

Mn oxide/IrO₂/Ti 전극의 전기전도도 특성

김봉서, 이동윤, 이희웅*, 정원섭**

한국전기연구원*, 부산대학교 금속공학과**

Characteristics of electrical conductivity in Mn oxide/IrO₂/Ti electrode

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

KERI*, Pusan National Univ.**

Abstract

1M, 2M 황산망간 수용액에서 25회 dipping하여 대기중 450℃에서 1시간동안 열분해법으로 Mn 산화물을 형성시켜 Mn oxide/IrO₂/Ti 전극을 제조하였다. 제조된 Mn oxide/IrO₂/Ti 전극은 XRD를 통하여 MnO의 결정구조를 가지는 것을 확인하였다. 또한 전극 표면은 열분해법으로 발생하는 가스에 의해 미소 균열이 형성되어 있었다. dipping 횟수가 증가할수록 피복되는 Mn 산화물의 무게는 감소하였고, 이것은 450℃에서의 지속적인 열처리에 의해 열분해되어 제거되는 가스로 인해 무게가 감소됨을 알 수 있었다. 황산망간 수용액의 농도가 높으면 형성되는 Mn 산화물의 무게도 증가하였다. 황산망간 수용액에서 25회까지 dipping을 한 후 전기비저항의 변화는 초기 Mn 산화물이 형성되는 경우에는 비저항이 증가하다가, 일정 횟수 이상에서는 감소함을 알 수 있었다. 또한 황산망간 수용액의 농도가 클수록 비저항이 증가하는 것으로 나타났다.

Key Words : Manganese oxide, electrical conductivity, thermal decomposition, dimensionally stable anode

1. 서론

망간 산화물은 최근에 들어 해수전해용 전극이나, 폐수 처리용 전극 등으로 응용이 확대되고 있다. 해수 전해용 전극의 경우에는 RuO₂/Ti 전극과 IrO₂/Ti 전극 등과 같이 고가의 산화물이 사용되어져 왔지만, 보다 개선된 성능과 경제성을 확보하기 위해 망간 산화물을 이용한 DSA(dimensionally stable anode)에 대한 연구가 진행되고 있다. 망간 산화물은 장시간 산성 용액에서 사용되어도 초기의 전극 치수를 유지하는 특성을 가지고 있기 때문에 DSA 전극으로 명명되어졌다.

일반적으로 망간 산화물은 전기 전도도가 반도

체 수준으로 알려져 있고, 제조 방법은 종래의 야금학적인 방법으로 제조가 어려워서 전기화학법(electrochemical manganese dioxide)과 열분해법(thermal decomposition)으로 제조가 되어지고 있다. 또 부분적으로 CVD(chemical vapor deposition)나 sputtering, MBE (molecular beam epitaxy) 등으로 제조되고 있다.

DSA 전극용 망간 산화물에 대한 연구는 망간 산화물을 anodic deposition법이나 열분해법으로 제조하여 망간 산화물의 전기화학적 특성을 평가하는데 주력해 왔다.[1-6] 그러나 망간 산화물 자체의 전극 기초 특성에 대한 연구는 많지 않은 실정이다. 특히 망간 산화물 자체의 전기적 특성에

대한 연구는 거의 없는 실정이다.

그래서 본 연구에서는 열분해법으로 망간 산화물을 제조하고, 제조된 망간 산화물의 기초 물성과 전기전도도 특성을 조사하였다.

2. 실험

치수가 1.5x1x4mm인 Ti 시편을 0.2M HF 수용액에서 3분간 산세척하여 Ti 표면에 형성되어 있는 산화물을 제거하였다. 0.5M HF 수용액에 침적 후 증류수로 세척한 후, 80°C 10M 황산 수용액에서 시료를 침적하고, Ti 표면으로부터 수소 발생이 관찰되지 않을 때까지 에칭을 계속하였다. 에칭 후 Ti 시료를 흐르는 물에서 1시간 동안 수세하고, 표면에 형성된 $TiSO_4$ 를 제거하였다. 전극 활물질(망간 산화물)을 직접 Ti 위에 피복하게 되면 전기화학 반응이 발생할 수용액에서 Ti가 산화되어 반응 효율이 매우 감소하게 되기 때문에 중간층을 형성시켜 Ti의 산화를 방지해야 한다. 이를 위해서 Ti 표면에 IrO_2 층을 형성시킨다. IrO_2 층은 0.5M H_2IrCl_6 수용액을 Ti 표면에 brushing함으로써 얻을 수 있다. 안정한 IrO_2 층을 형성시키기 위해 제조된 시료를 450°C에서 1시간 동안 열처리하였다.

IrO_2/Ti 기판을 1M $MnSO_4$ 수용액과 2M $MnSO_4$ 수용액에 5, 10, 15, 20, 25회 dipping하여 Mn oxide/ IrO_2/Ti 시료를 제조하였다. 1회 dipping 후에 80°C에서 10분간 건조하고, 450°C에서 10분간 열분해하였다. 또 마지막 dipping 후에는 450°C에서 1시간 동안 열분해하여 안정한 망간 산화물을 IrO_2/Ti 기판 위에 형성시켰다.

이상과 같이 제조된 Mn oxide/ IrO_2/Ti 시료를 XRD(X-ray diffractometer)로 상 분석을 하였으며, 표면 상태를 SEM(scanning electron microscope)으로 관찰하였다. 표면에 형성되는 망간 산화물의 무게 변화를 측정하기 위해 매 5회마다 제조된 시료의 무게를 micro-balance로 측정하였다. 또 매 5회마다 제조된 시료의 전기 전도도를 측정하기 위해 4단자법으로 측정하였고, 이때 DC 100mA를 흘려 시료 양단의 전압차를 측정함으로써 비저항을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 제조된 Mn oxide/ IrO_2/Ti 시료의 X-

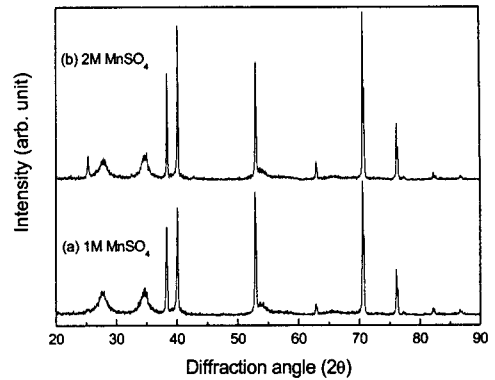
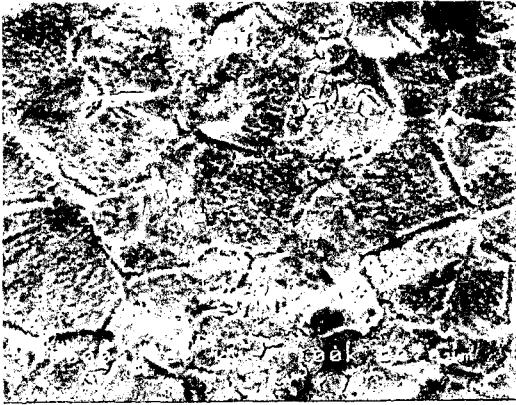


그림 1. $MnSO_4$ 용액 농도에 따른 $MnO_x/IrO_2/Ti$ 전극의 X-선 회절 패턴. (a) 1M $MnSO_4$, (b) 2M $MnSO_4$

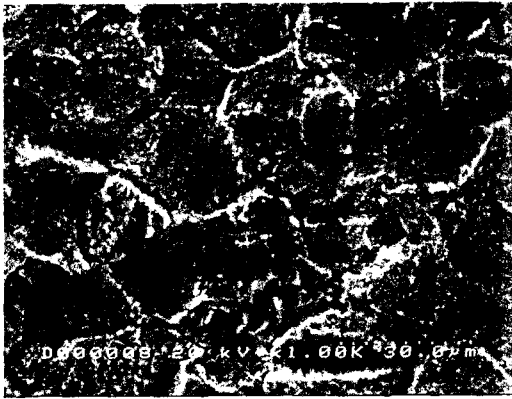
선 회절 피크를 나타낸 것으로 사용된 $MnSO_4$ 수용액의 농도에 따라 나타내었다. 2 조성 모두 망간 산화물로 확인하였고, 생성된 망간 산화물은 MnO의 구조를 가지는 것으로 분석되었다. $MnSO_4$ 수용액의 조성에 따른 피크 전이(peak shift)는 관찰되지 않았다. 이것으로부터 망간 산화물을 형성시키기 위해 사용되는 $MnSO_4$ 수용액의 조성에는 영향을 받지 않고, 형성되는 피막이 MnO_2 가 아니라 MnO로 확인되었다.

그림 2는 1, 2M의 $MnSO_4$ 수용액의 농도에서 각각 25회 dipping하여 제조된 Mn oxide/ IrO_2/Ti 시료의 표면 형상을 SEM으로 관찰한 것이다. 조성에 따른 차이는 관찰되지 않았고, 표면에 형성되어 있는 균열은 기판으로 사용된 Ti와 Mn 산화물 피막 층의 열팽창계수의 차이와 또 공기 중 450°C에서 열분해시 발생하는 내부 가스가 외부로 방출될 때 형성되는 것으로 예상된다.

그림 3은 2종류의 $MnSO_4$ 수용액의 농도에 있어서 5, 10, 15, 20, 25회 dipping 후의 시료 무게 변화를 측정한 것이다. 각 dipping 횟수에서 1M에서 피복한 시료보다 2M에서 피복한 시료의 무게가 큰 것으로 나타났다. 이것은 $MnSO_4$ 수용액 내에 존재하는 Mn^{2+} 이온의 수가 2M에서 많기 때문에 IrO_2/Ti 기판에 피복되는 Mn 산화물의 양도 증가하기 때문으로 판단된다. 또한 dipping 횟수가 증가할수록 피복되는 Mn 산화물에 의해 변하는 시료의 무게는 감소하는 것으로 나타났다. 이것은 일



(a)



(b)

그림 2 MnSO₄ 용액 농도에 따른 Mn-oxide/IrO₂/Ti 전극의 SEM 표면 형상 (a) 1M MnSO₄ (b) 2M MnSO₄

반적인 현상과는 반대의 결과를 나타내는 것이다. 일반적으로 dipping 횟수가 증가하면 피복되는 물질의 양은 증가하지만, MnSO₄ 수용액에서 Mn 산화물을 피복하는 경우는, 80°C에서의 건조과정과 450°C에서 열분해 과정을 거치게 된다. 80°C에서의 건조 과정에서는 용매인 물이 증발하는 과정이지만, 450°C의 열분해 과정은 불안정한 Mn 산화물 상태의 피복층이 조직이 치밀하고, 안정한 Mn 산화물로 되어진다. 이것은 본 저자들이 발표한 Mn 산화물의 열분석 결과에서 나타낸 바와 같고 [7], 450°C에서 계속적으로 열분해하게 되면 피복된 Mn 산화물의 무게는 감소하게 되고, 일정 dipping 횟수 이상이 되면 무게 감소가 적을 것으로 예상된다

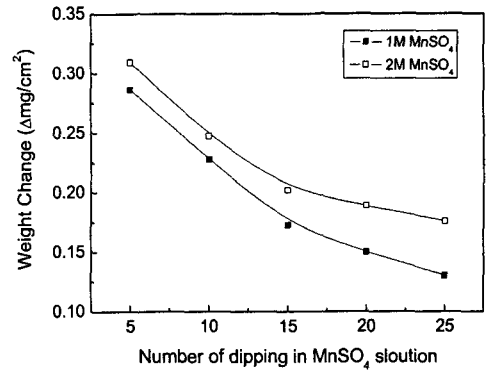


그림 3 MnSO₄ 용액의 농도와 dipping 횟수에 따른 Mn-oxide/IrO₂/Ti 전극의 무게 변화

다. 실제로 약 15회까지의 dipping 후에 무게 감소는 크게 나타났지만, 그 후에는 무게 감소 기울기가 작게 나타났다. 이것은 1M, 2M MnSO₄ 수용액 2 종류에서 피복된 Mn 산화물에서 동일한 결과를 나타내었다.

그림 4는 피복된 Mn oxide /IrO₂/Ti 전극의 전기전도도를 4단자법으로 측정된 것으로, 2 종류의 MnSO₄ 수용액에서 dipping 횟수에 따라 제조된 전극의 비저항 변화를 나타내었다. dipping을 하지 않은 시료의 전기 비저항은 약 51.2μΩcm를 나타내었다. 1M MnSO₄ 수용액에서 제조된 Mn oxide /IrO₂/Ti의 전기 비저항 변화를 보면, 5회 dipping을 한 후에는 비저항이 증가하였지만, dipping 횟수가 증가하게 되면, 비저항이 감소함을 알 수 있

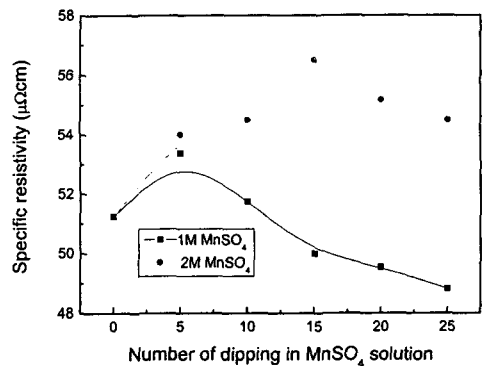


그림 4 MnSO₄ 용액의 농도와 dipping 횟수에 따른 Mn-oxide/IrO₂/Ti 전극의 전기전도도 변화

다. 그러나 2M $MnSO_4$ 에서 제조된 Mn oxide / IrO_2 /Ti의 비저항 변화는 15회 dipping까지는 증가하다가 15회 이후로는 감소하는 것으로 나타났다. 2 종류의 $MnSO_4$ 수용액 모두 비슷한 경향을 나타내었는데 이것은 초기에 형성된 Mn 산화물 피막에 의해서는 전기 비저항이 증가하지만, 지속적인 Mn 산화물이 형성되어 안정한 조직을 가지게 되면 전기 비저항이 감소됨을 알 수 있었다. 1~2M 농도 범위의 $MnSO_4$ 수용액에서 Mn oxide / IrO_2 /Ti 전극을 제조하는 경우, 이상적인 dipping 횟수는 약 20~30회 정도인 것으로 판단되어진다.

4. 결론

450℃에서 열분해법으로 제조된 Mn oxide / IrO_2 /Ti 전극은 MnO의 결정 구조를 가지는 것으로 나타났으면, $MnSO_4$ 수용액에서 dipping 횟수가 증가할수록, 표면에 형성되는 Mn 산화물의 무게는 감소하는 것으로 나타났다. 제조된 Mn 산화물의 전기 비저항은 초기에는 증가하다가 dipping 횟수가 증가할수록 감소하는 것으로 나타났다.

참고 문헌

- [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", Electrochim. 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.