

천이금속 첨가에 따른 이산화망간의 전기전도도 변화

김봉서, 이동윤, 이희웅, 정원섭
한국전기연구원, 부산대학교

Electrical Conductivity Change of Manganese oxide with Addition of Transition Metal

Bong-Seo Kim, Dong-Yoon Lee, Hee-Woong Lee and Won-Sub Chung
Korea Electrotechnology Research Institute

Abstract - The electrical conductivity of manganese oxide and complex manganese oxide produced by anodic deposition method was measured. The additive transition metal is Cu, Co and Fe. The transition metals like as Cu, Co and Fe improved electrical conductivity of complex manganese oxide compared with manganese oxide. This is coincide with the results of molecular orbital calculation by DV-Xa.

해 indium tin oxide(ITO)가 코팅된 glass를 기판으로 사용하였다. 사용된 용액 조성은 0.2M MnSO₄ 수용액과 이 수용액에 Mn과 Co, Cu, Fe를 93:7의 비율로 된 0.2M 복합 황산 Mn수용액을 제조하였다. Potentiostat을 이용하여 정전류 조건(2.5mA/cm²)으로 상온에서 180초 동안 anodic deposition법으로 망간산화물과 복합망간산화물을 기판 위에 형성시켰다. 형성된 산화물의 조직 안정성을 확보하기 위하여 대기중에서 400°C, 1시간 동안 열처리를 하였다.

제조된 산화물 박막은 XRD를 이용하여상을 분석하였고, FESEM으로 박막의 표면을 관찰하였다. 또한 제조된 박막의 전기비저항은 시료의 양단에 일정한 전류원으로 등전류를 공급하고, 일정간격으로 전압을 측정하는 4단자법으로 박막의 저항을 상대적으로 측정하였다.

1. 서 론

MnO₂는 우수한 화학적 안정성과 전기전도도가 다른 산화물에 비하여 우수한 특성을 가지고 있다. 이러한 특성으로 인하여 2차 전지의 전극, 전도성 산화물 전극으로의 응용범위가 확대되고 있고, 특히 최근에는 해수 전해용 전극으로 사용하기 위한 다양한 연구가 진행되고 있다.

해수 전해용 전극으로 MnO₂를 사용할 때, MnO₂는 다른 전극 재료에 비해 해수로부터 발생하는 염소발생 과전압이 산소발생 과전압보다 높기 때문에 산소가 우선적으로 발생하여, 염소 발생에 따른 여러 가지 문제들을 해결할 수 있다. 또한 MnO₂를 해수 전해용 전극으로 응용하기 위해서 전극 자체의 전기전도도를 개선할 필요가 있다. 전기전도도가 우수한 전극일수록 전극의 효율이 증가하게 되고, 반응에 필요한 전력 소모가 감소하여 생산성 효율을 기할 수 있게 된다.

본 연구에서는 DV-Xa 분자궤도법으로 망간 산화물의 이론전자상태를 계산하여 에너지 준위도에서 에너지 준위를 조사하였다. 이것을 바탕으로 하여 천이금속을 미량 첨가하여 anodic deposition법으로 Mn 복합 산화물의 전기전도도와 MnO₂의 전기전도도 변화를 관찰하였다.

2. 실험

망간 산화물을 anodic deposition법으로 제조하기 위

3. 결과 및 고찰

anodic deposition법으로 제조된 망간산화물 박막의 X-선 회절 실험 결과를 그림 1에 나타내었다. 천이금속을 첨가하지 않은 순수 망간 산화물과 천이금속을 첨가한 복합 망간 산화물의 X-선 회절 피크는 모두 MnO₂로 확인되었다. 이것은 소량의 천이금속이 첨가되더라도, 주된 조성인 Mn과 원자 변화가 비슷하기 때문에 Mn과 O로 구성된 MnO₂ 격자에 큰 변화가 없기 때문에 MnO₂의 피크와 거의 일치하는 것으로 나타났다.

그림 2는 ITO 기판 위에 anodic deposition된 망간산화물과 망간코발트산화물의 표면 형상을 나타낸 것으로 전형적인 전기도금에 의해 형성된 표면조직으로 미세한 침상의 형상을 가지고 있었다. 천이금속으로 코발트가 첨가된 것도 MnO₂ 조직과 동일한 조직을 나타내었다. 천이금속의 첨가에 의해 제조된 (Mn, Co) 산화물의 제조시 천이금속이 표면조직에 미치는 영향은 없는 것으로 파악되었다. 전기도금법으로 제조된 박막의 특성은 전류 밀도가 증가할수록 박막의 상태가 불균일해지거나 표면 요철이 심한 조직을 가지게 된다.

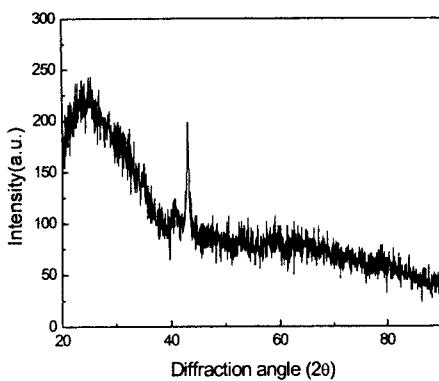
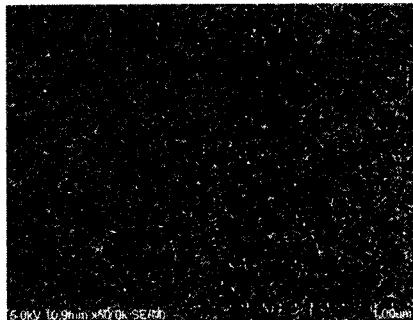
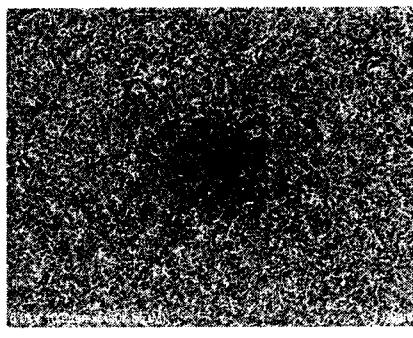


그림 1. anodic deposition법으로 제조된 MnO_2 의 X-선 회절 피크.



(a)



(b)

그림 2. anodic deposition법으로 제조된 MnO_2 표면 형상
(a) MnO_2 (b) MnCoO_x

그림 3은 기판으로 사용한 indium tin oxide를 400°C, 공기 중에서 1시간 열처리한 후에 I-V 특성을 측정한 것으로, 전류에 따른 전압이 선형적으로 변하였다. 즉 전류의 크기에 관계없이 일정한 저항을 가지고 있음을 의미하고 있다.

그림 4는 기판으로 사용한 indium tin oxide 기판 위에 anodic deposition법으로 망간 산화물과 천이 금속을 첨가한 복합 망간 산화물을 제조하여 I-V 특성을 나타

내었다. 천이금속을 첨가한 복합 망간 산화물은 I-V 특성치에 따라 저항을 계산하면, Cu를 첨가한 박막의 저항이 가장 낮게 나타났고, 다음으로 Co를 첨가한 시료이고, 다음으로 Fe를 첨가한 시료 순으로 나타났다. 천이금속을 첨가하지 않은 경우는 가장 저항이 높게 나타났다.

이상의 결과로부터 순수한 망간산화물 보다 천이금속인 Cu, Co, Fe를 첨가한 순서대로 복합 망간산화물의 저항이 낮게 나타나는 것을 확인하였다. 이것은 본 연구의 초기에 DV-Xα 분자궤도법으로 계산된 결과와 거의 일치하는 것으로 확인되었다.

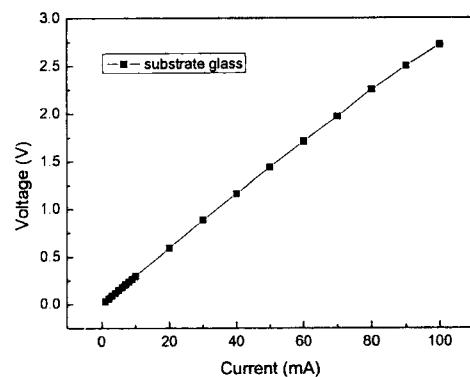


그림 3 Indium tin oxide glass의 전류에 따른 전압 변화

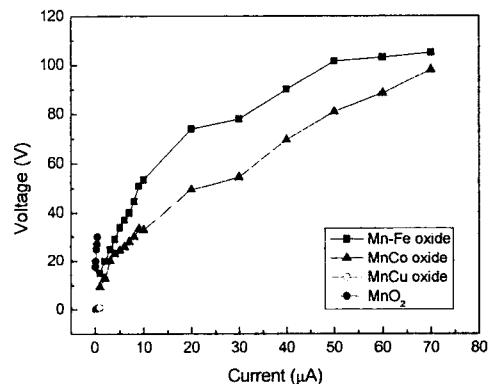


그림 4 anodic deposition법으로 제조된 망간산화물과 복합 망간산화물의 전류에 따른 전압 변화

4. 결 론

anodic deposition법으로 제조된 MnO_2 박막과 천이 금속이 첨가된 (Mn, X) 산화물의 전기비저항을 측정한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

0.2M 황산망간수용액으로부터 anodic deposition법으로 ITO 기판위에 증착된 산화물은 MnO_2 인 것으로

XRD를 통하여 확인하였다. 또한 천이금속이 첨가된 복합Mn 산화물도 MnO₂와 거의 유사한상을 형성하였다. 형성된 Mn 산화물의 미세조직은 침상의 결정표면을 형성하였고, 천이금속의 첨가에 대한 영향은 없었다. 전기 저항은 (Mn, Cu) 산화물 < (Mn, Co) 산화물 < (Mn, Fe) 산화물 < MnO₂ 순으로 나타났다. 이것은 DV-Xa법으로 계산된 결과와 잘 일치하였다.

[참 고 문 헌]

- [1] 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, p. 1362, 1997
- [2] K. Izumiya, E. Akiyama, H. Habazaki, N. Kumagai, A. Kawashima and K. Hashimoto, "Effects of additional elements on the electrocatalytic properties of thermally decomposed manganese oxide electrodes for oxygen evolution from seawater", Mater. Trans. JIM, 38, p. 899, 1997
- [3] K. Izumiya, E. Akiyama, H. Habazaki, N. Kumagai, A. Kawashima and K. Hashimoto, "Anodically deposited manganese oxide and manganese-tungsten oxide electrodes for oxygen evolution from seawater", Electrochimica Acta, 43, p.3303,(1998)
- [4] K. Fujimura, T. Matsui, H. Habazaki, A. Kawashima, N. Kumagai and K. Hashimoto "The Durability of manganese-molybdenum oxide anodes for oxygen evolution in seawater electrolysis", Elecrtrochim, Acta 45, p.2297, 2000
- [5] H. Habazaki, T. Matsui, A. Kawashima, K. Asami, N. Kumagai and K. Hashimoto, "Nanocrystalline Mn-Mo-W oxide anodes for oxygen evolution in seawater electrolysis", Scripta mater. 44, p.1659, 2001
- [6] 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, p.21-28, 2002.
- [7] B.S. Kim, D.Y. Lee and W.S. Chung, "Thermal analysis of anodically deposited manganese oxide", 204th ECS meeting, Orlando, FL., USA, 2003.