果を調べた。

**【実験】** レーザー蒸発法および飛行時間型質量分析法(TOF-MS)によりクラスターの生成・検出を行った。真空中で CaCO<sub>3</sub> および Mn ロッドを Nd:YAG レーザー(それぞれ 532 nm, 355 nm)で同時に蒸発させ、0.05~0.10%の O<sub>2</sub> を含む 0.8 MPa の He ガス(キャリアガス)を導入して冷却し、カルシウム-マンガン酸化物クラスターを生成した。生成したクラスターは必要に応じて下流で He と混ぜた H<sub>2</sub>O ガス(0~3%)と反応させ、温度制御した延長管(300~1000 K)を経た後に真空中に放出し、質量分析を行った。

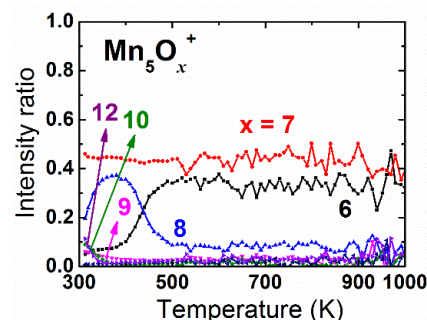


Fig.1 O<sub>2</sub> release from Mn<sub>5</sub>O<sub>x</sub><sup>+</sup>

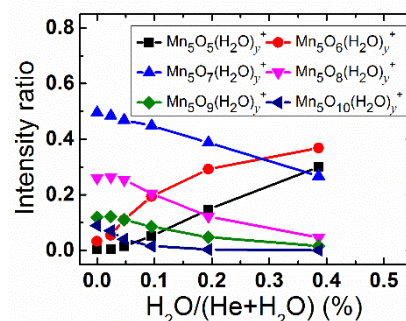
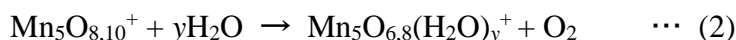
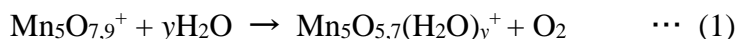


Fig.2 The intensities of Mn<sub>5</sub>O<sub>x</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>y</sub><sup>+</sup> (summed with y) plotted by H<sub>2</sub>O concentration.

## 【結果・考察】

### マンガン酸化物クラスターと水との反応性

マンガン酸化物クラスターを加熱すると酸素分子が脱離した[3]。Mn<sub>5</sub>O<sub>x</sub><sup>+</sup> (x = 6-12)からの酸素分子脱離を示す気相 TPD プロットを Fig.1 に示す。1000 K で存在する熱的に安定な組成は Mn<sub>5</sub>O<sub>6</sub><sup>+</sup>, Mn<sub>5</sub>O<sub>7</sub><sup>+</sup>であった。マンガン酸化物と水を反応させたところ、水分子が付加することが分かった。350 K における Mn<sub>5</sub>O<sub>x</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>y</sub><sup>+</sup> (y = 0-5 についての和を示す)の生成量の水濃度依存性を Fig.2 に示す。水を付加させると、水がない場合に生成されなかった Mn<sub>5</sub>O<sub>5</sub><sup>+</sup>に水が付いた Mn<sub>5</sub>O<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>y</sub><sup>+</sup> という組成のクラスターが生成された。同様に、Mn<sub>5</sub>O<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>y</sub><sup>+</sup>も増加しており、以下のような水付加に付随した酸素分子脱離反応が考えられる。



水が付着すると、より低温で Mn<sub>5</sub>O<sub>x</sub><sup>+</sup>の還元が進むことが分かった。さらに y と(1)の酸素分子脱離の関係を示すために、Mn<sub>5</sub>O<sub>5,7</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>y</sub><sup>+</sup>の立ち上がりを拡大して Fig.3 に示す。Mn<sub>5</sub>O<sub>7</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3,4</sub><sup>+</sup>の立ち上がりに合わせて Mn<sub>5</sub>O<sub>5</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3,4</sub><sup>+</sup>が現れてくることが分かる。一方 y = 1, 2 の場合にはこのような対応がなく、(1)の反応は y ≥ 3 で起きることが示唆された。以上のことから、Mn<sub>5</sub>O<sub>x</sub><sup>+</sup>について、3 分子以上の水の付着によってマンガンの還元が促進されることが分かった。

### カルシウム-マンガン酸化物クラスターの熱的安定性

Ca<sub>n</sub>O<sub>m</sub><sup>+</sup>についてその熱的安定性を調べたところ、1000 K で Ca は 2 価相当の組成よりも少し酸素リッチな組成をとることが分かった (Fig.4)。また Ca は Mn と異なり、加熱による金属原子の還元はないと考えられる。今回の複合酸化物において、加熱による還元は Mn の還元と仮定し、Ca は常に CaO として考える。Mn<sub>5</sub>O<sub>x</sub><sup>+</sup>と Mn<sub>5</sub>O<sub>x</sub>(CaO)<sup>+</sup>を比較すると (Fig.1, Fig.5)、x = 8 から 6 への酸素分子脱離が CaO の導入により高温へとシフトしたことが分かる。つまり、CaO が Mn の高酸化状態を安定化させたと考えられる。発表では、(1)の反応が CaO 添加によってどのように変わるかを水濃度、温度依存性の観点から明らかにしていく。

## 【参考文献】

- [1] Y. Umena, K. Kawakami, J.-R. Shen, N. Kamiya, *Nature*, **473**, 55–60 (2011).
- [2] S. M. Lang, I. Fleischer, T. M. Bernhardt, R. N. Barnett, U. Landman, *Nano Lett.*, **13**, 5549–5555 (2013).
- [3] K. Koyama, S. Kudoh, K. Miyajima, F. Mafuné, *J. Phys. Chem. A*, **119**, 8433–8442 (2015).

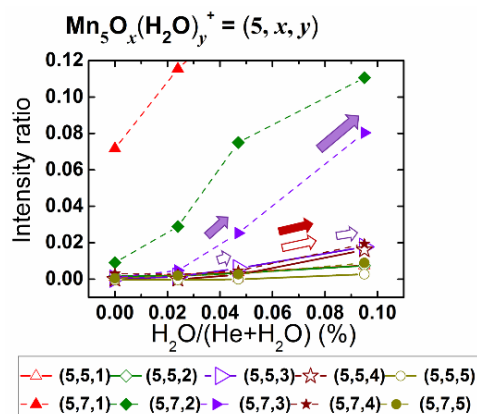


Fig.3 The intensities of Mn<sub>5</sub>O<sub>x</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>y</sub><sup>+</sup> (x = 5, 7, 1 ≤ y ≤ 5) plotted by H<sub>2</sub>O concentration. x = 5: open plot, x = 7: filled plot

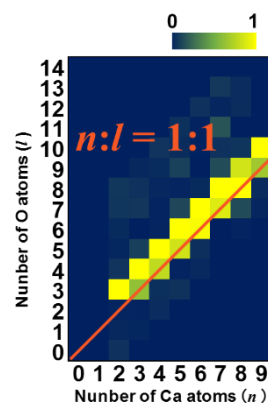


Fig.4 Mapping of Ca<sub>n</sub>O<sub>l</sub><sup>+</sup> at 1000 K (normalized with n).

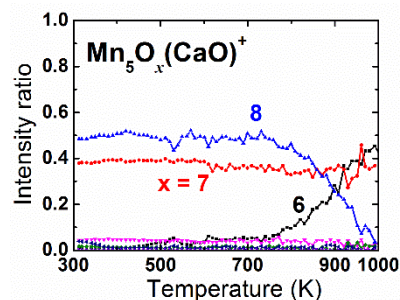


Fig.5 O<sub>2</sub> release from Mn<sub>5</sub>O<sub>x</sub>(CaO)<sup>+</sup>.