

## 산소공공을 지닌 MnO<sub>2</sub>의 전자상태 계산

이동윤, 김봉서, 송재성

한국전기연구원 전자기소자연연구그룹, 창원시 성주동 28-1, 641-120, Korea

$\beta$ -MnO<sub>2</sub>는 높은 전기전도도와 낮은 산소발생 과전압 및 뛰어난 촉매효과 때문에 전기화학장치의 양극전극용으로 많은 주목을 받고 있는 물질이다. 일반적으로  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>는 상온에서는 안정하나, 400°C 이상에서 산소를 방출하면서 Mn산화물의 안정상인 MnO로 변화한다. 이러한 특성과 관련하여  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>는 실질적으로 비화학양론적인 MnOx(x<2) 구조를 지니고 있고, 이에 따라 MnO<sub>2</sub>의 많은 성질들은 산소공공과 밀접한 관계를 지니고 있다. MnOx 결정 중의 산소공공의 효과를 실험적으로 조사하는 것은 사실상 불가능하므로, 이 경우 이론적인 전자상태 계산법이 매우 유용한 도구이다.

본 연구에서는 먼저 rutile구조를 갖는  $\beta$ -MnO<sub>2</sub>의 X-선 회절데이터를 이용하여 Rietveld법으로 결정구조 및 전자밀도를 계산하였다. 이 계산된 결정구조 데이터를 토대로 Discrete Variation X $\alpha$ 법 (DV-X $\alpha$ 법) 을 이용하여 산소공공 주위의 전자상태를 계산하였다. 이 전자상태의 계산 결과를 결정구조해석 결과와 비교분석 하고, 또한 XPS 실험결과와 비교함으로써 전자상태계산의 신뢰성을 검증하였다.

본 연구에서 사용한 전자상태계산 방법인 DV-X $\alpha$ 법은 비경험적인 제1원리계산 분자궤도법의 일종으로써, Hartree-Fock-Slater에 의해 제기된 교환포텐셜을 이용하여 Ellis와 Adachi에 의해 개발되었다. 본 연구에서 MnO<sub>2</sub>의 계산에 사용된 cluster는 MnO<sub>6</sub><sup>8</sup>, Mn<sub>3</sub>O<sub>15</sub><sup>-18</sup>, Mn<sub>11</sub>O<sub>44</sub><sup>44</sup> 및 Mn<sub>15</sub>O<sub>30</sub>이며, 전자상태계산에 의해 얻어진 물리량들에는 분자궤도에너지준위(MO level), 파동함수, 전자상태밀도(Density of State), 공유결합의 척도가 되는 Bond Overlap Population, 이온결합의 척도가 되는 Net Charge, d궤도 전자의 상태분포, 전자밀도 및 차분전자밀도, 전자천이스펙트라 등이 있다.