

課題名(タイトル) : 人工光合成に向けた遷移金属酸化物表面の第一原理電子状態計算

利用者氏名: ○野田 祐輔

理研における所属研究室名: 科技ハブ産連本部 バトンゾーン研究推進プログラム 中村特別研究室

1. 本課題の研究の背景、目的、関係するプロジェクトとの関係

植物の葉緑素には CaMn_4O_5 というクラスター分子が含まれ、このクラスターが天然の光合成における酸素発生の一環となっている。このことから、この酸化マンガンクラスターを模倣するような材料を探索し、人工光合成を実現することが望まれている。酸化マンガン結晶は、太陽光によって H_2O 分子から O_2 分子を作りエネルギーを生み出す新規電極材料の候補として注目され、電気化学的または光化学的手法を用いて酸化マンガン結晶表面上で O_2 発生するという実験的事実が報告されている。特に、層状構造を持つ $\delta\text{-MnO}_2$ も注目されている材料の一つである。本研究では、 $\delta\text{-MnO}_2$ にアルカリ金属 (カリウム K、カルシウム Ca、スカンジウム Sc) 挿入や H_2O 分子挿入を取り入れたバルク結晶構造・表面構造に注目し、電子状態の違いについて考察する。

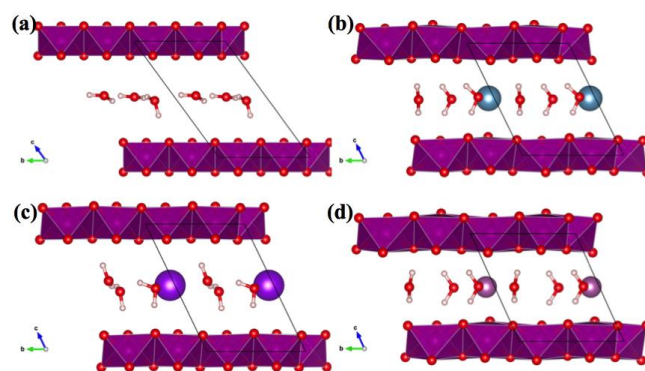
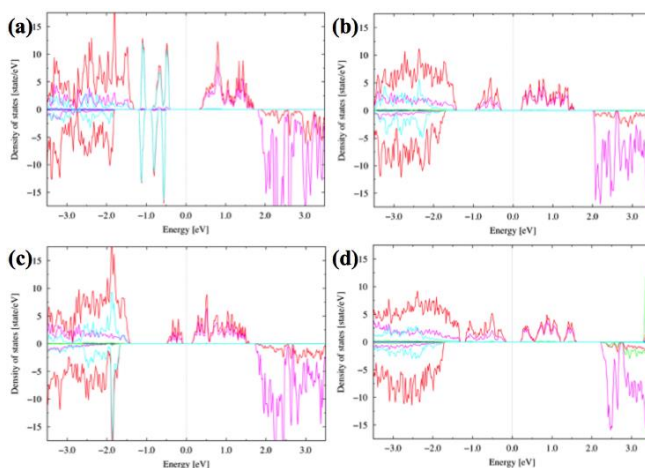
2. 具体的な利用内容、計算方法

本研究では、密度汎関数理論 (DFT) に基づく第一原理計算コード Quantum ESPRESSO (PWscf) を用いた。一連の計算では、平面波基底、ultrasoft 擬ポテンシャル、PBE 汎関数を採用した。 $\delta\text{-MnO}_2$ について、Mn 原子の 3d 軌道上の電子に対して、Hubbard+U パラメータとして $U_{\text{eff}} = 4.0 \text{ eV}$ の補正を取り入れた。初期の磁気配置は、全ての結晶構造に対して強磁性状態 (Mn^{4+} , $3.0 \mu\text{B}$) を仮定した。

3. 結果

始めに、アルカリ原子挿入無し $\text{Mn}_4\text{O}_8 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ およびアルカリ原子挿入 $\text{M}^n\text{Mn}_4\text{O}_8 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^n = \text{K}^+$, Ca^{2+} , Sc^{3+}) の電子状態計算の結果を示す。本研究で用意したバルク結晶構造モデルを、図 1 に示す。構造最適化後の MnO_2 層間距離は、アルカリ原子挿入無し、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Sc^{3+} の場合でそれぞれ、 7.29 \AA 、 7.52 \AA 、 6.88 \AA 、 6.47 \AA となった。アルカリ原子挿入の結晶構造では、電荷中性を保つ為に、一部の Mn は Mn^{4+} イオンではな

く、 Mn^{3+} イオンに変化した (K^+ の場合は $4 \text{ Mn}^{4+} \rightarrow \text{K}^+ + \text{Mn}^{3+} + 3 \text{ Mn}^{4+}$ 、 Ca^{2+} の場合は $4 \text{ Mn}^{4+} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2 \text{ Mn}^{3+} + 2 \text{ Mn}^{4+}$ 、 Sc^{3+} の場合は $4 \text{ Mn}^{4+} \rightarrow \text{Sc}^{3+} + 3 \text{ Mn}^{3+} + \text{Mn}^{4+}$)。それぞれの結晶構造で得られた部分状態密度 (PDOS) を、図 2 に示す。PDOS の図において、マゼンタ色、赤色、青色、緑色は Mn、O、H、アルカリ金属元素の PDOS を表す。水色は、 H_2O 分子に含まれる O 原子のみの PDOS である。図 2(a) では、 $\delta\text{-MnO}_2$ のバンドギャップ中 (エネルギー $-1.5 \sim 0.5 \text{ eV}$ の範囲) に新たな準位が出来ていて、 H_2O 分子中の O 原子の PDOS が反映されていることが分かる。一方、図 2(b-d) のアルカリ原子挿入の場合、図 2(a) のようなバンドギャップ中の準位は現れず、Fermi 準位直下に新たな Mn・O の PDOS が現れた。これらは、+3 価の Mn 原子に寄与する PDOS を表している。

図 1. $\text{Mn}^n\text{Mn}_4\text{O}_8 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造モデル。(a) アルカリ金属無し、(b) Ca^{2+} 挿入、(c) K^+ 挿入、(d) Sc^{3+} 挿入図 2. $\text{Mn}^n\text{Mn}_4\text{O}_8 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の状態密度。(a) アルカリ金属無し、(b) Ca^{2+} 挿入、(c) K^+ 挿入、(d) Sc^{3+} 挿入

次に、 $M^{n+}Mn_4O_8 \cdot 3H_2O$ の表面構造の電子状態計算の結果を示す。表面構造を仮定したモデルを、図 3 に示す。3 周期分の構造（組成式で表すと $M^{n+}_3Mn_{12}O_{24} \cdot 9H_2O$ である）を用意し、約 20 Å の真空層を挿入し、アルカリ金属原子・ H_2O 分子が露出するように表面構造を作成した。構造最適化計算の際、一部の原子位置を固定し、バルク結晶構造を保つようにした。アルカリ原子挿入 $M^{n+}_3Mn_{12}O_{24} \cdot 9H_2O$ ($M^{n+} = K^+, Ca^{2+}, Sc^{3+}$) の表面構造モデルを、図 4 に示す。図 4(a) の $K^+_3Mn_{12}O_{24} \cdot 9H_2O$ 表面構造では、露出表面上の H_2O 分子の配置が変わるが、特に大きな変化は見られなかった。一方、図 4(b) の $Ca^{2+}_3Mn_{12}O_{24} \cdot 9H_2O$ 表面構造では、露出表面上の 1 つの H_2O 分子が MnO_2 層に近づき、1 つの H 原子を離して OH^- イオンに変化した。離れた H 原子は近くの O 原子と結合を作り、 MnO_2 層に吸着した。つまり、表面上の原子について、 $Ca^{2+} + 2 Mn^{3+} + 2 Mn^{4+} \rightarrow Ca^{2+} + OH^- + Mn^{3+} + 3 Mn^{4+}$ のような価数変化が起きたと考えられる。同様の変化は、図 4(c) の $Sc^{3+}_3Mn_{12}O_{24} \cdot 9H_2O$ 表面構造でも見られた。 Sc^{3+} の場合、3 つ全ての H_2O 分子が H 原子を離して OH^- イオンに変化し、離れた 3 つの H 原子が MnO_2 層に吸着した。表面上の原子の価数変化は、 $Sc^{3+} + 3 Mn^{3+} + Mn^{4+} \rightarrow Sc^{3+} + 3 OH^- + 4 Mn^{4+}$ であると考えられる。葉緑素内の $CaMn_4O_5$ クラスターでは、照射によって電子を受け取る度に Mn が価数を変えることから、 Ca^{2+} 又は Sc^{3+} 挿入の例のように、表面構造によって価数を変える状況が O_2 発生に望ましいと考えられる。

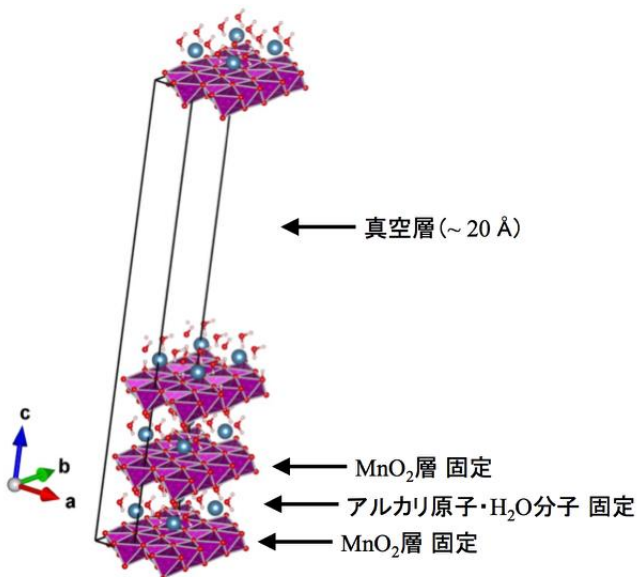


図 3. $M^{n+}_3Mn_{12}O_{24} \cdot 9H_2O$ の表面構造モデル

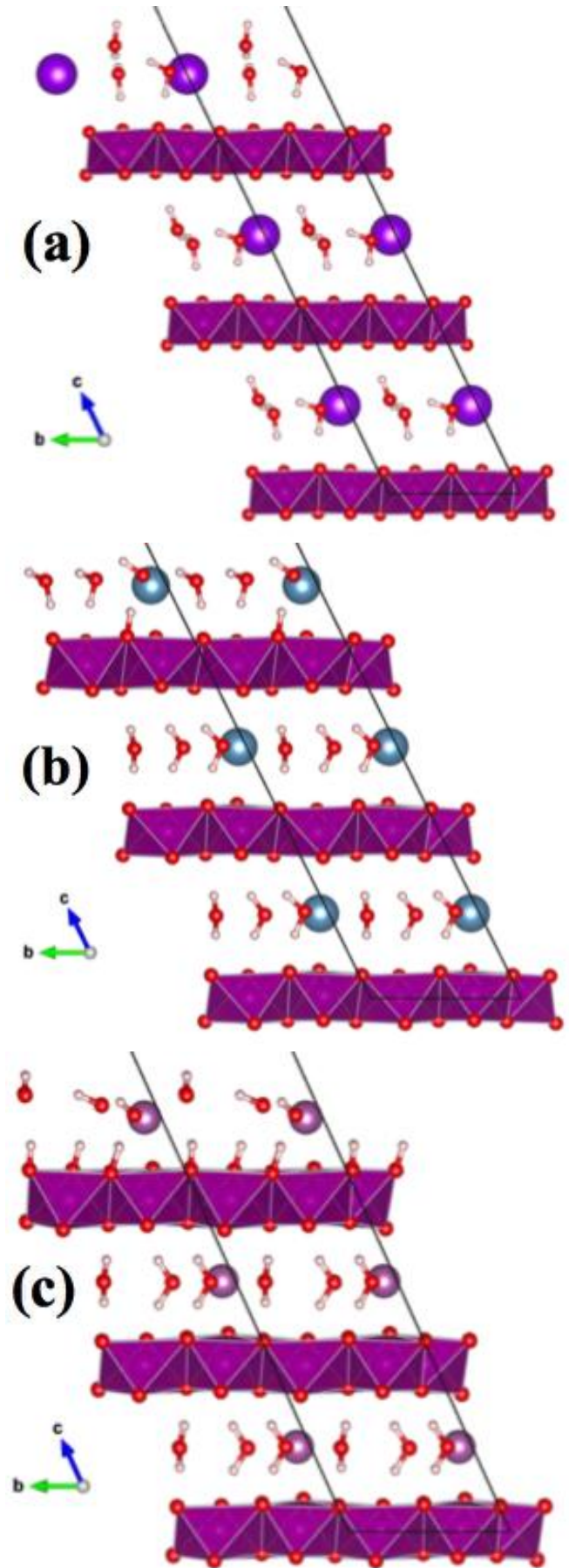


図 4. $M^{n+}_3Mn_{12}O_{24} \cdot 9H_2O$ の表面構造モデル（上部が露出表面）。(a) K^+ 挿入、(b) Ca^{2+} 挿入、(c) Sc^{3+} 挿入

バルク結晶構造と同様に、 $\text{Mn}^{n+}_3\text{Mn}_{12}\text{O}_{24} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 表面構造の PDOS を、図 5 に示す。いずれの場合も表面構造を形成することによってバンドギャップが消失し、アップスピン側のみ Fermi 準位付近にエネルギー準位を作り、ハーフメタル状態に変化した。ハーフメタル電子状態に変化した原因として、 Mn^{3+} イオンや H 原子が吸着した表面上の O 原子の電子状態の変化であると考えられる。

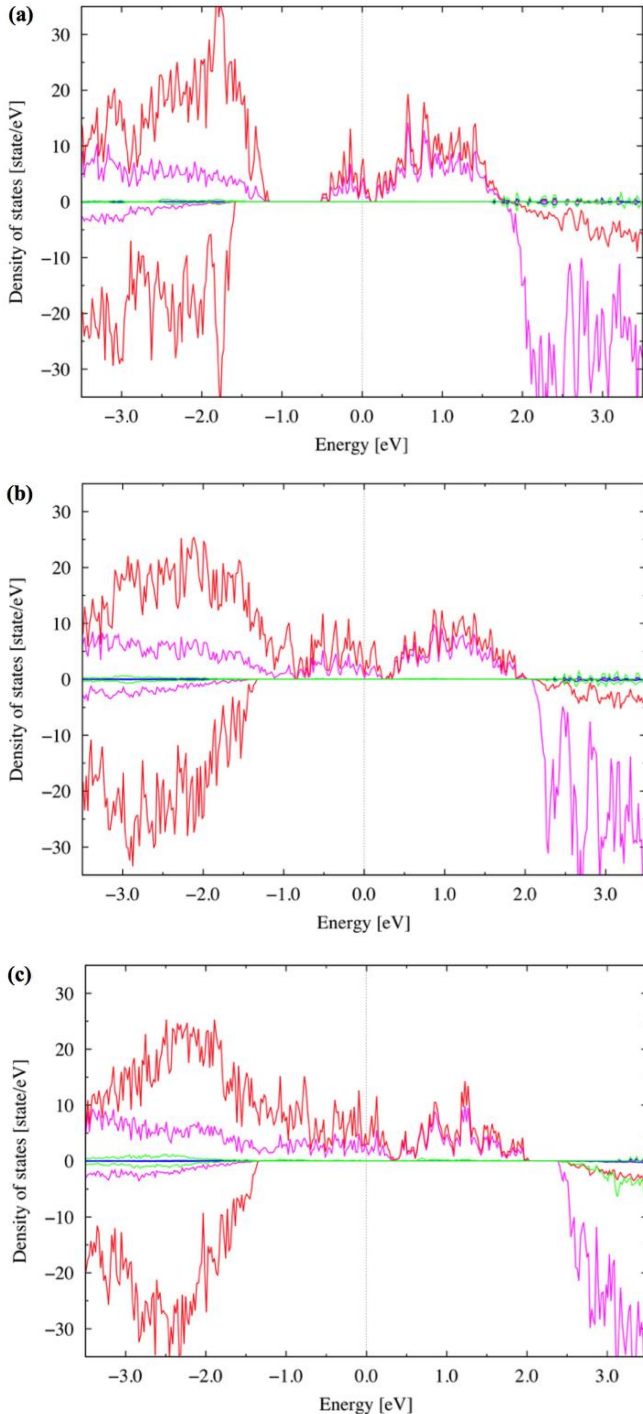


図 5. $\text{Mn}^{n+}_3\text{Mn}_{12}\text{O}_{24} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 表面構造の状態密度。

(a) K^+ 挿入、(b) Ca^{2+} 挿入、(c) Sc^{3+} 挿入

4. まとめ

本研究では、アルカリ金属原子・ H_2O 分子挿入を取り入れた $\delta\text{-MnO}_2$ のバルク結晶構造モデルおよび表面構造モデルを作成し、第一原理計算による電子状態解析を行った。バルク結晶構造では、アルカリ金属の価数に伴い、一部の Mn の価数が 4 価から 3 価に変化した。又、表面構造を形成することにより、 H_2O 分子から乖離した H 原子が MnO_2 層に吸着し、更に Mn の価数が変化することを確認した。

5. 今後の計画・展望

今回の研究では、アルカリ金属原子や H_2O 分子の初期配置は一つの事例しか検証しなかったため、様々な配置によってどのような原子位置や電子状態が変化するかを調べる。又、葉緑素内の CaMn_4O_5 クラスタは 4 つの H_2O 分子に囲まれることで O_2 発生を起こしていることから、 $\delta\text{-MnO}_2$ モデルに対して更に H_2O 分子を追加することで H 原子の乖離 (OH^- イオンへの変化) や O_2 生成が起きるかを調べる。