Journal of the Korean Chemical Society
2006, *Vol. 50, No. 4*
Printed in the Republic of Korea

칼코겐이 도핑된 망간 산화물의 저온합성 연구

임승태[†‡] · 박대훈[†] · 윤영수[‡,*] · 황성주[†,*]
[†]이화여자대학교 나노과학부 · 화학과 및 지능형 나노바이오소재 연구센터
[‡]건국대학교 신기술융합학과
(2006. 7. 13 접수)

Chimie Douce Synthesis of Chalcogen-Doped Manganese Oxides

Seung Tae Lim[†‡], Dae Hoon Park[†], Young Soo Yoon[‡,*], and Seong-Ju Hwang[†,*]
[†]*Center for Intelligent Nano-Bio Materials (CINBM), Division of Nano Sciences and Department of Chemistry, Ewha Womans University, Seoul 120-750, Korea*
[‡]*Department of Advanced Technology Fusion, Konkuk University, Seoul 143-701, Korea*
(Received July 13, 2006)

요 약. 칼코겐이 도핑된 망간 산화물을 저온 산화환원반응을 통하여 합성하였다. 분말X선 회절분석 결과는 황이 도핑된 화합물이 층상 birnessite 구조로, 그리고 셀레늄 도핑 시료는 터널 α-MnO_2 구조로 결정화 되어 있음을 나타낸다. 이와 대조적으로 텔루륨이 도핑된 시료는 비정질상으로 잘 발달된 회절 피크를 보이지 않는다. EDS분석으로부터 칼코겐 원소가 망간 산화물 격자 내에 망간원소에 대해 4-7%의 농도로 도핑되었음을 확인하였다. 이들 물질을 이루는 구성원소의 화학결합상태를 X선 흡수 분광분석법 (XAS)을 이용하여 조사하였다. Mn K-흡수단 XAS 결과로부터 +3/+4가 혼합 원자가 상태를 가지는 망간 이온이 산소 팔면체 자리에 안정화 되어 있다는 사실을 확인하였다. Se K-와Te L_1-흡수단 XAS 분석 결과는 중성인 Se과 Te 원소가 산화제인 $KMnO_4$와의 반응을 통해 +6가 양이온으로 산화되었음을 보여준다. 결정구조와 망간의 산화상태를 감안하면 이들이 리튬 이차전지용 전극물질로서 응용 가능할 것으로 기대된다.

주제어: 칼코겐 도핑; 망간 산화물; 저온 산화환원반응; 층상구조; 터널구조; X선 흡수분광 분석법

ABSTRACT. Chalcogen-doped manganese oxides have been prepared by *Chimie Douce* redox reaction between permanganate and chalcogen element fine powder under acidic condition (pH = 1). According to powder X-ray diffraction analyses, the S- and Se-doped manganese oxides are crystallized with layered birnessite and tunnel-type α-MnO_2 structures, respectively. On the contrary, Te-doped compound was found to be X-ray amorphous. According to EDS analyses, these compounds contain chalcogen dopants with the ratio of chalcogen/manganese = 4-7%. We have investigated the chemical bonding character of these materials with X-ray absorption spectroscopic (XAS) analysis. Mn K-edge XAS results clearly demonstrated that the manganese ions are stabilized in octahedral symmetry with the mixed oxidation states of +3/+4. On the other hand, according to Se K- and Te L_1-edge XAS results, selenium and tellurium elements have the high oxidation states of +6, which is surely due to the oxidation of neutral chalcogen element by the strong oxidant permanganate ion. Taking into account their crystal structures and Mn oxidation states, the obtained manganese oxides are expected to be applicable as electrode materials for lithium secondary batteries.

Keywords: Chalcogen Doping, Manganese Oxides, *Chimie Douce* Reaction, Layered Structure, Tunnel Structure, X-ray Absorption Spectroscopy

서 론

최근 전이금속 산화물이 보이는 초전도, 전극특성, 촉매활성 등 여러 가지 유용하고 독특한 물성으로 인해 이들 화합물에 대한 학문적, 산업적 중요성이 나날이 커지고 있다.[1] 특히 이들 화합물의 물성은 화학 치환에 의해 미세하게 조절될 수 있다는 점에서 이들 화합물에 대한 치환연구가 많이 수행되고 있다. 전이금속 산화물 중에서 망간산화물은 리튬 이차전지 및 초축전지용 전극, 산화환원 촉매, 광촉매 등 매우 다양한 응용성을 가지고 있어 많은 연구의 대상이 되고 있다.[2-5] 뿐만 아니라, 망간산화물은 망간이 갖는 저독성, 경제성, 풍부한 부존량 등으로 인해 산업적 응용에 있어 커다란 강점을 가지고 있다. 또한, 망간산화물은 고온 열처리를 통한 고상 반응이외에도 Mn^{+7}이나 Mn^{+2} 염을 이용하는 저온 산화환원 반응을 이용해서도 쉽게 합성될 수 있다는 장점을 가지고 있다.[2] 실제로 이러한 저온 산화반응을 통해 본 연구진은 망간산화물 1차원 나노구조체로 합성하는 데에 성공했으며 이들의 특성을 양이온 치환을 통해 조절할 수 있었다.[6] 그런데, 이제까지 보고된 망간산화물에 대한 치환 연구는 주로 3d 전이금속 원소들에 대해 집중적으로 이루어져 왔다. 최근 들어 이들에 대해 불소, 황 등의 비금속 이온 치환체를 합성하는 연구가 부분적으로 수행되었으나 아직까지는 폭 넓은 연구가 수행되고 있지 않다.[7]

본 연구에서는 저온 산화환원 반응을 이용하여 칼코겐 원소(S, Se, Te)가 도핑된 망간 산화물을 합성하였다. 또한, 이들의 결정구조 및 구성 이온의 화학결합특성 변화를 각각 분말 X선 회절분석(XRD)과 X선 흡수분광분석법(XAS)을 이용하여 연구하였다.

실 험

칼코겐 S, Se, Te 원소가 도핑된 망간 산화물을 0.025 M $KMnO_4$ 용액에 0.5 몰 비의 칼코겐 원소 미세분말을 혼합한 후 pH=1 산성조건 하 60 °C에서 24시간 동안 교반하여 합성하였다. 합성 후 혹시 남아있을 수도 있는 반응물을 제거하기 위해 증류수로 수회 충분히 씻었으며 원심분리 후 80 °C 오븐에서 건조하였다. 얻어진 시료의 결정구조를 Cu K_α X선을 이용하여 니켈 필터와 흑연 단색장치가 설치된 XRD 분석기를 통해 조사하였다. 치환된 칼코겐 원소의 존재는 energy dispersive spectroscopy(EDS) 분석을 이용하여 확인하였다. 얻어진 화합물에 대한 XAS 실험은 포항 가속기 연구소(PAL)의 7C 빔라인의 extended X-ray absorption fine structure(EXAFS) 장치를 이용하여 수행되었다. XAS 데이터는 모두 실온에서 기체이온화 감지기를 이용하여 투과모드로 측정되었다. 얻어진 스펙트럼은 표준 물질인 Mn, Se, Te 원소의 스펙트럼을 함께 측정함으로써 표준화하였다. 황의 경우 S K- 또는 S L_I-흡수단의 에너지가 포항가속기 연구소 7C 빔라인의 실험범위를 벗어나므로 측정하지 못하였다. 본 논문에서 제시된 모든 X-ray absorption near-edge structure (XANES) 스펙트럼은 바탕(background) 데이터 제거 후 EXAFS 영역에 대한 선형함수 피팅을 통해 정규화(normalization) 하였다.[8]

결과 및 고찰

칼코겐이 도핑된 망간 산화물에 대한 분말 XRD 패턴들이 *Fig.* 1에 도시되어 있다. 황이 도핑된 시료의 경우 2θ=12.3와 24.6° 근처에서 (003)과 (006) 피크가 관찰된다는 사실은 이 화합물이 층간에 물 분자가 이중층의 형태로 안정화 되어 있는 층상 birnessite 구조

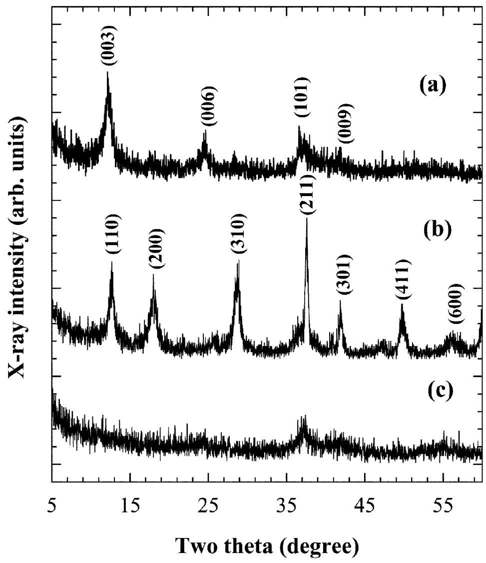

Fig. 1. Powder XRD patterns for the chalcogen-doped manganese oxides with (a) sulfur, (b) selenium, and (c) tellurium.

로 결정화 되어 있음을 보여준다. 이에 비해 셀레늄 도핑 시료의 경우 전혀 다른 양상의 회절 패턴을 보여주는 데 이는 2×2 동공을 갖는 터널 α-MnO_2 구조에 해당한다. 최소자승분석 결과로부터 황 도핑 시료는 육방정계 구조이며 a = 2.803 Å, c = 7.255 Å의 격자정수값을 가지며 셀레늄 도핑 시료는 정방정계 구조이며 a = 9.813 Å, c = 2.854 Å의 격자정수값을 가짐을 확인할 수 있었다. 앞선 두 화합물과는 달리 텔루륨이 도핑된 시료는 잘 발달된 회절 피크가 관찰되지 않는데 이는 이 화합물이 X선 비정질임을 나타낸다. 칼코겐의 종류와 결정구조 간의 관계에 대한 규명을 위해서는 추가 연구가 필요할 것으로 판단된다. 그러나, 이러한 구조 변화 현상은 칼코겐 원소의 크기가 커질수록 층상구조를 안정화 시키기 어려워 셀레늄 도핑 시료의 경우 α-MnO_2 구조로 변형이 일어나며 텔루륨 도핑 시료의 경우 이러한 크기 불일치의 결과로 충분한 결정성장이 이루어지지 않아 비정질의 성질을 보이는 것으로 해석할 수 있었다.

Fig. 2에 제시된 바와 같이 EDS 분석으로부터 이들 망간산화물의 격자내에 망간이온에 대해 4-7%의 농도로 칼코겐 원소들이 도핑되어 있음을 확인할 수 있었다. 이때 EDS 분석의 신뢰도는 ±2%이다. 이들 칼코겐 원소의 존재는 아래 언급할 방사광 결과에서 Se K-와 Te L_I-흡수단 XANES 스펙트럼이 성공적으로 측정되었다는 사실로도 확인되었다. 이와 더불어 포타슘 이온도 미량 존재함으로 확인하였다.

칼코겐 도핑 시 유발되는 망간 이온 주위의 산화상태 및 국부구조 변화를 조사하기 위하여 망간 산화물들에 대한 Mn K-흡수단 XANES 스펙트럼을 표준물

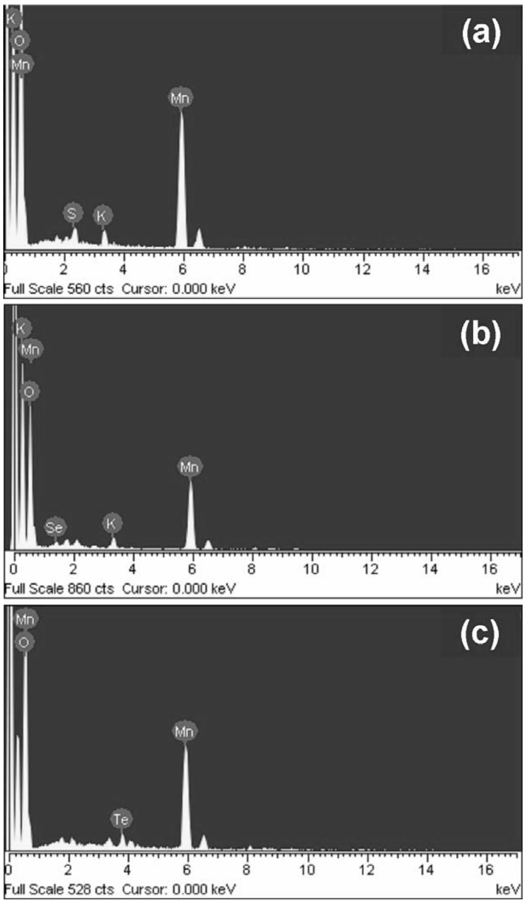

Fig. 2. EDS data of the chalcogen-doped manganese oxides with (a) sulfur, (b) selenium, and (c) tellurium.

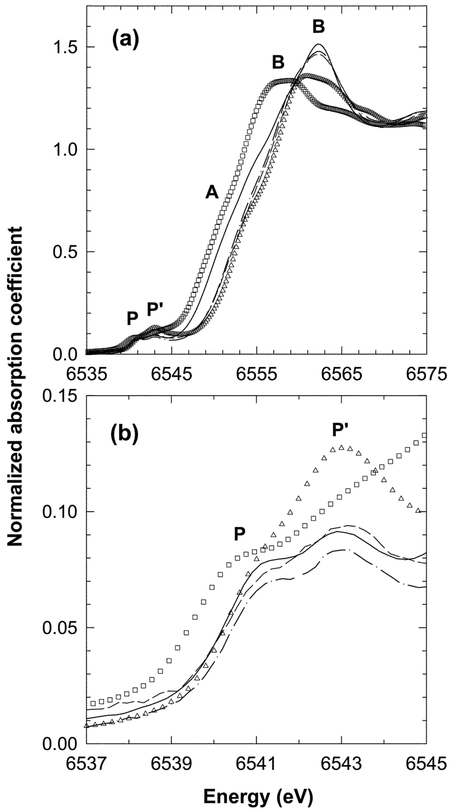

Fig. 3. (a) Mn K-edge XANES spectra for the chalcogen-doped manganese oxides with sulfur (solid lines), selenium (dashed lines), and tellurium (dot-dashed lines), in comparison with those for the references Mn_2O_3 (squares) and MnO_2 (triangles). (b) Expanded views of the above spectra for pre-edge region of 6537-6545 eV.

질인 Mn_2O_3와 MnO_2의 그것과 비교하여 *Fig.* 3에 도시하였다. *Fig.* 3b에 나와 있듯이 모든 시료는 흡수단 이전의 영역(pre-edge region)에서 1*s* 오비탈에서 3*d* 오비탈로의 전이에 해당하는 피크 P와 P' 보이는데 이들 피크의 세기는 공통적으로 작다.[9] 이 전이가 이중격자 전이규칙(dipolar selection rule)에 의해 허용되지 않는 전이이기 때문에 *d–p* 오비탈 간의 혼합이 일어날 수 있는 반전중심이 없는 사면체 경우가 아니면 피크의 세기가 작다는 사실이 잘 알려져 있다. 따라서 *Fig.* 3의 모든 시료에서 망간 이온이 반전중심을 갖는 팔면체자리에 안정화 되어 있다는 사실을 알 수 있다. 또한 이전의 연구로부터 망간 이온이 +3가 산화상태를 갖는 경우는 하나의 피크P를 보이며 평균 망간의 산화상태가 +3가 이상인 경우에서는 두개의 피크 P와 P' 보이며 +4가 망간이온의 함량이 증가할수록 P' 피크의 세기가 커진다는 사실이 알려져 있다.[10] *Fig.* 3b에서 관찰되는 바와 같이 모든 칼코겐이 도핑된 망간 산화물에서 두개의 피크 P와 P' 관찰되며 이때 피크 P' 망간 +4가 이온의 표준물질인 MnO_2에 비해 작은 피크 세기를 보인다. 이 사실은 이들 망간 산화물 내의 망간이온이 +3/+4 혼합원자가의 상태를 가짐을 나타낸다. 이러한 결론은 칼코겐 도핑 망간 산화물의 주흡수단(main absorption edge)의 위치가 표준물질인 Mn_2O_3와 MnO_2의 사이에 위치한다는 점에서 다시 한번 뒷받침된다. 칼코겐 도핑 망간 산화물 중에서 황 도핑 화합물은 더 낮은 주 흡수단 에너지를 보이며 이는 이 화합물의 망간 산화상태는 다른 두 화합물보다 낮음을 의미한다. 주흡수단 영역(main-edge region)에서 표준 시료는 1*s* 오비탈에서 비어있는 4*p* 오비탈로의 허용전이에 해당하는 몇 가지 피크들을 보인다. 이들 중에 피크B는 모든 시료에 대해 관찰되는 데 이전의 연구로부터 이 피크는 MnO_6 팔면체가 모서리 공유로만 이루어진 구조에서 크고 날카로운 모양을 나타냄이 보고되어 있다.[10] *Fig.* 3에서 볼 수 있듯이 황 도핑 화합물에서 날카로운 피크B가 관찰되는 데에 비해 다른 두 화합물에서는 이 피크의 세기가 다소 감소함을 볼 수 있다. 이는 XRD 결과에서 확인된 것처럼 황 도핑 화합물은 모서리공유 MnO_6 팔면체로 이루어진 층상구조를 지니며 셀레늄 도핑 화합물은 MnO_6 팔면체들이 모서리 공유와 꼭지점 공유를 함께 하는 α-MnO_2 구조를 지님을 확인해 준다. 그리고, 텔루륨 도핑 시료의 경우 비록 XRD 분석으로부터 그 결정구조를 규명할 수는 없었지만 셀레늄 시료와 유사한 스펙트럼을 보인다는 사실로부터 국부적으로는 α-MnO_2 구조로 결정화되어 있을 가능성을 시사한다.

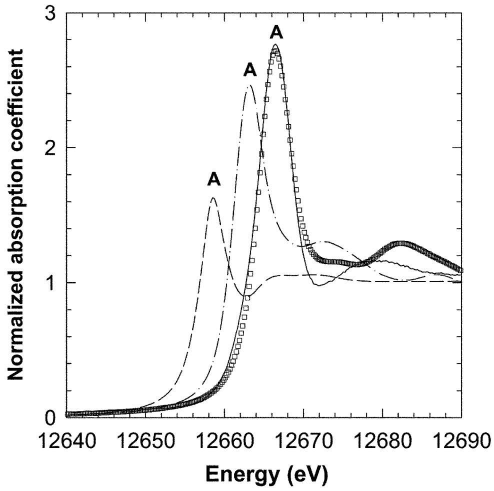

Fig. 4. Se K-edge XANES spectra for the selenium-doped manganese oxide (solid lines) and the references Se (dashed lines), Na_2SeO_3 (dot-dashed lines), and Na_2SeO_4 (squares).

이와 더불어 칼코겐 도핑 망간 산화물 시료에서의 셀레늄과 텔루륨의 산화상태를 Se K-와 Te L_1-흡수단 XANES 분석을 통하여 조사하였다. *Fig.* 4는 셀레늄이 도핑된 망간 산화물과 표준물질인 Se^0, $Na_2Se^{IV}O_3$, $Na_2Se^{VI}O_4$ 화합물의 Se K-흡수단 XANES 스펙트럼을 나타내고 있다. Se K-흡수단에서는 1s 오비탈에서 비어있는 4p 오비탈로의 전이에 해당하는 피크 A가 관찰된다. 이 피크의 세기는 비어 있는 오비탈의 밀도에 비례하며 위치는 셀레늄 원소의 산화상태에 비례한다. *Fig.* 4에서 볼 수 있듯이 중성인 Se^0 ($4p^5$) 원소, $Na_2Se^{IV}O_3$ ($4p^1$), $Na_2Se^{VI}O_4$ ($4p^0$)의 순으로 좀 더 큰 세기의 피크 A가 더 높은 에너지에서 관찰된다. 이러한 세기 차이는 이 피크를 유발하는 전자 전이의 최종상태인 4 p 오비탈의 비어 있는 정도의 차이에 비례한다. 셀레늄 도핑 망간 산화물은 셀레늄 +6가 이온의 표준물질인 Na_2SeO_4와 거의 동일한 피크 세기와 에너지를 갖는다. 이로부터 망간산화물 내에 도핑된 셀레늄이 +6가 양이온의 형태로 존재하는 것으로 결론 지을 수 있다.

텔루륨 도핑 망간 산화물과 표준물질인 Te^0과 $Na_2Te^{IV}O_3$의 Te L_1-흡수단 XANES 스펙트럼이 *Fig.* 5

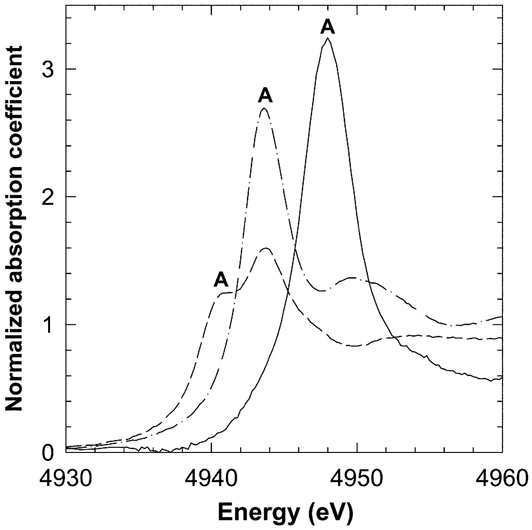

Fig. 5. Te L_1-edge XANES spectra for the tellurium-doped manganese oxide (solid lines) and the references Te (dashed lines) and Na_2TeO_3 (dot-dashed lines).

에 제시되어 있다. 앞서 살펴본 Se K-흡수단의 경우와 유사하게, Te L_1-흡수단에서도 2s 오비탈에서 비어 있는 5p오비탈로의 전이에 해당하는 강한 피크 A가 관찰된다. 역시 이 피크의 세기는 비어 있는 오비탈의 수에 비례하며 위치는 텔루륨 원소의 산화상태에 비례한다. *Fig.* 5에서 관찰할 수 있듯이 텔루륨 도핑 망간 산화물의 경우 +4가 텔루륨 이온의 표준물질인 $Na_2Te^{IV}O_3$ ($5p^1$)에 비해 좀 더 큰 세기의 피크 A가 더 높은 에너지에서 관찰된다. 이러한 점을 종합해 볼 때 비록 +6가 텔루륨 표준 물질에 대한 스펙트럼이 측정되지는 않았으나 망간 산화물 내의 텔루륨 원소가 +6가 양이온($5p^0$) 상태로 존재함을 보여준다. 이러한 Se K-와 Te L_1-흡수단 XANES 결과를 종합해 볼 때 망간 산화물의 합성 과정에서 중성 칼코겐 원소가 강한 산화제인 $KMnO_4$와의 반응을 통해 높은 산화상태를 갖게 되는 것으로 이해할 수 있다. 이들 높은 산화상태의 이온종들은 층상 격자 내 산소 자리 보다는 주로 시료 표면에 존재할 것으로 예상되며 이러한 예상으로부터 원소 별로 비교적 큰 농도 차이를 보이는 EDS 분석결과를 잘 설명해 준다.

얻어진 망간 산화물들에 대한 분석결과로부터 이들의 구성 성분인 망간이온은 혼합원자가 상태(+3/+4)를 가지며 팔면체 자리에 안정화되어 있음을 알 수 있다. 또한, 출발 물질인 칼코겐의 종류에 따라 층상 구조 또는 터널 구조 형태의 격자를 이루고 있음을 확인할 수 있었다. 이러한 구조들이 공통적으로 리튬 이온의 층간 삽입과 탈리를 가능하게 한다는 측면에서 이들 화합물이 리튬 이차전지용 전극물질로 사용 가능할 것으로 기대되며 현재 이들에 대한 전극성능 연구를 수행중이다.

결 론

저온 산화환원 반응을 이용하여 황, 셀레늄, 텔루륨이 도핑된 망간산화물을 합성하였으며 이들에 대한 특성평가 연구를 수행하였다. XRD 결과는 이들이 칼코겐 원소의 종류에 따라 층상 또는 터널 구조를 지님을 확인하였다. EDS와 Se K-와 Te L_1-흡수단 XANES 분석으로부터 산화된 +6가 칼코겐 양이온이 망간 산화물 결정 내에 성공적으로 안정화되었음을 확인하였다. Mn K-흡수단 XANES 분석 결과는 망간이온이 혼합원자가 상태를 가지며 팔면체 자리에 안정화되어 있음을 확인하였다. 이들의 결정구조를 감안하면 이들이 리튬 이차전지용 전극으로 응용 가능할 것으로 예상되며 관련 연구를 수행중이다.

이 논문은 2005년도 산업자원부 특정연구개발 사업(이차전지 핵심소재 및 원천기술개발 사업) 연구비 지원에 의한 논문임. 포항가속기 연구소에서의 실험은 과학기술부와 포항공과대학교의 지원에 의해 수행되었음.

인 용 문 헌

1. Tejuca, L. G.; Fierro, J. L. G. *Properties and applications of perovskite-type oxides*, Marcel Dekker Inc., New York, 1993.
2. Thackeray, M. M. *Prog. Solid State Chem.* **1997**, *25*, 1.
3. Toupin, M.; Brousse, T.; Belanger, D. *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 3946.
4. Xi, Y.; Reed, C.; Lee, Y. -K.; Oyama, S. T. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 17587.
5. Sakai, N.; Ebina, Y.; Takada, K.; Sasaki, T. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 9651.
6. Hwang, S.-J.; Park, H. S.; Choy, J.-H.; Campet, G. *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 1818.
7. Park, D. H.; Lim, S. T.; Hwang, S. -J.; Yoon, C. S.;

Sun, Y. K.; Choy, J.-H. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2834-2837.
8. Teo, B. K. *EXAFS: Basic Principles and Data Analysis*, Springer-Verlag, Berlin, 1986.
9. Treuil, N.; Labrugère, C.; Menetrier, M.; Portier, J.; Campet, G.; Deshayes, A.; Frison, J. C.; Hwang, S. J.; Song, S. W.; Choy, J. H. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 2100.
10. Hwang, S.-J.; Kwon, C. W.; Portier, J.; Campet, G.; Park, H. S.; Choy, J.-H.; Huong, P. V.; Yoshimura, M.; Kakihana, M. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 4053.