

## ホランダイト型マンガン酸化物における電子構造の温度依存性 Temperature dependence of the electronic structure for hollandite-type manganese oxides

村岡祐治<sup>1</sup>、田嶋光俊<sup>1</sup>、野網健悟<sup>2</sup>、吉田力矢<sup>1</sup>、岩井啓介<sup>2</sup>、横谷尚睦<sup>1</sup>

Yuji Muraoka<sup>1</sup>, Mitsutoshi Tajima<sup>1</sup>, Kengo Noami<sup>2</sup>, Rikiya Yoshida<sup>1</sup>, Keisuke Iwai<sup>2</sup>, Takayoshi Yokoya<sup>1</sup>

<sup>1</sup>岡山大学大学院自然科学研究科

<sup>2</sup>岡山大学理学部物理学科

<sup>1</sup>Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University

<sup>2</sup>Department of Physics, Faculty of Science, Okayama University

様々な温度で熱処理したホランダイト型マンガン酸化物(NH<sub>4</sub>)<sub>x</sub>Mn<sub>8</sub>O<sub>16</sub>の電子状態を、大型放射光施設 SPring-8 の BL27SU に設置された光電子分光装置を用いて調べた。その結果、400°C以上に加熱した試料では窒素 1s 内殻スペクトルにおいて新たにブロードなシグナルが現れた。アンモニウムイオン内の窒素が脱離の際にホランダイト型構造のフレームワークに取り込まれたと考えられる。また、Mn 3s 内殻スペクトルの観測より 400°C以上の加熱ではマンガン価数が減少することがわかった。

Electronic state of the hollandite-type manganese oxides (NH<sub>4</sub>)<sub>x</sub>Mn<sub>8</sub>O<sub>16</sub> quenched at various temperature was investigated by means of photoemission spectroscopy measurements at BL27SU in SPring-8. N 1s core-level spectra for the specimens quenched above 400°C show a new and broad signal in addition to the signal originated from nitrogen in NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. The new signal might be attributed to nitrogen ions taken in the framework of the hollandite structure when NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ions were decomposed and desorbed on heating. Mn 3s core-level spectral analyses indicate that Mn valence in the specimens decreases as temperature increases above 400°C.

キーワード：ホランダイト型マンガン酸化物、光電子分光測定、ナノスケールトンネル構造

背景と研究目的： ホランダイト型マンガン酸化物 A<sub>x</sub>Mn<sub>8</sub>O<sub>16</sub> (A=K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>) は、MnO<sub>6</sub> 八面体が稜を共有して c 軸方向にジグザグチェーンをなして伸びており、それらの 4 つが頂点を共有して c 軸方向にナノサイズの一次元的なトンネルを形成した結晶構造を持つ (図 1)。この物質群における興味の一つは、その特異な結晶構造の安定性である。A イオンがトンネルに入ることによって結晶構造が安定化されるといわれる一方で、この A イオンをトンネル内から全て取り除いたという報告もあり、ホランダイト型酸化物の結晶構造安定化の要因はまだ不明な点が多い。特に、A イオンを含まないホランダイト型構造の場合には、表面積の大きい一次元ナノサイズのトンネルを有する結晶構造となるために、この特長を活用した機能の発現が期待される。例えば、ガス吸着による伝導性の変化を利用したガス

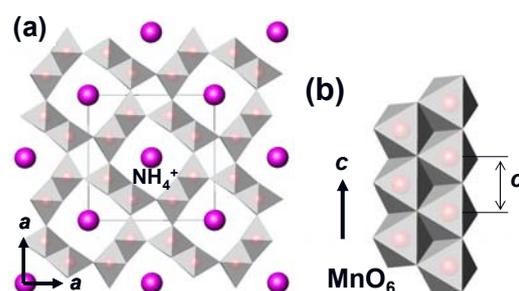


Fig. 1. (a) The crystal structure of (NH<sub>4</sub>)<sub>x</sub>Mn<sub>8</sub>O<sub>16</sub> with tetragonal unit cell of  $a = 9.85 \text{ \AA}$  and  $c = 2.85 \text{ \AA}$ . (b) The linkage of the double chains viewed perpendicular to the  $c$ -axis.

センサーへの応用などが考えられる。これまでに、我々は (NH<sub>4</sub>)<sub>x</sub>Mn<sub>8</sub>O<sub>16</sub> を出発原料にして加

熱によりホランダイト型構造を保ったまま、アンモニウムイオンをすべて取り除くことに成功している<sup>1</sup>。しかし、temperature-programmed-desorption (TPD) 測定からこの試料中にはまだ窒素が残っており、この窒素イオンは結晶構造と強く化学結合をしていることを示唆する結果も得ている。本研究課題では、 $(\text{NH}_4)_x\text{Mn}_8\text{O}_{16}$  において、加熱によりアンモニウムイオンを除去した試料内に存在する窒素イオンの起源とその役割を電子状態の立場から解明することを目的とした。

実験： 実験は BL27SU に設置されている光電子分光装置を用いて行った。測定に用いた光のエネルギーは 2000 eV、装置のエネルギー分解能は 500mV である。測定には  $(\text{NH}_4)_x\text{Mn}_8\text{O}_{16}$  を Ar 雰囲気下 200、300、400、450、500°C から急冷した試料を用いた。粉末 X 線回折測定より急冷温度 400°C 以上の試料では出発原料相の他に、トンネル内にアンモニウムイオンをほとんど含まないホランダイト相が存在することを確認している。

結果と考察： 図 2 に様々な温度で急冷した試料の窒素 1s 内殻スペクトルを示す。急冷温度 300°C までは熱処理前のスペクトルとほぼ同じであるが、これよりも高い温度ではピーク強度は減少し、加えて、より高結合エネルギー側に新たにブロードなスペクトルが現れた。このブロードなピークの強度は急冷温度の上昇に伴い増加した。これらの結果は、300°C 以上でトンネル内のアンモニウムイオンが脱離し始めるが、その一部は窒素イオンとなって試料中にとどまり強い化学結合を形成していることを示している。窒素イオンは、粉末 X 線回折測定でアンモニウムイオンをほとんど含まないホランダイト相の出現と同期していることから、新たなホランダイト相に含まれていると考えられる。視点を変えると、トンネル内に陽イオンをほとんど含まないホランダイト相はアンモニウムイオン内の窒素イオンを取り込むことにより結晶構造を安定化していると考えられることもできる。一方、マンガン 3s 内殻スペクトル測定を行うと、400°C 以上の急冷温度の試料ではピークの位置が徐々に低結合エネルギー側にシフトし、また、3s-3d 交換分裂の幅も温度とともに広がった。このことは、400°C 以上では結晶構造内のマンガイオンの価数が減少していることを示している。 $(\text{NH}_4)_x\text{Mn}_8\text{O}_{16}$  において、アンモニウムイオンの脱離や窒素イオンのフレー

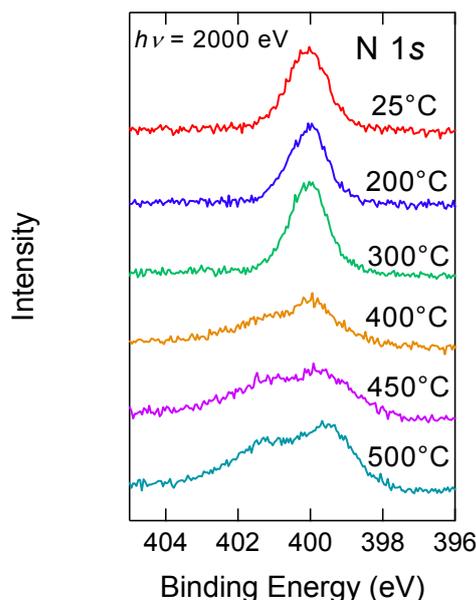


Fig. 2. N 1s photoemission spectra of  $(\text{NH}_4)_x\text{Mn}_8\text{O}_{16}$  quenched at various temperature.

ムワークへの取り込みはマンガンの価数を増加させるはずだが、結果は逆である。増加分以上にホランダイト相からの酸素脱離によるマンガン価数の減少分が大きいことを示唆している。これは、TPD 測定で 400°C 以上では試料から酸素が多く脱離する結果とよく対応している。

まとめと今後の課題： 様々な温度で急冷したホランダイト型マンガン酸化物  $(\text{NH}_4)_x\text{Mn}_8\text{O}_{16}$  の電子状態を光電子分光測定により調べた。アンモニウムイオンは 300°C 以上で消失し始め、新たな化学状態をもつ窒素イオンが出現することを明らかにした。この窒素イオンはトンネル内のアンモニウムイオンの分解脱離の際に生成し、トンネル内がほとんど空で、かつ、酸素欠損の生じたホランダイト型構造を安定化するためにフレームワークに取り込まれていると考えられる。さらなる解析によりホランダイト型結晶構造の安定化に重要な要因を明らかにし、ナノスケールのトンネル構造を利用した機能探索の研究につなげたい。

#### 参考文献

- 1) Y. Muraoka *et al.* *J. Solid State Chemistry* **144**, 136 (1999).