

Anodic deposition된 MnO₂ 막의 열분석 특성

김봉서, 이동윤, 이희웅, 정원섭*

한국전기연구원, 부산대학교 금속공학과*

Thermal analysis of anodically deposited manganese oxide film

Bong-Seo Kim, Dong-Yoon Lee, Hee-Woong Lee and Won-Sub Chung*

Korea Electrotechnology Research Institute, Pusan National Univ.*

Abstract

Using DV-Xa method, it is calculated that nickel reduces the energy band gap of manganese oxide in 3 additives of titanium, nickel and tin. Therefore, it is estimated that the electrical conductivity of manganese-nickel oxide has the lowest value in 3 kinds of manganese oxide. The manganese oxide and manganese-nickel oxide which were produced by anodic deposition under 30mA/cm² at room temperature in manganese sulfate and manganese-nickel sulfate solution were thermal-analyzed by DTA and TGA. The weight change of manganese oxide continuously decreased below 508°C and kept constant at 518~600°C. However, the manganese-nickel oxide transformed at the temperature range of 510~537°C. It is observed that the nickel addition to manganese oxide increases transformation temperature and its range.

Key Words : manganese oxide, anodic deposition, thermal analysis, DV-Xa method, Dimensionally stable anode

1. 서 론

지구 온난화의 원인으로 대두되고 있는 대기 오염 물질 중에서, 이산화탄소가 지구 온난화의 주원인으로 지목되고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위한 방법의 하나로, 이산화탄소의 "global recycling"이 추진되고 있고, 이산화탄소를 재활용을 위해, 해수를 전기분해하여 생성된 수소와 이산화탄소를 반응시켜 CH₄의 형태로 에너지화하는 것이다.[1] 이와 같은 기술을 실현하기 위해 필요한 것이 해수 전해용 전극이다. 현재까지 주로 사용되고 있는 전극은 주로 귀금속계 전극 또는 희토류 산화물 전극을 사용하고 있다. 그러나 최근에 해수 전해시 산소 선택성 전극에 대한 연구를 위해 MnO₂ 전극에 대한 연구가 진행 중이다.[2]

MnO₂는 매우 독특한 특성을 가지는 물질로, 분말 상태로 소결이 불가능하고, 일반 금속 용융법으로도 제조가 어렵다. 그래서 MnO₂ 제조를 위해 주로 사용되고 있는 방법으로는 열분해법, anodic

deposition법, 열 증착법 등이 있다.[4]

산소 선택성 전극으로의 연구는 Hashimoto 등에 의해서 연구가 진행되어 왔고, MnO₂에 W, Fe, Mo와 같은 천이 원소를 첨가하여 Mn복합 산화물을 제조하였고, 제조된 전극의 산소 발생 효율을 중심으로 연구가 진행되었다.[3]

본 연구에서는 MnO₂가 산화물 상태로 전극의 역할을 감당하기 때문에 전기 전도도가 우수한 특성이 요구되고 있다. 그래서 DV-Xa법으로 MnO₂와 MnO₂에 Ti, Sn, Ni를 첨가하여 energy band gap을 이론적으로 계산하여, 각 산화물의 전기 전도도에 대한 상대적인 값을 예상하였다. 또한 anodic deposition법으로 제조된 MnO₂와 Mn-Ni 복합 산화물의 열분석을 통하여 그 산화물 전극의 열분석 특성에 대한 결과를 나타내고자 한다.

2. 실험

MnO₂ 전극과 Mn 복합산화물의 전기전도도를

예측하기 위해 DV-X α 법으로 계산하였고, 천이 원소인 Ti, Sn, Ni 3 종류를 MnO₂에 첨가하였다. 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 교환 포텐셜을 이용하여 계산한다.

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

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.

Fig. 1은 본 연구에 사용되어진 cluster 모델로써, [Mn₁₀MO₄₄]⁴⁺의 원자구성을 지니고 있으며, 중심에 천이원소 M (Ti, Sn, Ni) 원자를 놓는다. 모델의 중앙에 첨가원소인 M이 위치하고 있고, 산소는 가장 큰 구로 나타나고 있고, Mn은 가장 작은 구로 나타나 있다.

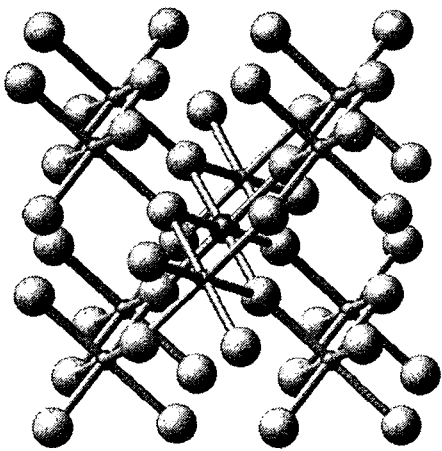


Fig. 1. Theoretical [Mn₁₀MO₄₄]⁴⁺ model.

anodic deposition법으로 MnO₂를 제조하기 위해

0.2M manganese sulfate 수용액을 제조하고, cathode에 Pt 전극을, anode에 Ti 전극을 사용하여 Ti 전극 위에 MnO₂를 anodic deposition하였다. 증착시 용액의 온도는 상온으로 하였고, 전류 밀도는 10~50mA/cm²로 하였다. 열분석용에 사용된 전극 제조시 전류밀도는 30mA/cm²로 하였다. 또한 DV-X α 법으로 계산되어 전기 전도도가 우수할 것으로 예상되는 Mn-Ni 복합 산화물의 제조를 위해 Mn:Ni=95:5의 조성을 가진 0.2M manganese-nickel sulfate 수용액에서 Mn-Ni 복합 산화물을 제조하였다. anodic deposition 조건은 MnO₂ 제조 조건과 동일하게 진행하였다.

제조된 MnO₂와 Mn-Ni 산화물의 열분석을 위해 DTA, TGA(SDT2960, TA Instruments)를 사용하였다. 열분석 온도 범위는 상온에서 600°C로 하였고, 승온 속도는 5°C/min, 분위기는 대기 상태에서 실험을 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

MnO₂는 4가지의 결정상을 지니고 있고, 고온에서 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 MnO₂ 첨가제 연구는 MnO₂의 제조상의 난점 때문에 한 종류의 첨가제 효과를 조사하기 위해서도 많은 시간이 필요한 힘든 연구이다. 이 때문에 이론적인 접근 방법인 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 천이원소가 dopant로 첨가되었을 때의 효과를 조사하였다. 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.

Fig 2는 Mn의 자리에 각종의 첨가원소를 치환하였을 때의 에너지 준위도를 보여주고 있다. 이 그림에서 Ni을 첨가한 경우 Ni에 해당하는 에너지준위가 페르미에너지 부근의 에너지레벨에 변화를 주어서 에너지밴드 갭을 가장 많이 줄이는 것을 알 수 있다. 이로부터 MnO₂에 Ni을 첨가하면, 전기전도도가 개선되어진다고 추론할 수 있다.

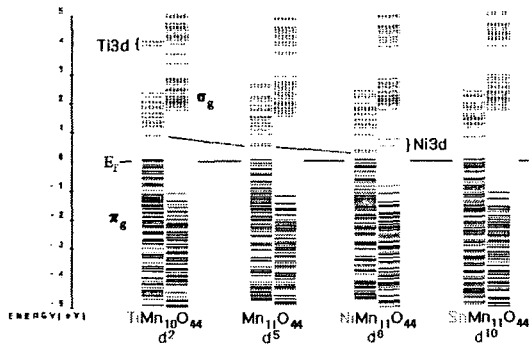


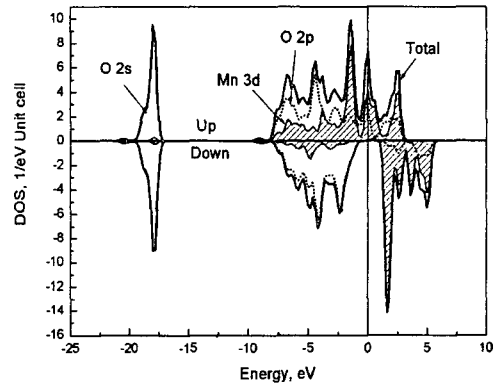
Fig. 2. Variable energy bands as function of additive.

Ni의 첨가효과를 집중적으로 조사해보면, Fig 2에서 up spin의 궤도는 페르미에너지 부근에서 전자점유궤도와 비점유궤도 사이에서 작은 band gap을 보여주고, down spin의 궤도는 큰 band gap을 보여주고 있다. up spin에 속한 전도대의 궤도는 Fig 3의 상태 밀도 분포도에서 알 수 있듯이 Mn3d와 O2p로 구성된 π 혼성궤도로서 좁은 영역에 강하게 국부적으로 존재하고 있고, MnO₂의 전기 전도도를 지배한다.

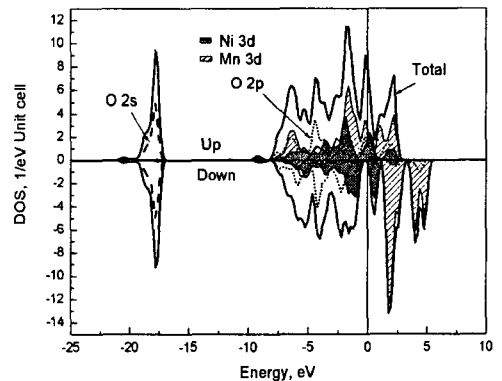
Mn3d와 O2p로 구성된 혼성궤도가 전기전도를 지배하는 기구는 양이온-음이온-양이온 상호작용으로 알려져 있다. 이러한 Mn3d와 산소2p 전자들의 상호작용이 MnO₂가 산화물임에도 불구하고 비교적 높은 전기전도도를 지닌 원인이 되고 있다.

Fig. 4는 30mA/cm²의 전류밀도에서 제조된 MnO₂의 DTA와 TGA 결과를 나타낸 것이다. 생성된 MnO₂의 TGA를 보면, 상온에서 연속적으로 무게 감소가 진행되고, 508~518°C 영역에서 상변태가 일어난 후에 그 이상의 온도에서는 일정한 무게

변화를 나타내고 있다. 508~518°C에서 관찰된 온도는 DTA에서도 동시에 확인할 수 있다. 또한 Fig. 5에서는 Mn-Ni 복합 산화물의 열분석 결과를 나타낸 것으로, 상변태 온도가 510~537°C로 변함을 알 수 있다. 일반적으로 500°C 이하에서 무게 감량이 계속적으로 일어나는 것은 anodic deposition에 의해 MnO₂가 제조될 때 생성되는 수화물이 증발되는 것이다. 열분석에 의해 관찰된 약 510°C 부근에서의 상변태는 MnO₂가 고온상인 Mn₃O₄로 변태하는 것이다.[5] MnO₂에 Ni을 첨가하면, 변태 온도가 증가함과 동시에, 그 온도 범위가 넓어짐을 알 수 있다.



(a)



(b)

Fig. 3. Density of state (a) [Mn₁₁O₄₄]⁴⁴⁻ (b) [Mn₁₀NiO₄₄]⁴⁴⁻.

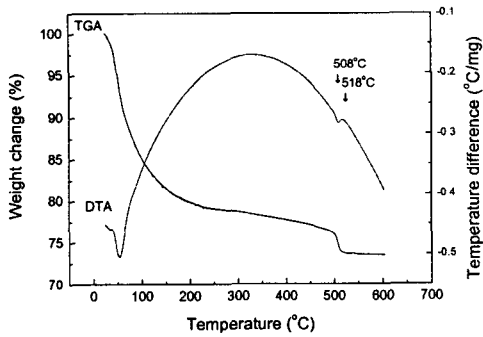


Fig. 4. DTA and TGA curves of anodically deposited manganese oxide.

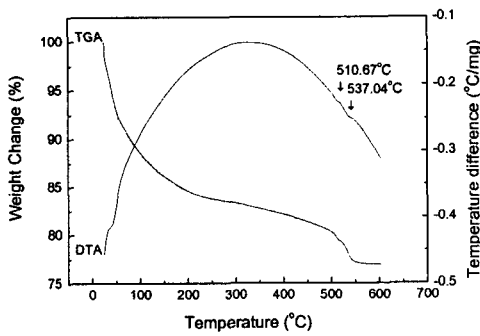


Fig. 5. DTA and TGA curves of anodically deposited manganese-nickel oxide.

4. 결론

DV-Xa법으로 MnO_2 에 철이 원소인 Ti, Sn, Ni를 첨가하여 energy band gap을 조사한 결과, Ni를 첨가한 경우가 가장 전기전도도가 우수할 것으로 예상되었다. 또한 anodic deposition 법으로 MnO_2 와 Mn-Ni 복합 산화물을 제조하여 열분석한 결과, MnO_2 는 약 $508^\circ C$ 부근에서 상변태가 일어나고, Mn-Ni 복합 산화물은 $510^\circ C$ 부근에서 상변태가 일어났으며, Ni를 첨가하면, 변태 온도가 증가하였다. 또한 그 이상의 고온에서는 Mn_3O_4 로 변태하였다.

참고 문헌

[1] K. Izumiya, K. Fujimura, E. Akiyama, H.

Habazaki, A. Kawashima and K. Hashimoto, "Oxygen evolution anodes in seawater electrolysis for global CO_2 recycling", Proc. on EUROMAT'98, Conf. on Materials in Oceanic Environment, The Federation of European Materials Sciences, (1998) pp.37-45.

[2] K. Izumiya, E. Akiyama, A. Kawashima, K. Asami and K. Hashimoto, "Surface activation of manganese oxide electrode for oxygen evolution in electrolysis of seawater", J. Appl. Electrochem., 27, (1997) pp.1362-1368.

[3] N. A. Abdel Ghany, N. Kumagai, S. Meguro, K. Asami and K. Hashimoto, "Oxygen evolution anodes composed of anodically deposited Mn-Mo-Fe oxides, for seawater electrolysis", Electrochimica Acta, 48, (2002) pp.21-28.

[4] B. S. Kim, D. Y. Lee, H. W. Lee and W. S. Chung, "Characteristics of anodically deposited MnO_2 film for DSA electrode", 2003 KIM Spring Meeting Abstract, p.45

[5] Ye. V. Kuz'minskii, A. A. Andriiko and N. I. Nyrkova, "Chemical and phase composition of manganese oxide obtained by Mn(II) oxidation in nitrate solutions", J. Power Source, 52, (1994) pp. 49-53