

Ni이 첨가된 MnO₂ 산화물전극의 전자상태 계산

이동윤, 김봉서, 송재성
한국전기연구원 전자기소자연구그룹

Calculation of Electronic State of MnO₂ Oxide Electrode Having Ni Additive

Dong Yoon Lee, Bong Seok Kim, Jae Sung Song
Electric and Magnetic Devices Group of Korea Electrotechnology Research Institute

Abstract - MnO₂ is used for the oxide electrode of electrochemical equipments because of its good electric conductivity and low oxygen overpotential. The effect of additives on the properties of MnO₂ has been investigated to enhance the electric conductivity and the stability in an acid solution. In this research, the effect of Ni addition on β -MnO₂ was studied by the theoretical quantum chemical method. The calculation was carried out by the discrete variation X α method, which is a sort of the first principle method and use Hatre-Fock-Slater approximation. The electron energy level, the density of state, the bond overlap population, the charge density distribution and the net ionic transfer between cations and anions were calculated and discussed. The used cluster model was [Mn₁₀NiO₄₄]⁻⁴⁴.

1. 서 론

MnO₂는 산화물임에도 불구하고 높은 전기전도도를 지니고 있고, 산용액을 이용하는 전기화학장치에서 양극에 사용 시 낮은 산소 과전압을 지니고 있기 때문에, 습식 제련 장치, 폐수처리장치, 해수담수화 장치 등의 응용이 크게 기대되는 물질이다.^{1,2)} 그러나 MnO₂는 4가지의 결정상을 지니고 있고, 400°C 이상에서 열분해하여 절연체인 MnO로 변하기 때문에, 제조가 어렵고, 물성이 안정하지 못한 단점을 지니고 있다. 이를 개선하기 위하여, MnO₂에 적절한 첨가물을 넣었을 때의 효과를 조사하는 실험적 연구가 널리 행하여지고 있다. 그러나 MnO₂의 첨가제 연구는 MnO₂의 제조 상의 단점 때문에 한 종류의 첨가제 효과를 조사하기 위해서도 많은 시간이 필요한 힘든 연구이다. 이 때문에 이론적인 접근방법인 전자상태 계산이 다양한 원소첨가의 효과를 단시간에 효율적으로 예측할 수 있게 해주므로 주목을 받고 있다. 전자상태 계산법으로는 크게 밴드구조계산법과 분자궤도계산법의 두 종류로 나눌 수 있다. 이 중 밴드구조계산법은 첨가제의 효과나 결합을 지닌 구조의 계산에는 많은 한계점을 지니고 있어, 첨가제의 효과나 결정성이 낮은 물질의 전자상태계산에는 사용하기가 불가능하다. 본 연구에서는 Adachi에 의해 개발된 Hatre-Fock-Slater의 근사를 사용하는 분자궤도법의 일종인 discrete variation X- α (DV-X α)법을 사용하여 MnO₂에 Ni이 첨가되었을 때의 효과를 조사하였다.³⁾ DV-X α 법은 cluster를 사용하여 cluster 내에 있는 모든 원자들의 전체 전자궤도를 계산하므로, 대칭성이 없는 경우라도 계산이 가능한 장점을 지니고 있고, 계산의 결과로 density of state, net ionic charge transfer, 전자궤도 에너지 레벨, 전자밀도분포, bond overlap population 등의 값을 얻을 수 있다.

2. 본 론

2.1 계산 방법

본 연구에 사용된 DV-X α cluster 계산법은 Hatre-Fock-Slater의 근사를 이용하는 분자궤도계산법의 일종으로, 제1원리 계산에 따른 local density function 이론을 토대로 하여 사용되어진다. 이 계산법에서는 Hatre-Fock hamiltonian을 아래의 식과 같은 Slater X α 교환포텐셜을 이용하여 쓴다.

$$V_{xc} = -3\alpha \left[\frac{3}{8} \rho(r) \right]^{1/3}$$

여기서 $\rho(r)$ 은 r 위치에서의 전자밀도, 상수 α 는 0.7의 값을 사용한다. 분자궤도는 원자궤도의 선형적 결합(LCAO, linear combination of atomic orbital)에 의해 형성되며, cluster 내에 있는 모든 원자의 내각궤도를 포함한 모든 궤도에 대한 계산이 행하여진다. 그림 1은 본 연구에 사용되어진 cluster 모델로써, [Mn₁₀NiO₄₄]⁻⁴⁴의 원자구성을 지니고 있으며, 중심에 연구의 목표가 되는 Ni 원자를 놓는다. 모델전체로 계산을 행하지만 최종적인 결과는 core에 속한 수개의 원자들뿐만 아니라, 이는 외곽에 있는 원자들은 dangling bond를 지니고 있기 때문에 상당히 왜곡된 결과를 보여주기 때문이다. 한편 계산에 큰 영향을 주는 전체 전하량을 중성으로 가져가기 위하여, 6x6x6단위포에 해당하는 범위에서 걸쳐 마델룽장을 인가하여 계산을 행하였다. 본 cluster 모델을 이용하여 얻어진 계산결과에는 Ni이 없는 [Mn₁₁O₄₄]⁻⁴⁴ cluster 모델의 계산과 비교함되어 Ni 원소의 첨가효과의 판정에 사용된다.

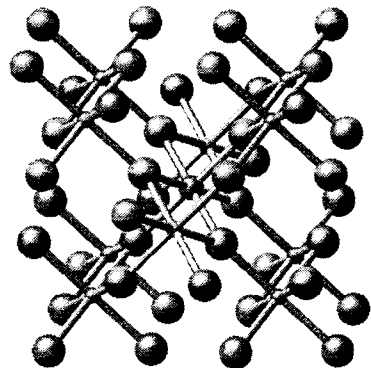


그림 1. 전자상태계산에 사용된 [Mn₁₀NiO₄₄]⁻⁴⁴ 모델. 모델의 중앙에 Ni이 위치하고 있고, 산소는 가장 큰 구로 나타나고 있고, Mn은 가장 작은 구로 나타나 있다.

2.2 계산결과 및 고찰

그림 2는 $[Mn_{11}O_{44}]^{-44}$ 와 $[Mn_{10}NiO_{44}]^{-44}$ 모델을 이용하여 계산한 분자궤도에너지의 모식도를 나타낸 것이다. 아래 분자궤도 모식도는 계산마다 각각 왼쪽에 보이는 전자의 up spin과 오른쪽의 down spin 두 개의 준위집합으로 구성된다. 그림 2에서 up spin의 궤도는 페르미에너지 부근에서 전자점유궤도와 비점유궤도 사이에서 작은 band gap을 보여주고, down spin의 궤도는 큰 band gap을 부여하고 있다. up spin에 속한 전도대의 궤도는 그림 3의 상태밀도분포도에서 보듯 Mn3d와 O2p로 구성된 π 혼성궤도로서 좁은 영역에 강하게 국재화되어 있고, MnO_2 의 전기전도를 지배한다.

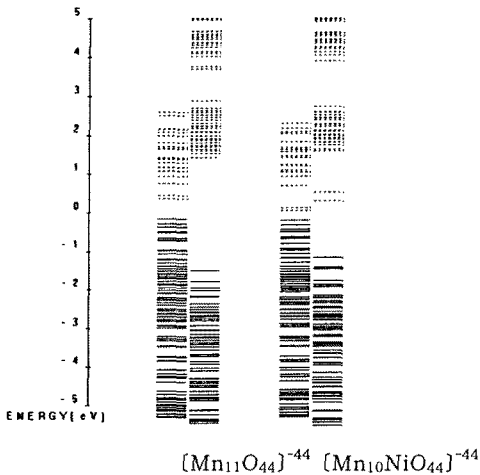
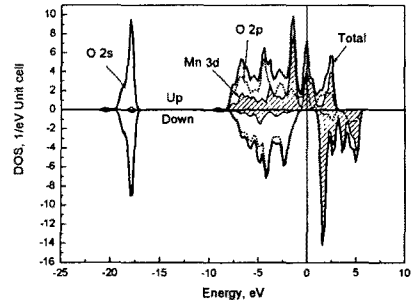


그림 2. $[Mn_{11}O_{44}]^{-44}$ 와 $[Mn_{10}NiO_{44}]^{-44}$ 모델을 이용하여 계산한 MnO_2 의 분자궤도에너지준위 모식도. 실선은 전자점유궤도를 점선은 비점유궤도를 의미한다.

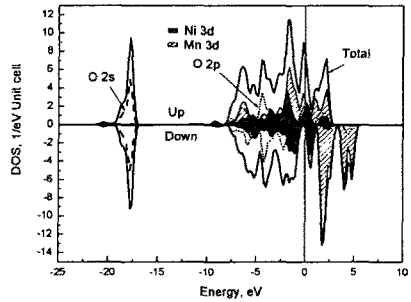
Mn3d와 O2p로 구성된 혼성궤도가 전기전도를 지배하는 기구는 양이온-음이온-양이온 상호작용으로 알려져 있다. 이것은 그림 4의 전도대의 최하위에 위치한 준위의 전자궤도의 파동함수를 보면 알 수 있다. 그림 4 (a)에서 중심에 위치한 Mn은 주위에 있는 산소들과 결합궤도를 형성하고 있는 것을 볼 수 있다. 이러한 Mn3d와 산소2p 전자들의 상호작용이 MnO_2 산화물 임에도 불구하고 비교적 높은 전기전도도를 지닌 원인이 되고 있다.

MnO_2 에 Ni를 첨가한 $[Mn_{10}NiO_{44}]^{-44}$ 모델에 의한 계산결과를 보면, 그림 2의 에너지준위도에서 up spin 전자가 채워지지 않은 전도대의 최하위궤도에너지가 가전도대에 더욱 밀착하고 있고, down spin 준위의 격리되어 있는 두 에너지대 사이에 Ni에 의해 만들어지는 Ni3d 준위가 페르미에너지 가까이 위치하고 있음을 볼 수 있다. 이는 그림 3의 전자상태밀도에서도 명확히 볼 수 있다. 또한 그림 4 (b)의 파동함수를 보면 Ni이 없는 (a)에 비해 Mn과 O와의 전자상호작용이 더 강하게 작용하는 것을 알 수 있다. 이로부터 Ni의 첨가에 의해 전기전도도가 향상되는 것이 기대되어진다.

원자들과의 결합상태를 조사하기 위해서는 전자밀도분포도, 공유결합의 척도가 되는 bond overlap population, 이온결합의 척도가 되는 net charge transfer 등을 알아야 한다. 그림 5에 두가지 모델에 대해 계산한 차전자밀도가 나타나 있다. 차전자밀도는 cluster를 이용하여 계산된 전자밀도에서 중성자유원자의 밀도를 뺀 것으로 실제 결합에 관여하는 전자의 분포를 조사하는데 매우 유용하다. 그림 5 (a), (b) 공히 산소 주위의 큰 잉여전자밀도와 Mn과 Ni 주위의 작은 잉여전자밀도가 존재함을 보여주고 있다.



(a)



(b)

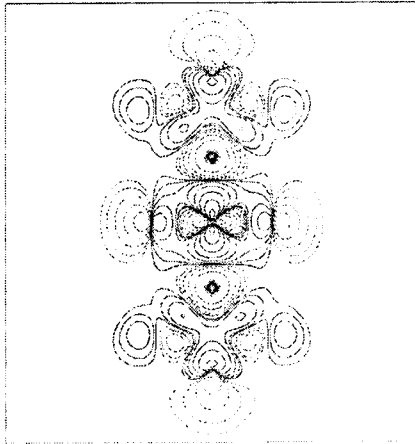
그림 3. 전자상태밀도(Density of state, DOS)의 계산결과. (a) $[Mn_{11}O_{44}]^{-44}$ (b) $[Mn_{10}NiO_{44}]^{-44}$

산소 주위에 잉여전자밀도가 높다는 것은 산소가 금속이온의 전자를 많이 가져와서 높은 이온결합성을 지니고 있다는 것을 의미한다. (a)의 Mn보다는 (b)의 Ni 쪽이 더 큰 양의 잉여전자밀도를 지니고 있음을 볼 수 있다. 이는 Ni의 산소와의 결합이 Mn보다 더 큼을 의미한다. 이러한 결합상태에 대해 정량적인 계산을 행한 것이 표 1에 나타나 있다. bond overlap population의 값을 보면 Mn-O의 보다 Ni-O가 더 큰 공유결합을 하고 있음을 알 수 있다. 이를 보면 그림 4의 금속이온 주위의 잉여전자밀도 값과 비교하여 보면, Ni-O의 결합성의 증가는 공유결합성의 증가에 의한 것으로 결론을 내릴 수 있다. 한편 net charge transfer 값을 통하여 이온결합성을 조사해보면 Ni의 이온결합성이 Mn보다 낮음을 알 수 있다. 이온결합은 공유결합보다 전기전도에 불리하므로, 결국 Ni 첨가에 의해 MnO_2 의 이온결합성이 감소하고 공유결합성이 증가하므로 전기전도도의 증가가 예상된다.

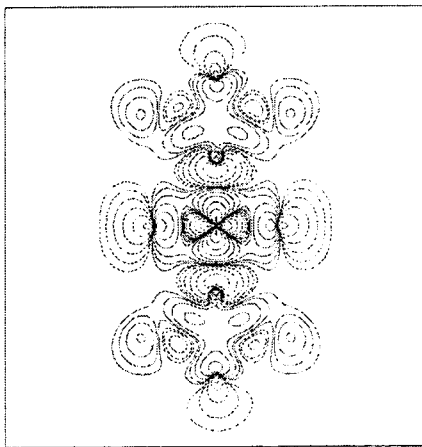
3. 결 론

MnO_2 에 Ni를 첨가하였을 때의 효과를 $[Mn_{10}NiO_{44}]^{-44}$ cluster 모델을 이용하여 DV-X α 법에 의해 조사하였다. 페르미에너지 부근에서의 에너지준위 모식도와 전자상태밀도를 계산한 결과, Ni의 첨가에 따라 전도대와 가전도대 사이의 갭이 감소하는 것을 확인하였다. 전자비점유 최하위준위의 파동함수계산을 통하여 Ni 첨가에 의해 양이온-산소-양이온의 상호작용이 더 강화되는 것을 확인하였다. 또한 결합상태의 조사에 의해 Ni의 첨가에 따라 공유결합성이 강화되고 이온결

합성이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이들 모두를 종합하면, MnO_2 에 Ni를 첨가함으로써 전기전도도의 향상이 기대되어진다.



(a)

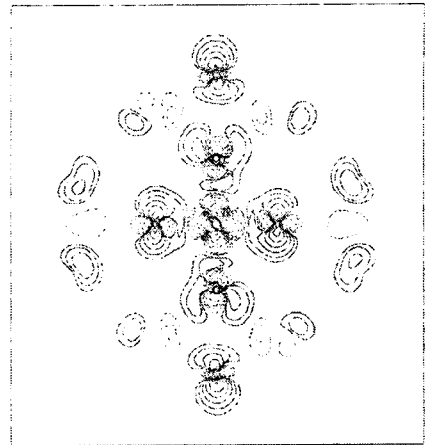


(b)

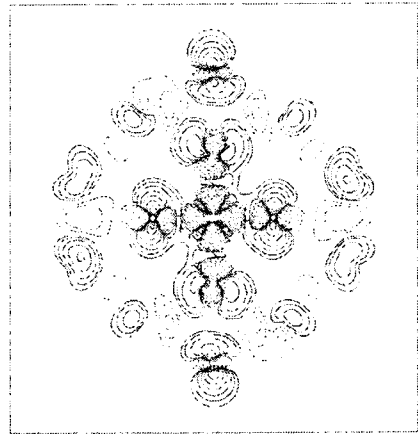
그림 4. 전자비점유궤도의 최하위준위의 파동함수의 계산결과. (a) $[Mn_{11}O_{44}]^{-44}$ (b) $[Mn_{10}NiO_{44}]^{-44}$ (a)에서는 중앙에 Mn이 위치하고 (b)에서는 Ni이 위치하고 있다.

표1. 결합상태의 계산결과

	$[Mn_{11}O_{44}]^{-44}$	$[Mn_{10}NiO_{44}]^{-44}$
Bond overlap population	Mn-O 0.165	Ni-O 0.205
Net charge transfer	Mn : 2.047 O : -1.012	Ni : 1.621 O : -0.924



(a)



(b)

그림 5. 차전자밀도분포도의 계산결과. (a) $[Mn_{11}O_{44}]^{-44}$ (b) $[Mn_{10}NiO_{44}]^{-44}$ 차전자밀도=cluster의 전자밀도-중성원자들의 전자밀도. 실선은 양의 값, 점선은 음의 값을 의미한다.

(참 고 문 헌)

[1] W.Jantscher, L.Binder, D.A.Fiedler, R.Andreaus and K.Kordesch, "Synthesis, characterization and application of doped electrolytic manganese dioxides", J. power Sources, 79, 9, 1999
 [2] M.Morita, C.Iwakura and H.Tamura, "the anodic characteristics of the massive β - MnO_2 doped with noble metals in sodium chloride solution" Electrochimica Acta, 24, 639, 1979
 [3] H.Adachi, M.Tsukada and C.Satoko, J. Phys. Soc. Jpn., 45, 875, 1978