

## X선 광전자 분광법을 이용한 망간산화물의 망간 산화상태 해석

송경선<sup>1,2</sup> · 배종성<sup>3</sup> · 이기현<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>연세대학교 지구시스템학과, <sup>2</sup>한국지질자원연구원, <sup>3</sup>한국기초과학지원연구원

## Determination of Mn Oxidation State in Mn-(hydr)oxides using X-ray Photoelectron Spectroscopy(XPS)

Kyung Sun Song<sup>1,2</sup>, Jong Seong Bae<sup>3</sup> and Giehyeon Lee<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Department of Earth System Sciences, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

<sup>2</sup>Geologic Environment Research Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources (KIGAM), Daejeon 305-350, Korea

<sup>3</sup>Nano-Surface Technology Research Team, Busan Center, Korea basic Science Institute (KBSI), Busan 609-735, Korea

In natural environments, manganese (Mn) exists in the valence of +2, +3, and +4 and plays a pivotal role as a strong oxidant or reductant in the geochemical cycles of elements. Especially, Mn forms varying (oxyhydr)oxides. The oxidation state of structural Mn is characteristic to each oxide and is one of the most important factors controlling its geochemical behaviors such as solubility, sorption capacity, and redox potential. Therefore, it is important to elucidate processes governing Mn oxidation state in predicting the fate and transport of many redox sensitive elements in the environment. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) is a very useful method to determine the oxidation state of various elements in solid phases. In this study, the oxidation states of structural Mn in MnO, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub> were assessed based on the binding energy spectra of Mn2p<sub>3/2</sub> and Mn3s using XPS and were compared with those reported elsewhere. Mn2p<sub>3/2</sub> binding energies were determined as 640.9, 641.5, 641.8 eV for MnO, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, respectively, which indicates that the binding energy increased with increasing Mn oxidation state. It was also noted that Ar etching may cause changes in electronic structure configuration on surface of the original sample.

**Key words** : manganese oxides, Mn oxidation state, XPS, Mn3s, Mn2p<sub>3/2</sub>

자연환경에서 망간은 +2, +3, +4가의 다양한 산화수로 존재하며 환경적으로 중요한 여러 원소들과 활발한 산화/환원반응을 함으로써 원소의 지화학적 순환에 중요한 역할을 하고 있다. 특히 망간은 다양한 산화물로 존재하며 각각 특징적인 망간의 산화상태를 나타내고 있다. 망간산화물의 지화학적 특성, 즉 망간산화물의 용해도, 흡착력, 산화/환원 능력은 산화물을 구성하는 망간의 산화수에 의해 크게 좌우되는 것으로 알려져 있다. 따라서 망간의 산화수를 결정하는 인자를 밝히는 것이 산화/환원에 민감한 여러 오염원소의 지화학적 거동을 예측하는 데 매우 중요하다. X선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)은 고체상으로 존재하는 다양한 원소의 산화상태를 밝히는데 매우 유용한 도구이다. 본 연구에서 MnO, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>에 대한 망간의 산화수를 결정하기 위해 XPS Mn2p<sub>3/2</sub>와 Mn3s 결합에너지 스펙트럼을 측정하여 기존에 보고 된 값들과 비교하였다. 망간산화물에 대한 Mn2p<sub>3/2</sub> 결합에너지는 MnO, 640.9 eV; Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 641.5 eV; MnO<sub>2</sub>, 641.8 eV로서, 망간의 산화수가 증가할수록 Mn2p<sub>3/2</sub>의 결합에너지가 증가하는 것으로 나타났다. 시료준비 방법 중 하나인 Ar 에칭의 경우 시료 표면의 전자구조를 변화시킬 수 있는 가능성이 확인되었다.

**주요어** : 망간산화물, 망간 산화수, X선 광전자 분광기, Mn3s, Mn2p<sub>3/2</sub>

\*Corresponding author: ghlee@yonsei.ac.kr

## 1. 서 론

물-암석 반응은 많은 원소들의 화학종 형태 및 미생물과의 반응 등에 지배적인 영향을 주며, 이로서 지표 및 천부지하 환경에서 원소들의 이동성을 조절하는 것으로 알려져 있다. 이 중에서 특히 망간(Mn)은 환경조건에 따라 다양한 (수)산화물((oxyhydr)oxides)을 형성하며, 망간(수)산화물(이후로는 ‘망간산화물’로 총칭)들은 자연환경에서 흡착(sorption)/탈착(desorption), 용해(dissolution)/침전(precipitation) 및 이질전자전달반응(heterogeneous electron transfer reactions)을 통하여 독성 미량원소(toxic trace elements)와 탄소(carbon) 순환에 매우 중요한 역할을 하고 있다(Manceau *et al.*, 1992; Smedley and Kinniburgh, 2002; Wang and Stone, 2006). 산화물을 구성하고 있는 망간(structural Mn)은 주로 +2, +3, +4가의 산화상태로 존재하며, 망간의 산화상태에 따라 산화물들의 지화학적 특성이 매우 다르게 나타난다. 또한 망간은 그 산화수에 따라 지표 및 천부지하 환경에서 여러 원소들에 대한 강력한 천연 산화제 및 환원제 역할을 하고 있다. 따라서 이들의 산화-환원 반응은 수계(aquatic system)에 존재하는 다양한 원소의 거동을 조정하는 주 인자들 중의 하나이다. 이러한 산화-환원 능력과 더불어 망간 산화물들의 넓은 비표면적과 흡착능력은 산화/환원에 민감한 여러 오염원소들의 용존농도와 거동에 영향을 주므로, 현재 전 세계적으로 다양한 망간산화물들이 오염원소들의 거동에 영향을 주는 반응에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다(Manceau *et al.*, 1992).

망간산화물 내에 존재하는 망간은 하나의 특정한 산화수로 존재하기도 하고 혹은 여러 가지 산화수가 혼합되어 존재하기도 한다. 자연환경에서 가장 보편적으로 존재하는 망간산화물은 버네사이트(birnessite)로 알려져 있으며, 이 광물 내 망간의 산화수는 +4가가 우세하지만 +2가 및 +3가 망간이 특정 비율로 섞인 형태로 존재하는 것이 확인되었다(Nesbitt and Banerjee, 1998). 망간의 산화상태에 따른 망간산화물의 흡착능력이나 산화능력에 대한 영향을 밝히기 위한 연구가 분광학적 접근을 포함한 다양한 방법으로 진행되고 있다(Chiu and Hering, 2000; Foster *et al.*, 2003; Banerjee and Nesbitt, 2000; Wang and Stone, 2006). Banerjee and Nesbitt(2000)은 X선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)을 이용한 연구를 통해 +3가 망간은 Se(IV)에 대해 산화력이 없으며 도리어 반응을 지연시킨다는 결과를 제시하였다. 반면에, Chui and Hering

(2000)은 +3가 망간산화물인 manganite( $\gamma$ -MnOOH)에 의해 As(III)이 As(V)로 비교적 빠르게 산화될 수 있음을 실험적으로 증명하였다. Foster *et al.*(2003)은 hydrous manganese oxides(HMO)에 대한 As(V)와 Se(IV) 흡착 실험에서 EXAFS와 XANES를 이용하여 As(V)는 망간 산화물의 표면자리(surface site) 중 +4가 망간자리(site)에서 흡착되어 존재하며, Se(IV)는 Se(IV)-Mn(II)과 비슷한 형태로 흡착되거나 친전된 형태로 존재하는 것으로 결론지었다. Wang and Stone(2006)은 oxalic acid나 glyoxylic acid와 유사한 구조를 갖는 유기 화합물들을 대상으로 +4가 망간산화물인 birnessite와 +3가 망간산화물인 manganite의 반응성을 비교한 결과, 각각의 화합물마다 특정한 망간 산화수를 가진 광물에 선택적으로 빠른 반응성을 보이는 것을 확인하였다.

망간의 산화상태를 결정하기 위하여 X선 광전자 분광법(XPS)과 상대적으로 최근에 이용이 활발해진 X선 흡수 분광법(EXAFS, XANES)이 주로 이용되고 있다. EXAFS(Extended X-ray Absorption Fine structure)와 XANES(X-ray Absorption Near Edge Structure)는 빛을 발생하는 입자를 가속하는 장치인 방사광가속기(synchrotron)를 이용하는 반면, XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)는 고진공(high vacuum)의 in-house 분석장비로 접근이 용이한 것이 가장 큰 차이점 중의 하나라 할 수 있다. 이러한 특징으로 환경지구화학 분야에서는 XPS를 이용하여 실제 자연환경에 존재하는 망간산화물 내 망간의 산화상태 및 혼재하는 망간산화상태의 상대적 비율, 그리고 다양한 산화/환원반응에 따라 변화되는 망간산화수의 상대적 비율 등을 결정하여 지구화학적 반응과정을 이해하는 연구에 적용하고 있다(Ouvrard *et al.*, 2005). 본 review에서는 망간산화물 내 망간의 산화상태 확인을 위한 XPS 분석연구의 개괄적인 소개를 목적으로 분석 방법의 원리와 적용에 대해 고찰하고자 한다.

## 2. 이론적 배경

XPS의 기본원리는 단색(monochromatic)파장의 X선을 시료 표면에 조사하여 일어나는 물리적 현상을 분석하는 것으로, 도식적으로 표현하면 Fig. 1과 같다. 여기서 K, L<sub>1</sub>, L<sub>2,3</sub>으로 표시된 세 개의 선들은 원자 내부 K 및 L껍질에 있는 전자의 에너지 준위를 나타낸 것이다. 그림에 나타나 바와 같이, 입사에너지  $h\nu$ 를 갖는 단색파장의 X선 광자가 시료에 조사되면 전자가

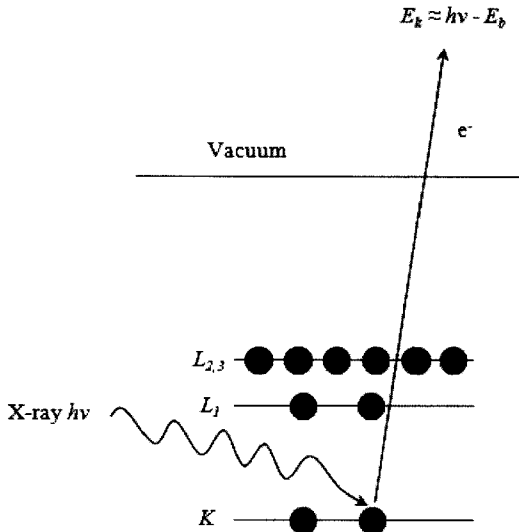


Fig. 1. Schematic representation of XPS process for a model atom.

방출되는데, 이때 전자의 운동에너지(kinetic energy,  $E_k$ )는 그 전자의 결합에너지(binding energy,  $E_b$ )와 다음의 관계식을 갖는다.

$$E_k = hv - E_b - w \quad (1)$$

여기서  $hv$ 는 입사 X선의 에너지로, 주로 Mg-K $\alpha$ ( $h\nu = 1253.6 \text{ eV}$ ) 또는 Al-K $\alpha$ ( $h\nu = 1486.6 \text{ eV}$ )가 이용되며  $w$ 는 분광기의 일함수(work function)이다.

XPS 기기의 부분장치는 형태나 배열의 조절이 가능하며, XPS 단독 장비로만 사용하거나 Auger 전자분광기 같은 다른 분광기와 부착하여 사용할 수도 있다. 일반적으로 XPS를 구성하는 부분 장치는 에너지원으로 사용되는 광원, 특정 운동에너지를 갖는 전자만을 선별하는 분석기, 전자의 개수를 헤아리는 검출기, 시료 홀더, 데이터 처리장치 등으로 구성되어 있으며, 모든 부분 장치들은  $10^{-8} \sim 10^{-10}$  torr의 높은 진공을 필요로 한다.

실제 XPS를 이용해 스펙트럼을 얻을 때는, 전체적 범위의 결합에너지를 x축, 방출된 전자의 수를 y축으로 도시한 저분해능(low resolution) 혹은 주사(survey) 스펙트럼을 얻는다. 이로부터 화합물이 몇 개의 구성 원소로 이루어져 있는지 확인할 수 있으며, 여기서 얻은 각각의 피크를 고분해능(high resolution) 조건에서 다시 주사함으로써 원자의 전자 수나 결합 형태까지 알 수 있다. 일반적으로 원자의 산화상태가 양의 값을 가질수록 결합에너지가 증가하는데, 이는 바깥 껍질 전

자가 제거되어 부족하게 되면 내부 전자가 감지하는 유효전하가 증가하기 때문인 것으로 해석된다. 즉, 원자의 전자 수나 산화상태와 같은 원소의 화학적 환경 변화에 따라 결합에너지가 조금씩 변화하는 원리를 이용하는 것이다.

### 3. 재료 및 방법

XPS 분석을 위해 사용된 MnO, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>는 Sigma-Aldrich에서 구입하여 별도의 정제과정 없이 사용하였으며, 이들 망간산화물들은 XRD 분석을 통해 각각 manganosite (MnO), bixbyite (Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 및 pyrolusite (MnO<sub>2</sub>)로 확인되었다.

XPS는 한국기초과학지원연구원 부산센터의 VG Scientific ESCALAB250 XPS system (UK)를 이용하였으며, Al K $\alpha$  X선 광원을 사용하였다. 측정하는 동안 압력은  $10^{-10}$  mbar를 유지하였으며 주사 스펙트럼인 경우 1 eV, 고분해능 스펙트럼인 경우는 0.05 eV의 분해능에서 얻었다. 전하 표준물질은 외래 탄소(adventitious carbon)의 C1s (284.6 eV)를 기준으로 사용하였다. 시료준비 방법에 대한 XPS 분석결과를 비교해 보기 위해 파우더 시료, 펠렛 시료, 혹은 Ar으로 30초간 etching한 펠렛 시료 등 세 가지 방법으로 준비된 시료에 대해 XPS Mn2p 분석을 실시하였다.

### 4. XPS를 이용한 Mn 산화수 결정방법에 대한 고찰

#### 4.1. 외래 탄소(adventitious carbon)

XPS 분석 시 고분해능을 얻기 위해 일반적으로 조사 범위의 직경이 수 cm 정도에 이르는 비-단색화(non-monochromatic) 광원보다 조사 범위가 매우 좁은 단색광장의 X선이 이용되고 있다. 시료에 X선을 조사하여 전자가 방출되면 시료는 부분적으로 양전하를 띄게 되는데, 이때 시료의 주변 전자들이 다시 채워짐으로 시료는 전기적으로 중성을 띄게 된다. 하지만 단색광장과 같이 X선의 조사범위가 좁을수록 시료로부터 방출되는 전자의 수가 많기 때문에 주변 전자에 의한 보상이 충분하지 않아 시료의 중성화가 어렵다. 이 경우 시료에 낮은 에너지(<5 eV)를 갖는 전자를 공급함으로써 방출된 전자를 채워주는 전하 보상 기술이 적용된다. 이 결과 시료 표면에 일정 양의 여분의 전자가 생성되기도 하는데, 이 양은 시료나 진공 chamber에 존재하는 외래탄소의 C1s 결합에너지를 기준점으

**Table 1.** Summary of C1s binding energy in carbon compounds.

Bond Type	Binding Energy (eV)	Reference
“adventitious carbon”	284.8	Swift(1982)
	284.6	Wagner <i>et al.</i> (1979)
	284.6	Clark and Thomas(1978)
	285	Mathez(1987)
Alcohol-ethanol	286.6	Clark and Dilks(1979)
	286.2	Clark and Thomas(1978)
	286.5	Mathez(1987)
Acetone	287.9	Clark and Dilks(1979)
	287.8	Clark and Thomas(1978)
	288	Mathez(1987)
Carbonate	290.4	Clark and Dilks(1979)
	290.0	Clark and Thomas(1978)
	290.1	Stipp and Hochella(1991)

로 그 값을 보정해 주는 것이 일반적이다. 즉, 전하 효과가 없을 때 이론적인 C1s의 결합에너지와 실제 측정값과의 차이를 전하보상에 의해 발생된 것으로 평가하는 것이다. 그러므로 XPS 분석에서 전하 표준물질로 이용되는 외래탄소의 C1s 값을 결정할 때 시료에 결합 형태가 다른 탄소 원소들이 포함되어 있다면 이들에 의한 간섭을 고려해야 한다. Table 1에 공기나 진공 속에 존재하는 외래탄소로 오인될 수 있는 몇 가지 탄소 화합물에 대한 C1s의 결합에너지(284.5~285.0 eV)를 나타내었다. 이 표에서 볼 수 있듯이 탄소의 결합에너지는 결합 형태에 따라 다른 값을 보이므로 시료 내에 존재하는 탄소 화합물 종류의 확인이 필요하다. 사용하는 XPS 장비에 대한 외래탄소의 C1s 값은 Cu<sub>3</sub>P<sub>3/2</sub> (75.14 eV) 혹은 Ag<sub>3</sub>d<sub>5/2</sub> (368.26 eV) 등의 금속을 표준물질로 이용하여 보다 정확하게 확인할 수 있다.

#### 4.2. 망간의 평균 산화상태 결정

##### 4.2.1. XPS Mn2p<sub>3/2</sub> 결합에너지

본 연구의 실험에서 얻어진 망간산화물에 대한 Mn2p<sub>3/2</sub> 결합에너지는 MnO, 640.9 eV; Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 641.5 eV; MnO<sub>2</sub>, 641.8 eV로 측정되었다. Table 2에 이 측정값들을 기준에 발표된 문헌 값과 비교 정리하였다. 이전 연구들에서 측정된 값들을 비교해 보면, 망간 평균 산화수 +2가, +2.7가, +3가, +4가에 대한 Mn2p<sub>3/2</sub>의 평균 결합에너지는 각각 641.0, 641.4, 641.8, 642.2 eV로서, 640.6~642.4 eV 범위 내에서 증가하는 양상을 나타내고 있다. 또한 각 산화수에 대한 평균 결합에너

**Table 2.** Summary of Mn2p<sub>3/2</sub> binding energy in various oxides

Compound	Binding Energy (eV)	Reference
MnO	640.9	This study
	641.7	Carver <i>et al.</i> (1972)
	640.6	Oku <i>et al.</i> (1975)
	640.7	Oku and Hirokawa(1976)
	640.8	Junta and Hochella(1994)
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	641.4	Oku <i>et al.</i> (1975)
	641.4	Oku and Hirokawa(1976)
MnOOH	641.7	Oku <i>et al.</i> (1975)
	641.7	Junta and Hochella(1994)
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	641.5	This study
	641.8	Carver <i>et al.</i> (1972)
	641.9	Oku <i>et al.</i> (1975)
	641.7	Oku and Hirokawa(1976)
MnO <sub>2</sub>	641.8	This study
	642.4	Carver <i>et al.</i> (1972)
	642.2	Oku <i>et al.</i> (1975)
	642.0	Junta and Hochella(1994)

지는 +2가를 제외하고는 0.2 eV 내에서 비교적 잘 일치하는 것을 알 수 있다. Mn +2가의 경우에도 Carver *et al.*(1972)에서 제시된 값(641.7 eV)을 제외하면 마찬가지로 0.2 eV 내에서 일치하고 있다. 하지만 많은 망간산화물에서 나타나는 바와 같이 혼합 산화수(mixed valence)를 갖는 망간이 존재하는 경우 Mn2p<sub>3/2</sub> 결합 에너지를 근거로 정확한 망간의 산화수를 정량적으로 결정하는 데는 산화수에 따른 결합에너지의 차이가 크지 않으므로 주의가 요구된다. 이와 같이 XPS 분석에 있어서 Mn2p<sub>3/2</sub> 결합에너지에 대한 결과 해석에서 발생하는 어려움은 다음의 이유로 설명된다. 첫째, 이론적으로나 기존에 보고된 실제 측정값에서도 +2가, +3가, +4가 망간에 대한 Mn2p<sub>3/2</sub> 결합에너지 차이는 불과 2 eV 정도이다(Gupta and Sen, 1974; Gupta and Sen, 1975; Nesbitt and Banerjee, 1998). 둘째, 망간산화물에서 +2가, +3가, +4가의 망간은 일반적으로 high 스핀 상태로 알려져 있는데 high 스핀 상태에서의 Mn2p<sub>3/2</sub> 스펙트럼은 다중선으로 구성되어 있어 피크가 넓은 것이 특징이다(Gupta and Sen, 1974; Gupta and Sen, 1975). 또한 Mn2p<sub>3/2</sub> 피크의 극대점으로부터 망간의 평균 산화수를 결정하지 못하는 이유를 외래탄소 C1s의 결합에너지 기준점에서 생기는 오차로 해석하기도 한다. 이러한 오차를 피하고 Mn2p<sub>3/2</sub> 결합에너지의 정확성을 높이기 위하여 시료에 Au (Junta and Hochella, 1994) 혹은 Ni (Oku *et al.*, 1975)을

얇게 코팅하여 C1s 결합에너지 대신 Au4f<sub>7/2</sub> (84.0 eV)나 Ni2p<sub>3/2</sub> (852.1 eV)를 전하 표준물질로 사용하는 경우도 있다.

#### 4.2.2. XPS Mn3s 결합에너지

XPS를 이용하여 망간의 산화수를 결정하는데 있어서 Mn2p<sub>3/2</sub>와 더불어 Mn3s의 결합에너지에 해당하는 두 피크 사이의 간격을 이용하기도 한다(Oku *et al.*, 1975; Murray *et al.*, 1985; Junta and Hochella, 1994). 두개의 Mn3s 피크 간격을 이용하는 방법은 기준점인 C1s의 결합에너지에 오차가 존재한다고 하더라도 정확한 산화상태를 유추할 수 있는 장점이 있다. Table 3에 기준에 발표된 망간 산화수에 따른 Mn3s 피크 간격을 비교 정리하였다. 이 표에서 알 수 있듯이 망간의 평균 산화수에 대한 두 피크의 평균간격은 +4가인 MnO<sub>2</sub>의 경우 4.6 eV로 가장 낮았으며, +3가에 해당하는 MnOOH와 Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우 5.4 eV, +2.7인 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>인 경우 5.6 eV, +2가인 MnO의 경우는 가장 높은 값인 5.8 eV로 나타났다. 즉 망간의 평균 산화수가 낮아질수록 두 피크의 평균 간격은 증가하는 것을 알 수 있다. 이와 같은 경향은 한 개의 3s 전자가 방출된 후에 남아있는 다른 하나의 3s의 전자와 3d 최외각 전자들과의 상호작용에 의한 것으로 3d 궤도에 전자의 개수가 많을수록 그 영향이 커지기 때문에 3s 궤도의 두 전자간의 결합에너지의 차이가 커져 해당 피크 사이의 간격이 늘어나는 것으로 해석될 수 있다.

#### 4.3. 망간 +2가, +3가, +4가의 상대적인 비율

자연환경에서 망간산화물은 다른 원소들과의 산화/환원 반응을 통해 망간의 산화상태가 변하게 되는데,

반응 결과물의 산화상태 및 혼합된 망간의 산화수에 대한 비율을 조절하는 요인을 알아내는 것은 지표상에서 그 특정원소들의 거동을 이해하는데 있어 필수적으로 이해되어야 하는 부분이며, 따라서 이에 대한 많은 연구가 필요하다(Nesbitt *et al.*, 1998; Murray *et al.*, 1985). Nesbitt *et al.*(1998)은 자연계에 흔히 존재하는 버네사이트( $\delta$ -MnO<sub>2</sub>)에 의한 +3가 비소의 산화반응 동안 +3가 망간이 중간체(intermediate)로 형성되는 반응메커니즘을 +3가 망간에 대한 XPS Mn2p<sub>3/2</sub> 결합에너지 피크의 비율이 늘어나는 것으로 증명하였다. 또한 Murray *et al.*(1985)은 용존 +2가 망간의 산화반응에 의해 Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>가 첫 번째 산화물로 생성되었다가, 시간이 지남에 따라 이 중간체가 MnOOH로 전이되는 진행과정을 XPS Mn3s 결합에너지를 이용하여 보여주었다.

두 개의 산화수로 존재하는 망간산화물에서 상대적인 망간 산화수의 비율은 Murray *et al.*(1985)이 논의했듯이 두 개의 Mn3s 피크의 반높이 나비(Full-Width-Half-Maximum, FWHM)를 통해 반정량적(semi-quantitative)으로 추정할 수 있다(Table 3). 하나의 산화수만을 갖는 망간산화물의 경우 두 Mn3s 피크의 반높이 나비가 3.1~3.3 eV에 위치하나, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>인 경우는 반높이 나비가 3.8의 넓은 값으로 +2가와 +3가의 망간이 공존함을 지시하고 있다. 그러나 Mn3s 피크의 감도는 Mn2p<sub>3/2</sub>보다 낮아서 이 방법으로 세 개 이상의 산화수를 갖는 망간산화물에 적용하는 데는 현실적인 어려움이 있다.

+2, +3, +4가 세 개의 산화수가 공존하는 망간산화물에서 산화수를 결정하는 방법으로는 Mn2p<sub>3/2</sub>가 주로 이용된다. Gunta and Sen(1975)은 3d 금속원소의

Table 3. Summary of Mn3s XPS results

Peak name (eV)	Binding energy (eV)	FWHM (eV)	Reference
MnO	5.8	3.2 3.1	Oku <i>et al.</i> (1975)
	5.8		Murray <i>et al.</i> (1985)
	5.8		Junta and Hochella(1994)
Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	5.6	3.8 3.8	Murray <i>et al.</i> (1985)
MnOOH	5.3	3.2 3.2	Murray <i>et al.</i> (1985)
	5.4		Junta and Hochella(1994)
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.4		Carver <i>et al.</i> (1972)
	5.5		Wertheim <i>et al.</i> (1973)
MnO <sub>2</sub>	4.6	3.2 3.1	Wertheim <i>et al.</i> (1973)
	4.7		Oku <i>et al.</i> (1975)
	4.6		Murray <i>et al.</i> (1985)
	4.5		Junta and Hochella(1994)

**Table 4.** Mn<sub>2p<sub>3/2</sub></sub> peak parameters for free ions and Mn-(hydr)oxides

Peak name	Binding energy (eV)	FWHM (eV)	Intensity (%)	Reference
Mn(II)-free ion	640.0	1.0	38	Calculated, Gupta and Sen(1974, 1975)
Mn(II)-free ion	641.3	1.0	28	
Mn(II)-free ion	642.4	1.0	19	
Mn(II)-free ion	643.1	1.0	9	
Mn(II)-free ion	647.6	1.0	6	
Mn(II)-MnO	640.0	1.7	38	Fitted, Nesbitt and Banerjee(1998)
Mn(II)-MnO	641.2	1.7	29	
Mn(II)-MnO	642.0	1.7	19	
Mn(II)-MnO	642.9	1.7	10	
Mn(II)-MnO	647.5	1.7	4	
Mn(III)-free ion	640.7	1.0	23	Calculated, Gupta and Sen(1974, 1975)
Mn(III)-free ion	641.4	1.0	23	
Mn(III)-free ion	642.3	1.0	31	
Mn(III)-free ion	643.1	1.0	16	
Mn(III)-free ion	644.9	1.0	7	
Mn(III)-MnOOH	640.7	1.25	24	Fitted, Nesbitt and Banerjee(1998)
Mn(III)-MnOOH	641.4	1.25	24	
Mn(III)-MnOOH	642.2	1.25	28	
Mn(III)-MnOOH	643.2	1.25	18	
Mn(III)-MnOOH	644.6	1.60	7	
Mn(IV)-free ion	641.9	1.0	42	Calculated, Gupta and Sen(1974, 1975)
Mn(IV)-free ion	642.9	1.0	28	
Mn(IV)-free ion	643.8	1.0	14	
Mn(IV)-free ion	644.8	1.0	6	
Mn(IV)-free ion	646.8	1.0	10	
Mn(IV)- $\delta$ -MnO <sub>2</sub>	641.9	0.87	47	Fitted, Nesbitt and Banerjee(1998)
Mn(IV)- $\delta$ -MnO <sub>2</sub>	642.9	0.87	30	
Mn(IV)- $\delta$ -MnO <sub>2</sub>	643.7	0.87	16	
Mn(IV)- $\delta$ -MnO <sub>2</sub>	644.8	0.87	4	
Mn(IV)- $\delta$ -MnO <sub>2</sub>	645.8	0.87	3	

2p XPS 스펙트럼을 이해하기 위해서 electrostatic, spin-orbit, crystal field interaction을 고려하여 Mn(II), Mn(III), Mn(IV) 자유이온(free ions)의 이론적인 결합에너지를 각각 5개의 다중선으로 나누었으며, 각각의 변수(parameter)는 Table 4에 나타난 바와 같다. Nesbitt and Banerjee(1998)는 MnO, MnOOH,  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>에 대해 Gupta and Sen(1975)이 제시한 변수를 이용한 모델링 결과 실제 XPS 스펙트럼 결과와 잘 일치함을 보여주었으며  $\delta$ -MnO<sub>2</sub>에 존재하는 망간 +2, +3, +4가의 상대적인 비율을 각각 5%, 25%, 그리고 70%로 결정하였다.

#### 4.4. 시료 조제방법 비교

XPS 분석에서는 방출되는 전자의 양을 늘리기 위해서 압력을 이용하여 시료를 펠렛 형태로 만들거나, 깨끗한 시료표면이나 혹은 깊이 단면도(depth profile)를

얻기 위하여 시료표면을 에칭(etching)하는 방법이 이용된다. 특히 에칭 방법의 경우 시료와 반응하지 않을 Ar과 같은 비활성 기체를 외래탄소 C1s 대안으로 사용하기도 한다.

본 연구에서는 파우더, 펠렛, Ar 에칭 등의 방법으로 준비한 시료들에 대한 XPS 분석결과를 Fig. 2에 비교하였다. 펠렛 시료의 경우 파우더 시료에 비해 결합에너지를 변하지 않았지만, 결합에너지의 감도는 크게 증가하였다(MnO, 640.9 eV; Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 641.5 eV; MnO<sub>2</sub>, 641.8 eV). 반면 에칭 시료의 경우 결합에너지(MnO, 640.3 eV; Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 640.9 eV; MnO<sub>2</sub>, 641.6 eV) 뿐만 아니라 스펙트럼 모양이 변화되었다. 이는 Ar 에칭에 의해 망간산화물 표면이 손상된 것으로 사료된다. 특히 MnO<sub>2</sub>의 XPS 스펙트럼은 두 개의 피크로 이루어진 특징을 가지고 있으나 에칭 시료의 경우 스펙트럼 형태가 변형되어 한 개의 피크로만 관찰되고 있다.

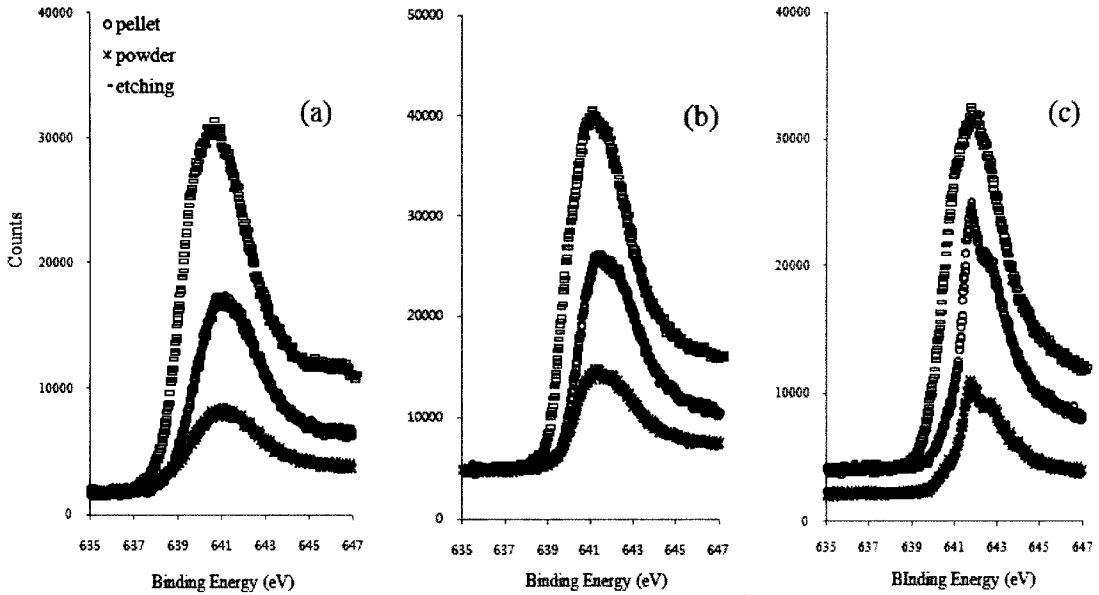


Fig. 2. Mn<sub>2p<sub>3/2</sub></sub> XPS spectrum of (a) MnO, (b) Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and (c) MnO<sub>2</sub> for samples prepared in different ways.

Hochella *et al.*(1988)은 석영(quartz), 조장석(albite), 방해석(calcite), 무수석고(anhydrite)의 광물 표면에 Ar과 같은 이온 충격(ion bombardment)이 광물 표면을 손상시킬 수도 있다고 결론지은 바 있다.

## 5. 결 론

본 review에서는 다양한 망간산화물 내 망간의 산화상태를 해석하는데 매우 유용한 XPS 분석방법의 개괄적인 소개, 외래탄소 C1s 결합에너지의 역할, Mn2p와 Mn3s 결합에너지를 이용한 망간의 산화수 해석방법 및 시료 준비과정에 따른 Mn2p 스펙트럼의 변화를 살펴 보았다. XPS 분석기술은 원소의 산화상태를 조사하기 위하여 망간산화물뿐만 아니라 다양한 환경시료에 응용될 수 있으며, 방사광가속기를 이용한 분석 장비와는 다르게 대표적인 in-house 장비로서 사용이 간편한 것이 가장 큰 장점이라고 할 수 있다. 그러나 XPS 분석에는 몇 가지 근본적인 주의가 요구된다. 첫째, 시료 내 여러 종류의 탄소 성분이 존재할 가능성을 배제할 수 없다면 외래탄소의 C1s 기준점이 아닌 Au와 Ni같은 금속이온을 코팅하여 내부 전자 물질로 사용하는 것을 권장한다. 둘째, 표면의 오염도를 줄이고 내부 전자 표준물질의 대응으로 사용되는 Ar 에칭 방법이 시료표면의 전자구조를 변화시킬 수 있으므로 에칭은 신중하게 고려되어야 한다. 셋째, XPS는 원소가 결합되

어 있는 정전기력에 크게 영향을 받으므로 기준에 발포된 결합에너지를 참고하는 것과 더불어 결합 형태가 비슷할 것으로 예상되는 여러 화합물을 표준시료로 선정하여 그 결과 또한 비교하여야 한다. 넷째, XPS는 표면에서 최대 10 nm까지의 정보를 제공하기 때문에 다른 각도의 전량(bulk) 분석 결과가 요구되기도 한다. 결론적으로 XPS를 이용하여 원소의 산화상태를 결정하기 위해서는 대상 시료와 원소에 대한 철저한 이해가 선행되어야만 분석결과에 대한 올바른 해석을 얻을 수 있다.

## 사 사

이 연구는 2007년도 정부(교육인적자원부)의 재원으로 한국학술진흥재단(KRF-2007-331-C00243)의 지원을 받아 수행되었으며, 일부는 한국지질자원연구원 기본연구사업 지질자원특성분석체계구축(09-3511-1)의 지원을 받았다.

## 참고문헌

- Banerjee, D. and Nesbitt, H.W. (2000) XPS study of reductive dissolution of birnessite by H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> with constraints on reaction mechanism. *American Mineralogist*, v.85, p.817-825.
- Carver, J.C., Schweitzer, G.k. and Carlson, T.A. (1972)

- Use of X-ray photoelectron spectroscopy to study bonding in Cr, Mn, Fe, and Co compounds. *The Journal of Chemical Physics*, v.57, p.973-982.
- Clark, D.T. and Dilks, A. (1979) ESCA applied to polymers. XXIII. RF glow discharge modification of polymers in pure oxygen and helium-oxygen mixtures. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, v.17, p.957-976.
- Clark, D.T. and Thomas, H.R. (1978) Applications of ESCA to polymer chemistry. XVII. Systematic investigation of the core levels of simple homopolymers. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, v.16, p.791-820.
- Chiu, V.Q. and Hering, J.G. (2000) Arsenic adsorption and oxidation at manganite surfaces. I. Method for simultaneous determination of adsorbed and dissolved arsenic species. *Environ. Sci. Technol.*, v.34, p.2029-2034.
- Gupta, R.P. and Sen, S.K. (1974) Calculation of multiplet structure of core  $p$ -vacancy levels. *Physical Review B*, v.10, p.71-77.
- Gupta, R.P. and Sen, S.K. (1975) Calculation of multiplet structure of core  $p$ -vacancy levels. II. *Physical Review B*, v.12, p.15-19.
- Foster, A.L., Brown, G.E. and Parks, G.A. (2003) X-ray absorption fine structure study of As(V) and Se(IV) sorption complexes on hydrous Mn oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.67, p.1937-1953.
- Hochella, M.F., Lindsay, J.R., Mossotti, V.G. and Eggleston, C.M. (1988) Sputter depth profiling in mineral-surface analysis. *American Mineralogist*, v.73, p.1449-1456.
- Junta, J.L. and Hochella, M.F. (1994) Manganese (II) oxidation at mineral surfaces: A microscopic and spectroscopic study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.58, p.4985-4999.
- Manceau, A., Charlet, L., Boisset, M.C., Didier, B. and Spadini, L. (1992) Sorption and speciation of heavy metals on hydrous Fe and Mn oxides. From microscopic to macroscopic. *Applied Clay Science*, v.7, p.201-223.
- Mathez, E.A. (1987) Carbonaceous matter in mantle xenoliths: Composition and relevance to the isotopes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.51, p.2339-2347.
- Murray, J.W., Dillard J.G., Giovanoli, R., Moers, H. and Stumm, W. (1985) Oxidation of Mn(II): Initial mineralogy, oxidation state and ageing. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.49, p.463-470.
- Nesbitt, H.W., Canning, G.W. and Bancroft, G.M. (1998) XPS study of reductive dissolution of 7Å birnessite by  $H_3AsO_3$  with constraints on reaction mechanism. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.62, p.2097-2110.
- Nesbitt, H.W. and Banerjee, D. (1998) Interpretation of XPS Mn(2p) spectra of Mn oxyhydroxides and constraints on the mechanism of  $MnO_2$  precipitation. *American Mineralogist*, v.83, p.305-315.
- Oku, M. and Hirokawa, K. (1976) X-ray photoelectron spectroscopy of  $Co_3O_4$ ,  $Fe_3O_4$ ,  $Mn_3O_4$ , and related compounds. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, v.8, p.475-481.
- Oku, M., Hirokawa, K. and Ikeda, S. (1975) X-ray photoelectron spectroscopy of manganese-oxygen systems. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, v.7, p.465-473.
- Ouvrard, S., De Donato, P., Simonnot, M.O., Begin, S., Ghanbaja, J., Alnot, M., Duval, Y.B., Lhote, F., Barres, O. and Sardin, M. (2005) Natural manganese oxide: Combined analytical approach for solid characterization and arsenic retention. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.69, p.2715-2724.
- Smedley, P.L. and Kinniburgh, D.G. (2002) A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, v.17, p.517-568.
- Sripp, S.L. and Hochella, M.F. (1991) Structure and bonding environments at the calcite surface as observed with X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and low energy electron diffraction (LEED). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v.55, p.1723-1736.
- Swift, P. (1982) Adventitious carbon - the panacea for energy referencing? *Surface and Interface Analysis*, v.4, p.47-51.
- Wagner, C.D. and Muilenberg, G.E. (1979) Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy : a reference book of standard data for use in x-ray photoelectron spectroscopy. Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corp., Eden Prairie, Minn.
- Wang, Y. and Stone A.T. (2006) Reaction of  $Mn^{III,IV}$  (hydr)oxides with oxalic acid, glyoxylic acid, phosphonoformic acid, and structurally-related organic compounds.
- Wertheim, G.K., Hufner, S. and Guggenheim, H.J. (1973) Systematics of core-electron exchange splitting in 3d-group transition-metal compounds. *Physical Review B*, v.7, p.556-558.