

망간산나트륨 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 나노봉의 제조와 재료분석

김충혁, 리광혁, 유철준

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《정보산업, 나노산업, 생물산업과 같은 첨단기술산업을 대대적으로 창설하여 나라의 경제발전에서 첨단기술산업이 차지하는 비중과 중추적역할을 높여나가야 합니다.》

리튬이온축전지는 축전지들중에서 에너지밀도가 가장 높은것으로 하여 지난 기간 노트형컴퓨터와 손전화기를 비롯한 이동용전자제품들에 널리 쓰이였으며 최근에는 전기자동차를 비롯한 전기수송수단들에서 리용되고있다. 그러나 리튬이온축전지에 대한 수요가 급격히 늘어나면서 리튬자원의 제한성이 중요한 문제로 제기되였으며 따라서 비리튬이온축전지 특히 나트륨이온축전지에 대한 연구가 활발히 진행되고있다.

본문에서는 나트륨이온축전지의 양극활성재료로 주목을 받고있는 망간산나트륨 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2(\text{NMO})$ 나노봉을 제조하고 결정구조, 표면형태, 성분분석을 진행하였다.

제 조 방 법

NMO를 두가지 방법으로 제조하였다. 첫번째 방법은 Na_2CO_3 과 MnCO_3 의 고상반응(solid-state reaction)법이다. 시료로서 분석순의 Na_2CO_3 1.219g과 MnCO_3 5.747g(물질량비 0.23:1)을 잘 섞는다. 물질량비를 0.23:1로 하는것은 고상반응과정에 일부 Na가 소실되는 것과 관련된다. 혼합물에 에타놀을 약간 추가한 다음 행성식분쇄기로 5h동안 분쇄하였다. 얻어진 전구체를 마플로에서 8h동안 300 °C 에서 예열하고 다시 9h동안 800 °C 에서 가열하였다. 이때 가열속도는 2 °C /min으로 설정하였다.[1, 3]

이 고상반응의 반응식은 다음과 같다.



여기서 $\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$ 은 곧 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 이다.

두번째 방법은 용액연소(solution combustion)법이다. 용액연소법은 높은 온도를 요구하는 고상반응법이나 온도는 낮지만 시간이 오랜(4d정도) 수열합성법에 비하여 비교적 반응온도도 낮고 반응시간이 빠른 우점을 가진다. 따라서 금속산화물나노재료의 대량합성에서 가장 전망성있는 방법으로 인정되고있다.[2, 4] 시료로서 분석순의 NaNO_3 2.215g(0.025mol)과 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 8.947g(0.05mol)을 준비하고 연소촉진제로서 뇨소 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 3g(0.05mol)을 탈이온수 50mL에 푼다. 얻어진 용액을 80 °C 로 가열하고 30min동안 교반하였다. 이 용액을 100 °C 로 가열하여 용매를 완전히 증발시키면 점성이 있는 연한 분홍색의 진이 얻어진다. 이것은 자발적으로 발화연소되어 검은색의 전구체로 된다. 이 전구체를 마플로에서 2h동안 600 °C 에서 열처리하였다.

용액연소반응의 반응식은 다음과 같다.



다른 용액연소반응들과 비교해볼 때 특징적인것은 Mn의 산화수가 +2로부터 +4와 +3으로 변하는것이다. 사실 망간산나트륨 $\text{Na}_4\text{Mn}_9\text{O}_{18}$ 은 $\text{Na}_4\text{Mn}_5^{+4}\text{Mn}_4^{+3}\text{O}_{18}$ 로 적는다. 그러

므로 연소촉진제인 노소의량을 잘정하는것이 중요하다.[5]

재 료 분 석

1) 결정구조분석

합성된 재료의 결정구조분석을 X선회절분석기(《Smartlab, Rigaku》)로 진행하였다. 그림 1에 고상반응법에 의하여 합성된 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 의 XRD도형을 보여주었다.

그림 1에서 현재실험결과는 표준도형 및 선행연구[2]결과와 잘 일치하였다. 이 봉우리들로부터 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 이 직방구조를 가지며 공간군은 Pbam이라는것이 확인되었다. 용액연소법으로 합성한 재료에 대해서도 거의 일치한 봉우리들이 관측되었는데 약간 다른 봉우리들도 나타났다. 이것은 용액연소법으로 망간산나트륨과 같은 비교적 복잡한 산화물을 제조하는것이 쉽지 않다는것을 보여준다. 여기서 기본은 연소촉진제의량을 정확히 결정하는것이다.

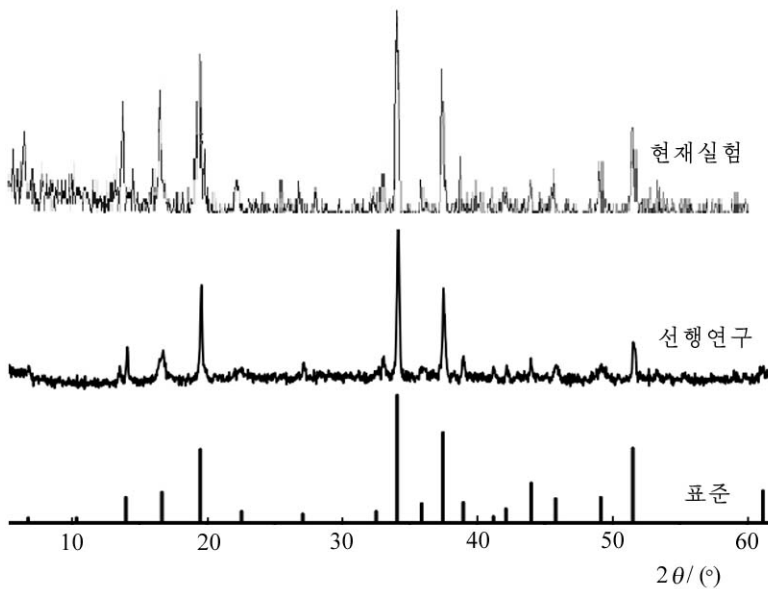


그림 1. 고상반응법에 의하여 합성된 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 의 XRD도형

2) 표면형태분석

표면형태분석은 주사식전자현미경(《JEOL, JSM-6610A》)을 리용하여 진행하였다.

그림 2에 두가지 방법으로 합성한 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 나노봉의 SEM사진을 여러가지 확대배율로 보여주었다. 그림 2로부터 합성된 망간산나트륨이 막대기 즉 나노봉의 형태를 가진다는것을 명백히 알수 있다. 고온반응법이든 용액연소법이든 높은 온도에서 처리하기 때문에 나노봉형태로 결정성장이 진행되었다고 볼수 있다.

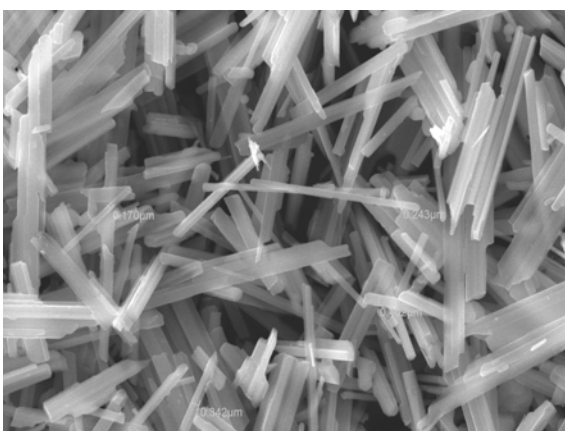
나노봉의 크기는 합성방법에 따라 다르다. 고온반응법에 비하여 용액연소법으로 합성한 나노봉의 직경과 길이가 한자리수정도 더 작다는것이 관측되었다. 고상반응법에서는 나노봉의 직경이 100~400nm이고 길이는 10 μm 지만 용액연소법으로 합성한 나노봉의 직경은 40~75nm이고 길이는 5 μm 이하이다. 용액연소법의 경우에는 사실상 나노봉이

아니라 나노선이라고 말할수 있다.

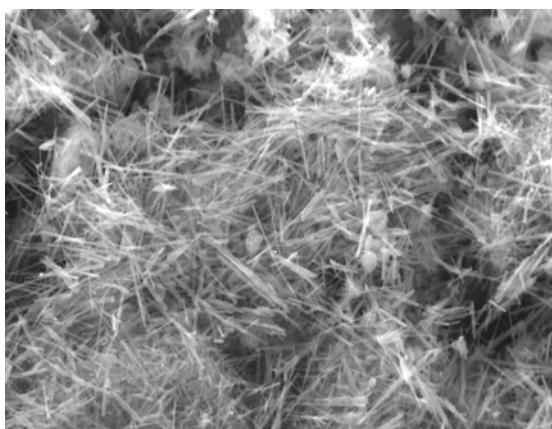
고상반응법에서는 불분쇄에 의하여 결정싸이 형성되고 300 °C 에서의 예열과정에 미반응물들이 반응하며 800 °C 의 높은 온도에서 9h동안 처리하므로 결정성장이 충분히 진행되지만 용액연소법으로 합성하는 경우에는 결정성장이 충분히 진행되었다고 볼수 없다.



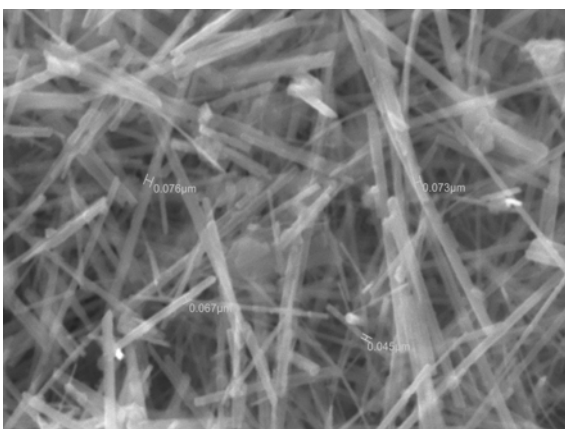
가)



나)



다)



라)

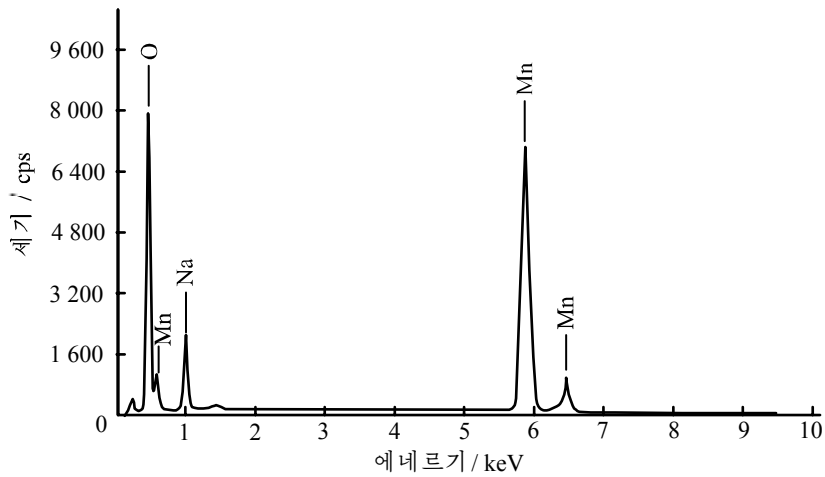
그림 2. 두가지 방법으로 합성한 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 나노봉의 SEM사진

가) 고상반응법 2 000배, 나) 고상반응법 5 000배, 다) 용액연소법 5 000배, 라) 용액연소법 20 000배

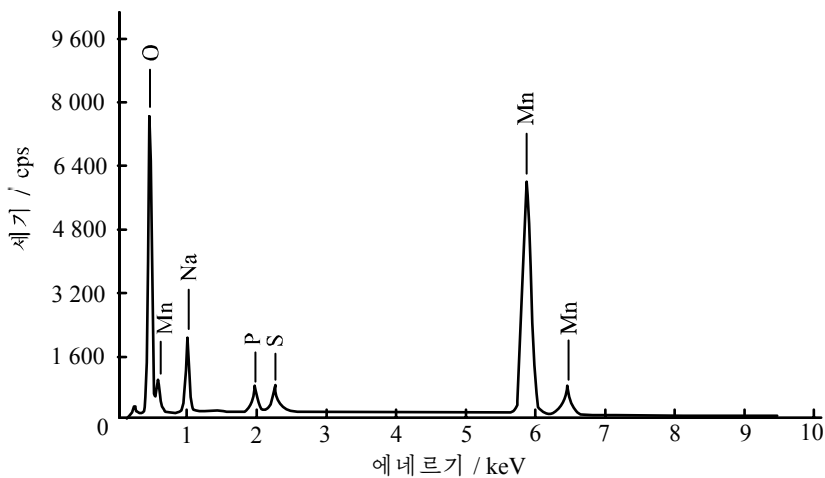
3) 성분분석

성분분석은 SEM사진을 찍으면서 임의의 점을 선택하여 에네르기분산곡선을 그리는 방법으로 진행하였다.

그림 3에 고상반응법과 용액연소법으로 합성한 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 나노봉의 EDS(에네르기분산스펙트럼)곡선을 보여주었다. 고상반응법으로 합성한 망간산나트륨에 대해서는 Mn, Na, O에 해당하는 봉우리들만 나타났으며 용액연소법으로 합성한 경우에는 그외에 S, P에 해당하는 봉우리들도 나타났다. 이것은 용액연소법의 경우에 연소가 충분히 진행되지 않아 생기는 불순잔류물에 해당되는것이라고 볼수 있다. 이것도 역시 연소촉진제의 량을 정확히 결정하는것이 중요하다는것을 보여준다.



ㄱ)



ㄴ)

그림 3. 고상반응법(ㄱ)과 용액연소법(ㄴ))으로 합성한 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 나노봉의 EDS곡선 표에 EDS분석에 의하여 얻어진 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 의 성분분석결과를 보여주었다.

 표. EDS분석에 의하여 얻어진 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 의 성분분석결과

원소	질량%		mol%	
	고상반응법	용액연소법	고상반응법	용액연소법
Mn	54.76	48.53	82.24	73.29
Na	9.90	10.97	17.76	19.80
O	35.34	36.98		
S	-	1.77		4.59
P	-	1.74		2.33

표로부터 용액연소법에 비하여 고상반응법이 성분상 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 에 보다 가까운 결과를 준다는 것을 알 수 있다. 용액연소법의 경우에 불순잔류물들이 일정하게 생긴다.

맺 는 말

1) 고상반응법과 용액연소법으로 합성한 망간산나트륨 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 의 결정상은 직방상이며 공간군은 Pbam이다.

2) 고상반응법으로 합성한 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 나노봉의 직경은 $100\sim 400\text{nm}$ 이고 길이는 $10\ \mu\text{m}$ 이며 용액연소법으로 합성한 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 나노봉의 직경은 $40\sim 75\text{nm}$ 이고 길이는 $5\ \mu\text{m}$ 이하이다.

참 고 문 헌

- [1] G. Ma et al.; *Electrochimica Acta*, 11, 048, 2016.
- [2] C. Ferrara et al.; *Batteries*, 4, 8, 2018.
- [3] X. Ju et al.; *Journal of Power Sources*, 395, 395, 2018.
- [4] B. Fu et al.; *Journal of Power Sources*, 310, 102, 2016.
- [5] S. Mukherjee et al.; *Materials*, 12, 1952, 2019.

주체109(2020)년 6월 5일 원고접수

Synthesis and Materials Assay of Sodium Manganese Oxide $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ Nano-Rod

Kim Chung Hyok, Ri Kwang Hyok and Yu Chol Jun

We confirmed that the sodium manganese oxide $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ synthesized by solid-state reaction and solution combustion methods has orthorhombic phase with a space group of Pbam. It was observed that the nano-rods of $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ synthesized by solid-state reaction method have diameters of $100\sim 400\text{nm}$ and lengths of $10\ \mu\text{m}$, while those by solution combustion method have diameters of $40\sim 75\text{ nm}$ and lengths below $5\ \mu\text{m}$.

Keywords: $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$, nano-rod, solution combustion, SEM