

Nanocrystalline Electrolytic MnO₂(EMD)의 미세구조 연구

김창훈¹ · Anqiang He² · Arthur H. Heuer

Department of Materials Science & Engineering,

Case Western Reserve University, Cleveland, OH 44106, USA

¹Materials Department, University of California, Santa Barbara, CA 93106, USA

²Department of Chemical & Materials Engineering, University of Alberta, Edmonton, Alberta, Canada

Microstructure of Nanocrystalline Electrolytic MnO₂ (EMD)

Chang-Hoon Kim¹, Anqiang He² and Arthur H. Heuer

Department of Materials Science & Engineering, Case Western Reserve University, Cleveland, OH 44106, USA

¹Materials Department, University of California, Santa Barbara, CA 93106, USA

²Department of Chemical & Materials Engineering, University of Alberta, Edmonton, Alberta, Canada

초 록

Electrolytic MnO₂(EMD)의 미세구조를 X선 회절 및 투과전자현미경 분석을 통해 연구하였다. 벌크에 대한 X선 회절 실험은 전형적인 EMD 재료의 분말 회절패턴을 나타내었다. 투과전자현미경 분석은 EMD가 약 0.2 μm 크기의 입자로 이루어져 있고, 각각의 입자가 다시 10 nm 정도의 결정립으로 이루어진 이중 미세구조를 가짐을 나타내었다. 나노 결정립에 대한 전자빔 마이크로 회절 분석 결과, EMD 입자는 여러 상의 혼합체로서 약 50%의 Ramsdellite, 30%의 ε-MnO₂, 15%의 Pyrolusite 상으로 이루어져 있음을 확인하였다. 한편, X선 분말 회절패턴 상의 약 67°에 위치한 {1120} 피크와 (0001) 면에 대한 고분해능 이미지는 ε-MnO₂ 상의 존재를 입증하였다.

Abstract

The microstructure of bulk electrolytic MnO₂ (EMD) was studied using x-ray diffraction and transmission electron microscopy (TEM). The bulk sample showed a typical powder x-ray diffraction pattern of EMD materials. TEM study showed that the structure of EMD is present at two length scales; grains, ~0.2 μm in diameter, and ~10 nm crystallites within the grain. The electron beam microdiffraction study revealed that each grain is an assemblage of multiphase with a common crystallographic orientation, and that ~50% of the crystallites are Ramsdellite, ~30% are ε-MnO₂, and ~15% are Pyrolusite. The {1120} peak located at about 67° in powder XRD pattern as well as a high-resolution electron microscope (HREM) image of (0001) plane support the existence of ε-MnO₂ phase.

1. 서 론

Electrolytic MnO₂(EMD)는 Leclanche alkaline 배터리의 음극 재료로 사용되는 물질로서 현재 광범위하게 사용되고 있는 것에 비해 그 구조에 대한 이해가 상당히 부족하다.¹⁻³⁾ 심지어 문헌에 따라 서로 다른 구조 내지는 상(phase)으로 이해되기도 한다. 보통 재료의 구조보다는 전기화학적

특성에 초점을 맞추는 연구자들에게 배터리를 재료로 사용될 수 있는 전기화학적으로 활성인 EMD 물질은 통상적으로 γ-MnO₂ 상으로 일컬어진다.

MnO₂는 결정학적으로 상당히 많은 polymorph 구조를 갖는데, 문헌에 보고되어 있는 main 상으로는 Ramsdellite, Pyrolusite, ε-MnO₂의 3가지가 있다. Table 1에 이들의 결정구조 및 격자상수를 나타내었다. 이 상들의 구조는 산소 음이온이 이

Table 1. Crystallographic data for Ramsdellite, Pyrolusite, and ϵ -MnO₂

Phase	Ramsdellite	Pyrolusite	ϵ -MnO ₂
JCPDS card no.	73-1539	81-2261	30-0820
Space group	<i>Pbnm</i>	<i>P4₂/mnm</i>	<i>P6₃/mmc</i>
Lattice parameter (Å)	<i>a</i> = 4.533 <i>c</i> = 2.866 <i>b</i> = 9.27	<i>a</i> = <i>b</i> = 4.404 <i>c</i> = 2.877	<i>c</i> = 4.45 <i>a</i> = 2.8

루는 부격자를 기본으로 하여 이해될 수 있다. ϵ -MnO₂는 산소 음이온이 육방정 밀집구조(hexagonal close packing, *hcp*)를 이루면서 망간 양이온이 octahedral site의 1/2을 채우고 있는 육방정 구조를 갖고 있다.⁴⁾ Ramsdellite, Pyrolusite로 가면서 산소 부격자가 *hcp*에서 점차 distortion되는데, Pyrolusite는 rutile(정방정) 구조를 갖는다.¹⁾

이제까지 EMD 재료의 구조에 대한 연구는 주로 분말 X-선 회절분석에 의존해 왔는데, 보통 EMD의 회절패턴은 5개 정도의 매우 broad한 피크(2 θ \approx 21°, 37°, 42°, 56°, 67°)를 가져 정확한 상의 구별이 어렵고,⁵⁾ 물질 내에 존재하는 결함의 종류 및 함량에 따라 X-선 피크의 위치가 변하고 broad해 진다고 알려져 있다.¹⁾

본 연구에서는 X-선 회절 분석과 투과전자현미경(TEM) 분석을 통해 벌크 EMD 재료의 미세구조를 관찰하였다. 특히 수십 nm 정도로 작은 크기를 갖는 결정립(crystallite)의 분석을 위해 전자빔 마이크로 회절(electron beam microdiffraction)과 고분해능 전자현미경(HREM) 기법을 이용해 EMD 내에 존재하는 상을 확인하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용한 물질은 벌크형 EMD 재료(Eveready Battery Company)와 이를 분쇄하여 만든 분말이었다. X-선 회절 실험은 Scintag LT-801 기기(Cu K α 선)를 사용하여 2 θ = 18~70°의 범위에서 0.1°/min의 스캔 속도로 행하였다. TEM 시편은 통상적인 세라믹 재료의 시편 준비과정을 거쳐 만들었다. 연마포를 이용하여 시편을 약 100 μ m 두께까지 갈아내고 dimpling 과정을 거친 후, Gatan DuoMill 600 기기를 사용하여 Ar-ion thinning을

하였다. Ion thinning 시에는 이온 빔에 기인하여 발생할 수 있는 손상이나 상전이 현상을 줄이기 위해 액체질소를 이용하여 시편을 냉각하였다. 이와 같은 과정을 거쳐 준비된 시편은 Philips CM20(200 kV)와 Tecnai F30(300 kV) 전자현미경을 사용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1(a)에 벌크 EMD 재료의 개략도를 나타내었다. 벌크 내의 배향성을 확인하기 위해 A, B, C 3가지의 다른 단면에 대해 각각 X-선 회절 실험을 행하였는데, 모두 동일한 회절패턴을 나타내었다. Fig. 1(b)에 벌크 및 분말의 회절패턴을 함께 나타내었다. 동일한 패턴을 나타내고 있고, 이는 벌크

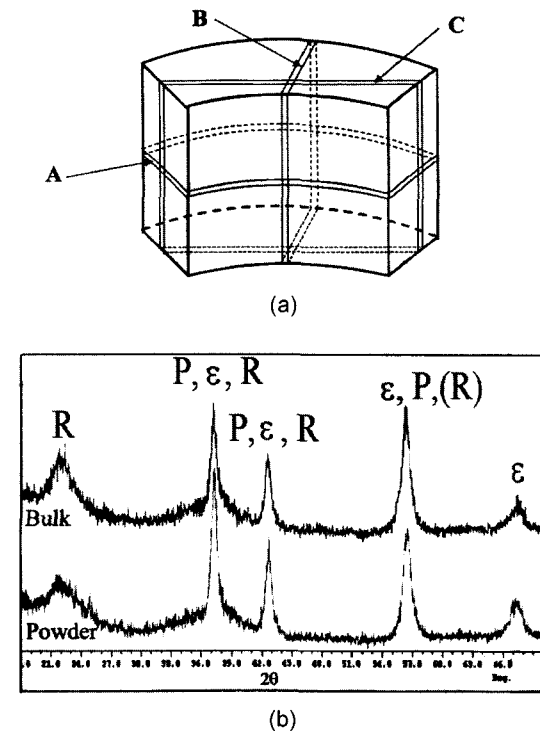


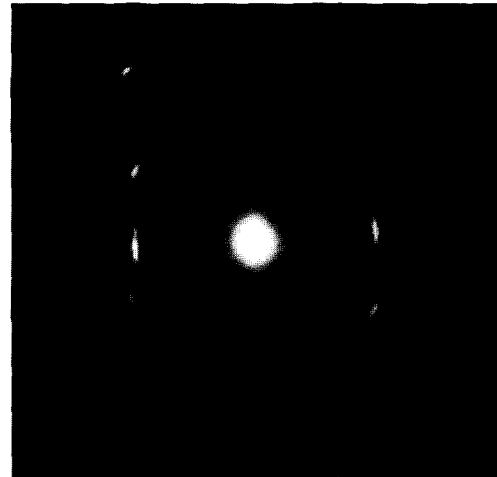
Fig. 1. (a) Schematic of EMD bulk sample used in the present study. A, B, and C represent three different sections which were cut for XRD measurement. **(b)** XRD patterns of bulk and ground powder of EMD. The letters above each peak identify the phase(s) giving rise to that peak: R stands for Ramsdellite, ϵ for ϵ -MnO₂, and P for Pyrolusite.



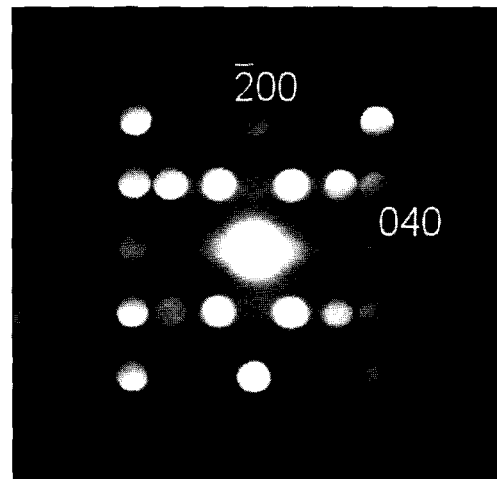
Fig. 2. Bright field transmission electron microscopy image of bulk EMD material.

재료가 분말과 마찬가지로 특정한 배향성 없이 임의의 방향을 갖는 다결정체임을 의미한다. Ramsdellite, Pyrolusite, ϵ -MnO₂는 산소 부결자의 distortion 차이에도 불구하고 기본적으로 서로 구조가 비슷하기 때문에, X-선 회절패턴 상에서도 각각의 피크가 비슷한 위치에서 관찰된다. $\sim 37^\circ$, $\sim 42^\circ$, $\sim 56^\circ$ 에 존재하는 피크는 3가지 상 모두에서 관찰되는 것으로 이들 피크로부터 상을 구별하기 어렵지만, $\sim 21^\circ$ 와 $\sim 67^\circ$ 에 있는 피크는 각각 Ramsdellite와 ϵ -MnO₂에서만 나타나는 것으로서 이들 상의 존재를 반영한다.

벌크 EMD 재료의 TEM 명시야상을 Fig. 2에 나타내었다. 이 이미지로부터 EMD는 두가지 scale의 미세구조를 가짐을 알 수 있다. 먼저 직경 0.1~0.3 μm 의 입자 (grain)가 존재하고, 각각의 입자는 다시 10 nm 정도의 타원형 결정립 (crystallite)으로 구성되어 있다. 이 입자들은 보통의 세라믹에서와 마찬가지로 uniform한 diffraction contrast를 나타내는데, 이는 입자 내의 모든 결정립이 동일한 상으로 이루어져 있든지, 각각의 결정립은 다른 상이지만 임의의 방향관계에 따라 특정한 방향을 공유하여 coherent diffraction condition을 갖게 되는 두가지의 가능성을 의미한다. 이를 위해서는 입자 내의 각각의 결정립에 대한 회절 분



(a)



(b)

Fig. 3. (a) Selected area electron diffraction (SAED) pattern from one grain in the EMD sample. (b) Electron microdiffraction pattern taken from one crystallite. This pattern is indexed as Ramsdellite in $\langle 001 \rangle$ zone axis orientation.

석이 필요한데, EMD의 결정립들은 그 크기가 너무 작아 제한시야 회절 (selected area electron diffraction) 기법으로는 single crystalline 패턴을 얻기가 어렵다. 따라서 약 10 nm 정도의 미소 전자빔을 형성시켜 single crystalline 마이크로 회절패턴을 얻을 수 있는데, Fig. 3(a)와 (b)에 EMD 시편으로부터 얻은 제한시야 회절 및 마이크로 회절 패턴의 한 예를 각각 나타내었다. 제한시야 회절패턴은 다소 배향성을 갖는 다결정체에서와 비슷한

Table 2. Summary of diffraction data from bulk EMD sample⁶⁾

Phases	# of SAED patterns	%
Pyrolusite	0	0
Ramsdellite	7	10.9
ϵ -MnO ₂	2	3.1
Ramsdellite/ ϵ -MnO ₂	28	43.8
Ramsdellite/Pyrolusite	10	15.6
ϵ -MnO ₂ /Pyrolusite	11	17.2
Ramsdellite/ ϵ -MnO ₂ /Pyrolusite	4	6.2
Feitknechite/ ϵ -MnO ₂	1	1.6
Birnessite/ ϵ -MnO ₂	1	1.6
Total	64	100

형상을 가지지만, 이로부터 상을 확인하기는 쉽지 않다. 반면에 (b)의 마이크로 회절패턴은 단결정에서와 같은 단일상의 패턴을 명확하게 나타내어, 각각의 결정립의 상을 쉽게 구별할 수 있다.

이와 같은 결과를 바탕으로 EMD 입자의 상 구성을 조사하기 위해, Bragg 회절 조건에 있는 입자를 하나 선택하여 그 입자 내의 여러 지점으로부터 마이크로 회절패턴을 얻었고, 상 분석 결과를 Table 2에 나타내었다.⁶⁾ 이러한 결과로부터 EMD 입자는 서로 다른 상의 결정립으로 구성되어 있음을 알 수 있다. 또한 EMD 내에서 가장 많이 존재하는 상은 Ramsdellite로 약 50 vol%를 차지하고 있고, ϵ -MnO₂는 약 30 vol%, Pyrolusite는 약 15 vol% 존재함을 보여주고 있다. 본 연구의 마이크로 회절 분석에서는 Feitknechite와 Birnessite의 minor 상도 각각 한번씩 관찰되었다. 한편, EMD 입자 내의 결정립들 간의 방향관계에 대해서는 향후 더 많은 연구가 필요하다.

MnO₂의 3가지 main 상 중에서 ϵ -MnO₂는 특히 주목을 받는데, 이는 EMD 구조에 관한 문헌에서 ϵ -MnO₂ 상의 존재에 대한 명확한 결론이 없기 때문이다. ϵ -MnO₂의 육방정 구조는 de Wolff 등에 의해 처음 제시되었다.⁴⁾ 하지만, ϵ -MnO₂ 분말의 X-선 회절패턴에서는 제시된 육방정 구조에 근거하여 indexing 할 수 없는 큰 강도의 피크가 약 21°에서 관찰되고 있는데, 이 실험적 현상이 ϵ -MnO₂ 상의 존재여부에 논란을 야기하고 있다.¹⁾ 한편, γ -MnO₂로 흔히 일컬어지는 EMD의 구조에

대해서는 defective Ramsdellite 모델이 많이 인용되고 있는데, Ramsdellite와 Pyrolusite의 intergrowth 모델("de Wolff disorder")⁷⁾과 Ramsdellite (021) 면과 (061) 면을 twin plane으로 하는 microtwinning 모델¹⁾ 두가지가 있다. Chabre 등은 X-선 회절패턴의 simulation을 통해 Ramsdellite 내에 이와 같은 두가지의 결합이 존재함에 따라 X-선 피크의 위치가 이동하고 각 피크의 sharpness가 줄어든다는 결과를 보고한 바 있는데,¹⁾ 이에 따르면 65.2°에 위치한 (002) 피크와 69.1°에 위치한 (061) 피크가 결합 함량이 증가함에 따라 서로 근접하게 된다. 그러나, Fig. 1(b)의 회절패턴에서 보이는 67° 피크는 이 simulation과는 반대의 결과로서, 이는 본 연구의 EMD 재료의 패턴이 defective Ramsdellite 모델로는 설명될 수 없음을 의미한다. MnO₂의 polymorph 중 67°에서 X-선 피크를 갖는 상은 ϵ -MnO₂ 뿐이고, 이 피크는 육방정 대칭성에서 기인하는 {11 $\bar{2}$ 0} 면에 해당된다.

X-선 회절패턴 분석과 더불어 고분해능 현미경 관찰은 ϵ -MnO₂의 존재를 더 확실히 뒷받침하고 있다. Fig. 4에 EMD 시편 내에서 관찰된 ϵ -MnO₂ (0001) 면의 고분해능 이미지를 나타내었다.⁸⁾ 이미지에서 관찰되는 6회축 대칭성은 이 영역의 물

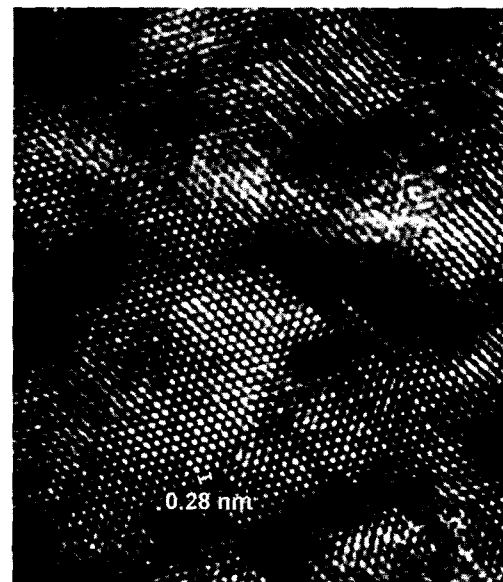


Fig. 4. High-resolution electron microscopy image of (0001) plane of ϵ -MnO₂.

질이 사방정 (Ramsdellite) 이나 정방정 (Pyrolusite) 구조를 가질 수 없는 육방정 (ϵ -MnO₂) 구조임을 나타낸다.

4. 결 론

벌크 및 분말 EMD 재료의 미세구조를 X-선 회절 및 투과전자현미경 분석을 통해 연구하였다. 벌크 재료는 분말과 마찬가지로 배향성 없는 다결정체의 X-선 회절패턴을 나타내었다. 벌크로부터 준비된 TEM 시편의 전자현미경 관찰을 통해 EMD는 타원형의 결정립으로 구성된 입자들로 이루어진 이중 scale의 미세구조를 갖고 있음을 알 수 있었다. 또한 나노 결정립에 대한 전자빔 마이크로 회절 분석을 통해 EMD 내의 각 입자는 여러 상들의 집합체로서 대략적인 상 분포는 ~50% Ramsdellite, ~30% ϵ -MnO₂, ~15% Pyrolusite임을 확인하였다. 한편, 기존의 EMD 문헌에서 그 존재가 확실하게 인정되지 않던 ϵ -MnO₂ 상이 실제로는 EMD 내에 존재하는 상임을 본 연구에서의 X-선 회절패턴과 고분해능 이미지 분석을 통해 확인하였다.

참고문헌

- 1) Chabre, Y. and Pannetier, J., "Structural and Electrochemical Properties of the Proton/ γ -MnO₂ System", *Prog. Solid State Chem.*, **23**, 1-130 (1995).
- 2) Andersen, T. N., "Effect of Some EMD Structural Features on Alkaline Discharge Capacity", *Progress in Batteries and Battery Materials*, **11**, 105-129 (1992).
- 3) Williams, R., Fredlein, R., Lawrance, G., Swinkels, D. and Ward, C., "Effect of Deposition Conditions on the Structural, Chemical, Physical and Electrochemical Properties of EMD", *Progress in Batteries and Battery Materials*, **13**, 102-112 (1994).
- 4) de Wolff, P. M., Visser, J. W., Giovanoli, R. and Brutsch, R., "Über ϵ -Mangandioxid", *Chimia*, **32**, 257-259 (1978).
- 5) Simon, D. E., Andersen, T. N. and Elliot, C. D., "A Rietveld Refinement Model of EMD Powder Patterns", *ITE Letters*, **1**(3), B1-B10 (2000).
- 6) Heuer, A. H., He, A. Q., Hughes, P. J. and Feddrix, F. H., "Microstructure of Electrolytic MnO₂: A Transmission Electron Microscopy Study of Bulk Material", *ITE Letters*, **1**(6), B50-B54 (2000).
- 7) de Wolff, P. M., "Interpretation of Some γ -MnO₂ Diffraction Patterns", *Acta Crystallogr.*, **12**, 341-345 (1959).
- 8) Heuer, A. H., Kim, C. H., Zhang, L. C. and He, A. Q., "HREM Studies of Nanocrystalline Electrolytic MnO₂ (EMD)", *Proc. of 7th Int. Symp. Adv. Phys. Fields*, pp. 92-95, Tsukuba, Japan (2001).

1) Chabre, Y. and Pannetier, J., "Structural and Electrochemical Properties of the Proton/ γ -MnO₂