Anodic deposition된 MnO_2 막에 있어서 Ni 첨가 영향

김봉서, 이동윤, 이희웅, 정원섭*
한국전기연구원 신소재 응용그룹, 부산대학교 금속공학과*

Effect of Ni addition on anodically deposited MnO_2 film

Bong-Seo Kim, Dong-Yoon Lee, Hee-Woong Lee, Won-Sub Chung*
Korea Electrotechnology Research Institute, Pusan National University

Abstract - Manganese oxide electrode was designed to improve electrical conductivity for dimensionally stable anode(DSA) using discreet variation (DV)-Xα method. It was calculated in DV-Xα method that the addition of nickel to manganese oxide reduce the energy band gap of manganese oxide electrode. Therefore, it is estimated that nickel in 3 additive elements of Ti, Ni and Sn is the best candidate to improve the electrical conductivity of manganese oxide. The anodically deposited manganese oxide which was produced in 0.2M $MnSO_4$ and 0.2M $(Mn,Ni)SO_4$ solution had MnO_2 structure which was identified by XRD. The MnO_2 films produced in both solutions over than 50mA/cm^2 of current density and long deposition time of 600sec showed low adhesion with Ti substrate.

1. 서 론

MnO_2 전극은 전지용 전극으로 상용화되어 사용되고 있지만, 최근에는 그 활용의 범위가 확대되어 해수 전해와 같은 DSA (dimensionally stable anode) 전극 등으로 응용 범위가 넓어지고 있다. 또한 최근에 산소 선택성 전극에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다 [1-3]. 해수 전해용 전극으로 사용될 경우, anode에서는 일반적으로 염소가 발생하는데, 이 염소는 차아염소산나트륨 상태로 살균작용을 하게 된다. 그러나 해수 전해시 anode에서 염소 대신에 산소를 우선적으로 발생시키기 위해서는 기존의 귀금속 중심의 전극 대신에 MnO_2 전극을 사용하여야 한다. MnO_2 전극을 anode로 사용하게 되면 산소 발생 과전압이 염소 발생 과전압보다 감소하게 되어 산소가 우선적으로 발생하게 된다. 이와 같이 산소 선택성 전극을 제조하기 위해서는 산소 발생 과전압이 작아야하고, 산성 용액에서 내식성을 가질 뿐만 아니라 산화물 상태인 MnO_2 전극의 전기 전도도가 우수해야 한다. 기존의 연구가 산소 선택성 MnO_2 전극을 제조하여, 산소 발생효율 개선을 목표로 진행되었다[1-6]. 그러나 실제 전기화학 반응이 일어나기 위해서는 용액 내에서 전극 반응이 일어날 때 전극의 전기 전도도가 매우 우수해야 한다.

본 연구에서는 산소 선택성 전극으로 MnO_2 전극을 anodic deposition법으로 제조하는데 있어서, 먼저 DV-Xα법[7]으로 전극을 설계하고, energy band gap이 작아서 전기전도도가 우수할 것으로 예상되는 Ni 첨가 Mn 산화물 전극을 제조하여, 그 박막의 기본 특성을 조사하였다.

2. 실 험

전극 설계를 위해 사용된 방법은 DV-Xα법으로 이것은 분자궤도법으로 계산하였다. MnO_2를 기본 조성으로 하였고, 본 계산에 사용된 분자 모델은 Fig. 1과 같이 나타내었다. MnO_2 분자 모형의 중간에 Ti, Ni, Sn의 3종류 원소를 첨가하여 첨가 원소별로 에너지 밴드 갭(energy band gap)을 계산하였다. MnO_2 전극 제조는 anodic deposition법으로 제조하였는데, 본 연구에 사용된 정전류/정전압 전원은 Perkin-Elmer사의 273A Potentiostat /Galvanostat을 사용하였다. 전해액은 0.2M $MnSO_4$와 0.2M (95Mn-5Ni)SO_4 수용액을, 기판은 Ti를, cathode는 Pt 전극을 사용하였다. Ti 기판 위에 anodic deposition 시 전류밀도는 10, 30, 50mA/cm^2, deposition 시간은 60, 180, 300, 600sec로 하였다. 제조된 막의 분석은 XRD (X-ray diffractometer, Philips)로 하여, 막의 상을 조사하였다. 각 전류 밀도와 시간별로 제조된 박의 단위 면적당 증착량과 증착 속도를 조사하였다.

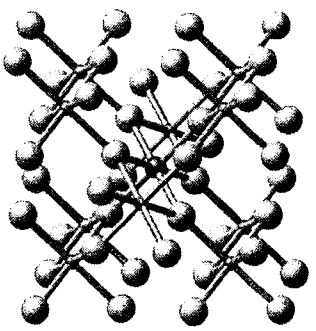


Fig. 1 $[Mn_{10}MO_{44}]^{-44}$ model

3. 결과 및 고찰

Fig. 1에 나타낸 바와 같이 DV-Xα법으로 계산에 사용된 Mn oxide의 구조를 도식적으로 나타내었고, 이 모델의 중앙에 Ti, Ni, Sn을 첨가하여 계산된 에너지 밴드 갭 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 첨가된 Ti, Ni, Sn 3 종류의 원소 중에서 Ti와 Sn을 첨가한 경우에는 에너지 밴드 갭이 첨가하지 않은 경우보다 증가함을 알 수 있다. 그러나 Ni을 첨가한 경우에서는 에너지 밴드 갭이 초기 MnO_2 보다 감소한 결과를 나타내었다. 즉 Ni을 MnO_2에 첨가 원소로 사용하게 되면 MnO_2의 전기 전도도가 향상될 것으로 예상된다. MnO_2 막에 Ni이

첨가되어 Mn-Ni 복합 산화물 형태로 존재할 경우가 MnO_2 보다 전기 전도성이 우수하다는 것을 의미한다. 전극의 전도성이 우수하면 전기화학 반응에 필요한 에너지의 절감을 예상할 수 있게 되어, 일반적으로 전기 전도도가 우수한 전극이 요구되고 있다.

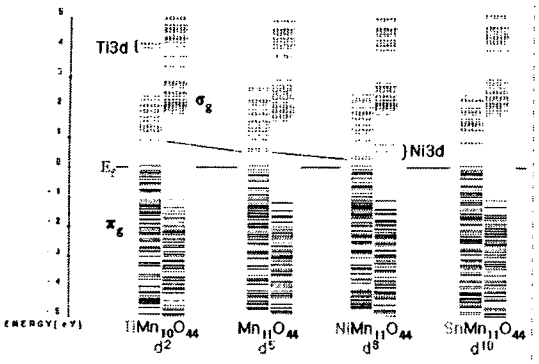
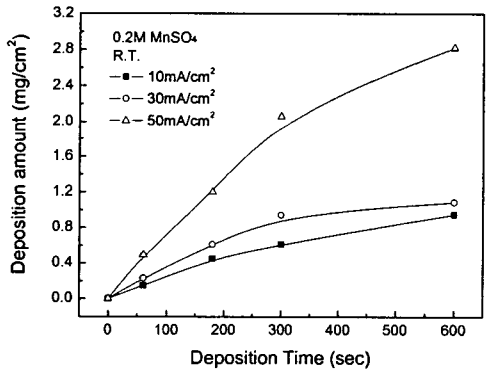
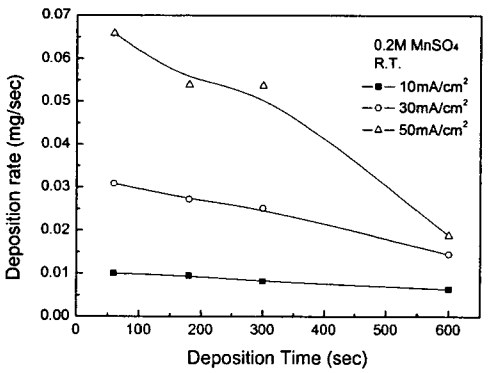


Fig. 2 Variable energy bands as function of additive elements

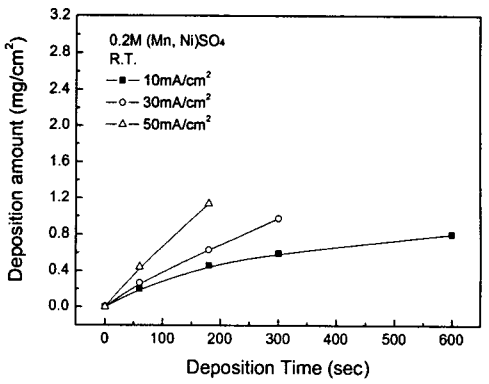
위에서 계산된 결과로부터, Mn 산화물을 제조할 때, Ni을 미량 첨가하여 Mn-Ni 복합산화물을 제조하였다. anodic deposition법으로 0.2mol Mn sulfate 수용액에 Mn:Ni=95:5의 조성으로 Ni을 용해시켜, 이 수용액에서 Mn-Ni 산화물 막을 Ti 기판 위에 제조하였다.



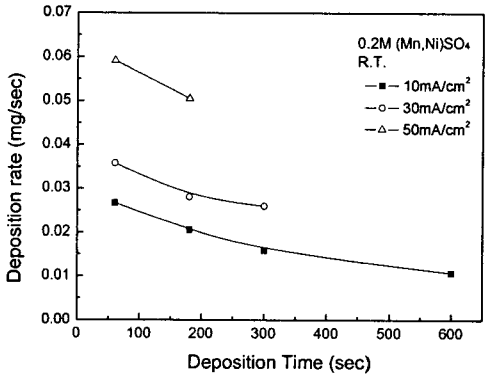
(a)



(b)



(c)



(d)

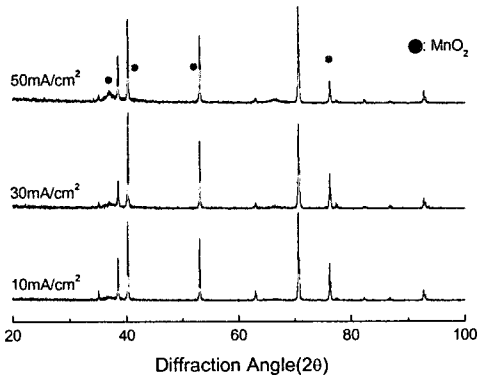
Fig. 4 Change of deposition amount and deposition rate with time at 0.2M $MnSO_4$ and 0.2M (Mn,Ni)SO_4 solutions.
(a), (b) 0.2M $MnSO_4$ (c), (d) 0.2M (Mn,Ni)SO_4

먼저 0.2M $MnSO_4$ 수용액에서 제조된 Mn 산화물 막의 특성을 Fig. 3과 4에 나타내었다. Fig. 3은 상온의 0.2M $MnSO_4$ 수용액에서 anodic deposition된 박의 deposition 특성을 나타낸 것으로, 시간이 600sec가 넘어가면 형성된 막의 접착성이 나쁜 것으로 나타났다. 증착되는 Mn 산화물의 양은 전류밀도에 직접적인 영향을 받고 있음을 알 수 있다. 600sec 이내에서 제조된 막의 상태는 양호하였고, 각 전류 밀도에 있어서, 증착 초기에는 시간에 따라 증착되는 단위면적당 Mn 산화물 막의 무게는 직선적으로 증가하지만, 시간이 증가함에 따라 포화되는 것을 알 수 있다. 시간에 따른 증착속도 또한 시간이 증가할수록 감소하였다. 이것은 형성되는 Mn 산화물 막 두께가 증가함에 따라 저항이 증가하기 때문으로 판단된다.

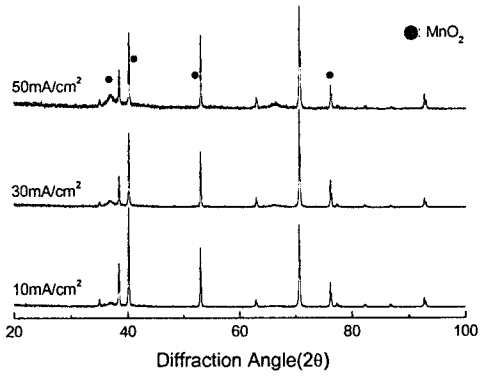
상온의 0.2M (Mn,Ni)SO_4 수용액에서 증착된 Mn 산화물 막은 전류밀도가 클수록, 시간이 길수록 $MnSO_4$ 수용액보다 접착력이 나쁜 것으로 나타났다. 약 300sec 이상의 증착 시간에서는 제조된 막의 박리 현상이 일어났다.

Fig. 4는 제조된 막의 XRD peak를 나타낸 것으로, 0.2M $MnSO_4$ 수용액과 0.2M (Mn,Ni)SO_4 수용액에서 제조된 Mn 산화물 모두 MnO_2 결정구조를 가지고 있는

것으로 나타났다. 또한 전류밀도에 따른 결정 구조의 변화는 관찰되지 않았고, 일정한 peak 특성을 나타내었다. 그러나 전류밀도가 증가할수록 생성되는 막의 두께가 증가하기 때문에 MnO_2 peak의 상대크기는 증가하였다.



(a) 0.2M $MnSO_4$ solution



(b) 0.2M $(Mn,Ni)SO_4$

Fig. 5 XRD peaks of MnO_2 film anodically deposited at each electrolytic solution

4. 결 론

MnO_2에서 Mn 자리에 천이원소를 중심으로 한 다양한 첨가 원소를 치환하였을 때의 효과를 DV-Xα 분자궤도계산법으로 계산한 결과, Ni이 MnO_2의 전기전도도를 가장 크게 증가시킬 수 있는 첨가물로 추정된다. 페르미에너지 부근에서의 에너지준위 모식도를 계산한 결과, Ni의 첨가에 따라 전도대와 가전도대 사이의 갭이 감소하는 것을 확인하였다. 전자비점유 최하위 준위의 파동 함수 계산을 통하여 Ni 첨가에 의해 양이온-산소-양이온의 상호작용이 더 강화되는 것을 확인하였다. 또한 결합상태의 조사에 의해 Ni의 첨가에 따라 공유결합성이 강화되고 이온결합성이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이들 모두를 종합하면, MnO_2에 Ni을 첨가함으로써 전기전도도의 향상이 기대되어진다.

anodic deposition법으로 Ti 기판 위에 제조되는 Mn oxide 막의 증착량은, 초기에는 크지만, 시간이 증가할수록 감소하게 된다. 이것은 생성되는 Mn 산화물 두께가 증가함에 따라 막의 저항이 증가하여 전기화학 반응에 참여하는 전류의 양을 제한되기 때문으로 생각된다. Ni이 첨가된 $MnSO_4$ 수용액에서 제조된 Mn 산화물 막의 접착성이 낮은 것으로 나타났다. 생성된 Mn 산화물은 MnO_2 결정구조를 가지는 것을 XRD를 통하여 확인하였다.

또한 계속적인 실험을 통하여 anodic deposition에 의해 제조된 막의 전기적 특성과 전기화학적 특성에 대한 체계적인 연구가 필요하다고 생각된다.

[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 manganese-molybdenum tungsten 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, 21-28, 2002

[7] 足立裕彦, "量子材料化學入門", 한림원, 1999