

## 硬 X 線光電子分光法を用いた Mn 酸化物の分析

1200070 白木 大樹 (機能性薄膜工学研究室)

(指導教員 牧野 久雄 教授)

## 1. 研究背景・目的

Mn 酸化物は、地球上に豊富に存在し、低コストであることから、コンデンサーや電池のカソード材料をはじめとする様々なデバイスに用いられている。近年では、人工光合成技術における酸素発生触媒の開発が課題となっており、酸素発生反応に貢献する材料としても期待されている。Mn は 2 価(II)、3 価(III)、4 価(IV)の異なる価数をとる遷移金属であり、様々な機能制御のためには、価数の評価が必要とされている。しかし、Mn 酸化物の価数を評価するのは難しく、シンクロトン光を利用した吸収スペクトルによる分析が一般的であった[1]。そこで、実験室で測定が行える X 線光電子分光法(XPS)や硬 X 線光電子分光法(HAX-PES)による価数の判別が可能となれば、迅速な材料開発を行う上で有用である。本研究では、実際に価数の異なる Mn 酸化物を XPS、HAX-PES で測定し、それらの違いを比較することで、Mn 酸化物の価数の評価に対する可能性について検討した。

## 2. 実験方法

5 種類の Mn 酸化物の粉末、 $\text{MnO}_2$ (IV)、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ (III、IV)、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ (III)、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$ (II、III)、 $\text{MnO}$ (II)を試料とし、それぞれメノウ乳鉢で 15 分間すり潰した。すり潰した試料を In 箔に埋め込み、XPS と HAX-PES を適用して、光電子スペクトルの測定を行った。XPS では、1486.6 eV のエネルギーをもつ Al  $K\alpha$ 線を X 線源に使い、HAX-PES では、5414.9 eV のエネルギーをもつ Cr  $K\alpha$ 線を X 線源に用いた。XPS、HAX-PES の両方で、ワイドレンジスペクトル、Mn 2p スペクトル、O 1s スペクトル、および価電子帯スペクトルの測定を行った。

## 3. 実験結果と考察

XPS、HAX-PES で得られた Mn 2p スペクトルは、複数のピークからなるが、ここでは 1 つのピークでフィッティングを行った。フィッティング後の各 Mn 酸化物のピーク位置の値と Mn 2p スペクトルの報告値[2][3]を図 1 に示す。また、各 Mn 酸化物の O 1s スペクトルのピーク位置の値と報告値[2][3]を図 2 に示す。図 1、図 2 において、Mn の価数が 3.5 および 2.5 の値にプロットされているデータは、それぞれ  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ (III、IV)、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$ (II、III)を表す。

Mn 2p スペクトル、O 1s スペクトルともに、 $\text{MnO}$ (II)を除く 4 種類の Mn 酸化物の XPS、HAX-PES のピーク位置の値が、ほとんど同じになった。一方で、 $\text{MnO}$ (II)のピーク位置の値は、XPS と HAX-PES で差が見られた。Mn 2p スペクトル

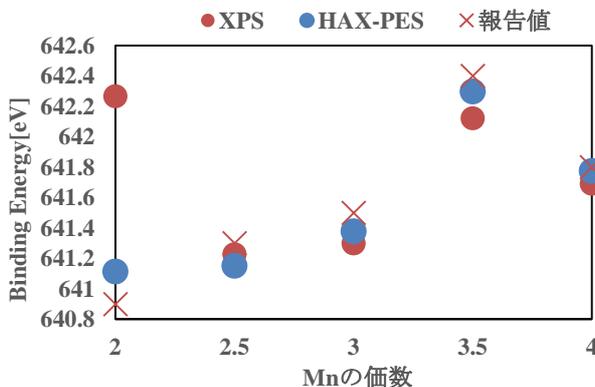


図 1 Mn 2p スペクトルのピーク位置

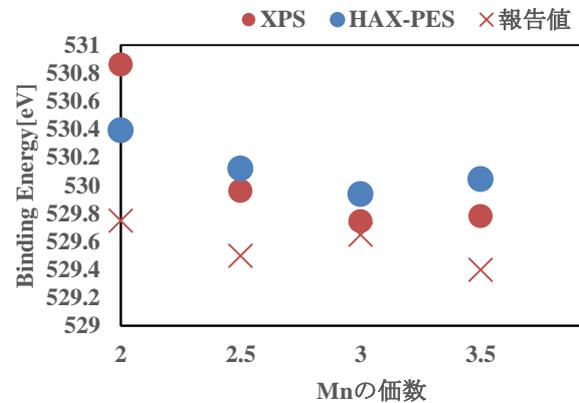


図 2 O 1s スペクトルのピーク位置

において、報告値に近い値は HAX-PES の測定結果である。XPS が表面の影響を受けやすい表面敏感であることと、HAX-PES が表面の影響をあまり受けないバルク敏感であることを考慮すると、 $\text{MnO}$ (II)の表面で何らかの化学変化がおこった可能性が推察される。

また、HAX-PES の測定結果において、Mn 2p スペクトル、O 1s スペクトルともに、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ (III、IV)を除く 4 種類の Mn 酸化物の価数とピーク位置の値に直線関係が見られた。 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ (III、IV)は直線関係に含まれなかったが、ピーク位置の値自体は、報告値とよく一致した。 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ (III、IV)と他の 4 種類の Mn 酸化物の違いは、Li の有無である。このことより、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ (III、IV)の Li ように、異なる元素が加わると、ピーク位置の値が変化すると考えられる。よって、価数の評価を行うにあたって、化学式中に含まれる元素の種類について考慮する必要がある。

以上より、Mn 酸化物の価数を評価する上で、 $\text{MnO}$ (II)のように表面で何らかの変化がおこった場合、XPS での評価は困難である。それに対し、HAX-PES では、表面で何らかの変化がおこっても大きな影響を受けずに価数の評価が可能であることが示唆された。

## 5. まとめ

本研究では、価数の異なる Mn 酸化物を XPS、HAX-PES で測定し、測定結果の違いを比較することにより、XPS、HAX-PES の価数の評価に対する可能性について検討した。 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ (III、IV)のように、構成元素の種類には注意する必要があるが、HAX-PES を用いることにより、表面の影響をあまり受けずに価数の評価が行える可能性が示唆された。また、XPS と HAX-PES の測定結果を比較することにより、 $\text{MnO}$ (II)のように、表面の状態とバルクの状態を切り分けて考えることができることから試料の分析を行う上で有用である。

## 参考文献

- [1]豊田智史, 菌林豊, “資源・素材研究に役立つ分析機器実験装置,” 季刊 資源と素材, 2019
- [2]Alexander V. Naumkin, Anna Kraut-Vass, Stephen W. Gaarenstroom, and Cedric J. Powell, NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, <https://srdata.nist.gov/xps/>, 2012
- [3]Tom A. Eriksson, “ $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  as a Li-ion Battery Cathode. From Bulk to Electrolyte Interface,” 2001