

Zn 도핑 된 δ -MnO₂의 수열반응을 통한 chalcophanite 및 todorokite 결정 생성 및 성장

정해성[†]

창원대학교, 화공시스템공학과
51140 경상남도 창원시 의창구 창원대학로 20
(2022년 8월 13일 접수, 2022년 9월 26일 수정본 접수, 2022년 9월 30일 채택)

Formation of Chalcophanite and Todorokite from the Hydrothermal Reaction of Zn-doped δ -MnO₂

Haesung Jung[†]

Department of Chemical Engineering, Changwon National University, Changwon, Gyeongsangnam-do, 51140, Korea
(Received 13 August 2022; Received in revised form 26 September 2022; Accepted 30 September 2022)

요 약

망간산화물은 다양한 결정구조를 가지고 있으며, 특히 초기에 생성되는 나노충상구조의 δ -MnO₂가 다양한 산화환원 반응에 따라 여러가지 터널 및 충상구조로 변화한다. 최근 Zn기반 이차전지에 대한 관심이 증가하고 있지만, 충방전 간 Zn이온이 양극재로 사용되는 망간산화물 결정 구조 변화 및 새로운 결정 생성 등에 미치는 영향에 대한 기초적 이해를 위해 Zn이온이 망간산화물 결정에 미치는 영향에 대한 연구가 더욱 필요하다. 본 연구에서는 수열반응 간 Zn 도핑정도가 조절된 나노충상구조의 δ -MnO₂의 변화를 통해 todorokite과 chalcophanite이 생성 및 성장되는 것을 확인하였고, 반응 시간에 따른 변화과정을 확인하였다. Zn의 양이 많을수록 chalcophanite 결정이 우세하게 생성되었고, 결정 생성이 상대적으로 느린 속도로 발생하는 것을 확인하였다.

Abstract – Diverse structures of Mn oxides in natural and engineered systems occur from the transformation of δ -MnO₂, the most common crystalline phase of nucleated Mn oxides, to other structures via redox reactions, adsorption of metals, etc. Recently, together with emerging interests of Zn-based rechargeable battery systems, which use Mn oxides as a cathode, the transformation and recrystallization of Mn oxides have garnered interests. Here, using hydrothermal reaction of Zn-doped δ -MnO₂, the formation of todorokite and chalcophanite is observed. When the concentration of doped Zn increases, the formation of chalcophanite is dominant, but occurs slower than that of the lower concentration of doped Zn. This study will provide a new understanding of the effect of Zn on the recrystallization process of Mn oxides during redox cycles in energy storage systems and environmental systems.

Key words: Mn oxide, Crystal nucleation and growth, δ -MnO₂, Chalcophanite, Todorokite

1. 서 론

망간은 전이금속들 중 지표면에서 두번째로 풍부하게 존재하며, 망간이 가진 다양한 산화상태를 이용하여 환경 및 에너지 시스템에서 매우 중요한 에너지 저장물질로 사용되고 있다[1]. 망간은 물환경에서 이온상태일 경우 대부분 Mn²⁺(aq)로 존재하고, 고체상으로 존재할 때는 대부분이 Mn(III)/Mn(IV)가 공존하고 있는 망간산화

물의 형태로 존재하게 된다. 이러한 망간산화물의 생성과정은 Mn²⁺(aq)이 미생물 또는 광화학 반응 등을 통해서 Mn(III)/Mn(IV)로의 산화가 발생하는 것이 알려져 있고 이 결과를 통해서 나노충상구조를 가지는 δ -MnO₂결정이 생성되는 것이 알려져 있다[2,3]. 자연환경에서 다양한 산화환원 반응과, 중금속들의 흡착 등을 통해서 δ -MnO₂는 터널구조 및 다른 형태의 충상구조로 재결정화가 발생하는 것으로 알려져 있으며, 이를 통해 30가지 이상의 다른 망간산화물 결정 구조들이 확인되어졌다[2]. 공학시스템에서도 망간산화물은 우수한 에너지 저장능력 및 환원능력을 바탕으로 전지의 양극재 및 촉매로 많은 양이 사용되어지고 있는데, 이러한 망간산화물은 수열반응 및 Mn²⁺(aq)/Mn(VII) 혼합법 등을 이용하여 충상구조의 망간산화물을 합성하는 방법으로 얻어진다[4-6]. 충상구조의

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: haesung.jung@changwon.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

망간산화물 합성 뒤 이온교환 및 산화환원반응을 촉진시켜줄 수 있는 수열반응을 추가적으로 적용하여 다양한 터널사이즈, 층 간 사이즈가 조절된 망간산화물을 합성하게 된다[5-7]. 흥미롭게도 결국 층상구조의 망간산화물은 공학 및 환경 시스템에서 다양한 구조의 망간산화물로 재 생성되기 위한 전구체로서 작용을 하고 있는 것을 확인할 수 있다.

환경 및 공학시스템에서 다양한 망간산화물의 구조 생성 메커니즘 규명을 위해 수열반응을 이용하여 많은 연구들이 수행되었지만[8-10], 나노층상구조의 δ - MnO_2 에 Zn 등 금속 도핑 및 산화환원/수열 반응 시간차 등에 따른 결정 구조 변화 영향에 대한 연구는 아직 부족하다. 최근 Zn기반의 이차전지에 대한 관심이 늘면서 양극재에 사용되는 망간산화물의 층 방전 간 구조 변화에 대한 관심 또한 증가하고 있다[11]. 층 방전 간 산화환원 및 Zn의 반응 참여가 발생하기 때문에 이에 대한 기초적인 이해를 위해서는 Zn가 망간산화물의 결정생성에 미치는 영향에 대한 분석이 필요하다.

본 연구에서는 Zn 도핑양이 조절된 나노층상구조의 δ - MnO_2 에 수열반응 조건을 가해주면서 결정 구조에 대한 분석을 수행하였다. 이를 통해서 나노층상구조의 δ - MnO_2 의 결정구조 변형이 발생하여 chalcophanite과 todorokite 망간산화물이 나타나는 것을 확인하였다. Chalcophanite은 층상구조를 가지고 있으며, 층 내에 Mn이 비어있는 위치의 위와 아래에 Zn가 위치하고 있는 구조를 가지고 있다. 특히 Zn기반 이차전지에서 망간산화물 양극재와 함께 층 방전 간 생성되어 배터리용량저하를 가져오는 것으로 고려되고 있다[11]. Todorokite은 3×3 큰 터널구조를 가지며, 이를 토대로 에너지저장 시스템 및 터널구조성질 관계를 규명에 많은 연구들이 진행되고 있다[12]. 환경 및 공학시스템에서의 todorokite의 발생은 층상구조의 망간산화물의 변형과 연관되어 있는것으로 고려되고 있다. 확인된 chalcophanite과 todorokite은 에너지저장 및 환경시스템에서 산화환원 간 발생하는 것으로 알려져 있으며, 따라서 결정 구조 발생에 대한 연구들이 많은 관심을 받고 있다. 본 연구에서는 δ - MnO_2 의 수열반응에 따른 chalcophanite과 todorokite의 발생 및 시간에 따른 변화과정을 분석함으로써 도핑 된 Zn가 미치는 영향을 평가하였다.

2. 실험 방법

2-1. Zn 도핑양이 조절된 δ - MnO_2 합성

Zn 도핑양이 조절된 δ - MnO_2 합성을 위해 이전에 수행되었던 알칼리조건에서의 MnSO_4 와 KMnO_4 혼합법이 적용되었다[13]. 160 mL KMnO_4 (5.0 g)와 180 mL NaOH (3.5 g)가 섞여 있는 용액으로 160 mL MnSO_4 용액(0.30 M)의 혼합물을 syringe 펌프를 이용하여 격렬한 교반 조건에서 25 mL min^{-1} 의 속도로 공급하였다. 결정 구조 내에 Zn 도핑정도를 조절하기 위하여 160 mL MnSO_4 용액(0.30 mol L^{-1}) 대신 ZnSO_4 와 MnSO_4 가 5, 10, 20%의 몰 비율로 섞인 용액을 syringe 펌프를 이용하여 격렬한 교반 조건에서 25 mL min^{-1} 의 속도로 공급하였다. 초순수 증류수와 원심분리방법을 이용하여 네 차례 합성된 망간산화물을 세척하여 잔류 $\text{Mn}^{2+}(\text{aq})$, $\text{Zn}^{2+}(\text{aq})$, $\text{K}^+(\text{aq})$, $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ 등을 제거하였다. 합성된 망간산화물들을 dialysis Bag에 넣어 증류수에 일주일간 담가 놓으면서 주기적으로 증류수 교체를 해준 뒤 전도도 확인을 통해 잔류 이온들의 완벽한 제거를 확인하였다. 합성 간 조절된 ZnSO_4 와 MnSO_4 가 5, 10, 20% 몰 비율을 바탕으로, Zn가 도핑 되지 않은 조건, 5%, 10%, 20%에

서 합성된 망간산화물을 각각 δ - MnO_2 , Zn5, Zn10, Zn20라 명명하여 본 논문에서 사용하였다.

2-2. 수열반응 조건

합성된 δ - MnO_2 , Zn5, Zn10, Zn20를 1.0 M MgCl_2 용액 조건에서 하루 간 이온교환을 시켜주었다. 네 차례에 걸쳐서 초순수 증류수와 원심분리기를 이용하여 망간산화물을 세척한 뒤에 다시 동결 건조를 통해 분말의 형태로 만들어 놓은 망간산화물을 수열반응에 사용하였다. 수열반응은 망간산화물을 1 M MgCl_2 용액에 0.5 g L^{-1} 농도로 준비한 뒤에 수열반응기에 넣어주고 150°C 에서 반응을 시켜 주는 방식으로 수행되었고, 150°C 도달 후 2, 4, 8, 16, 24 시간 경과 조건에서 각각 반응을 종결 시킨 뒤 반응된 망간산화물을 얻었다.

2-3. 망간산화물 결정 생성 분석

합성 공정을 수행한 뒤 진공동결건조를 통해 합성된 망간산화물들을 분말의 형태로 만들어 주었으며, 이 물질들에 대한 X-ray diffractometer(XRD, Panalytical Empyrean diffractometer(Cu K α radiation, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$)), inductively coupled plasma-mass spectrometry(ICP-MS, Agilent 7500a)를 이용한 성분 분석을 통해 합성된 망간산화물이 나노층상구조를 가지는지 여부와 Zn/Mn 비율을 각각 확인하였다. 수열반응을 통해 합성된 망간산화물은 세 차례에 걸쳐서 초순수증류수와 원심분리기를 이용하여 망간산화물을 세척한 뒤에 다시 동결건조를 통해 분말의 형태로 만들어 XRD, Fourier transform-infrared spectroscopy(FT-IR, Nicolet 6700 FTIR Spectrometer) 분석을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. Zn 도핑 정도에 따른 결정 생성되는 망간산화물의 차이

나노층상구조의 δ - MnO_2 및 Zn 도핑 된 δ - MnO_2 의 수열반응에 따라 터널구조를 가지는 todorokite와 층상구조의 chalcophanite의 생성이 발생하는 것을 XRD 분석을 통해 확인할 수 있었다. δ - MnO_2 (이하 δ - MnO_2 는 Zn가 도핑 되지 않은 나노층상구조의 망간산화물을 칭한다.) 내에 도핑 된 Zn의 양에 따라 수열반응으로 생성되는 todorokite, chalcophanite 발생 정도의 차이가 나타났다. 수열반응 전 1.0 M MgCl_2 조건에서 이온교환 반응 후 XRD 분석을 통해 확인한 결정상들은 δ - MnO_2 , Zn5, Zn10, Zn20 모두 $\sim 36^\circ$ 에서 hk band를 보였으며, 또한 7.2 \AA (001) basal plane 회절 peak의 부재를 보였다. 이는 합성된 망간산화물들이 모두 고르게 배열되지 않은 형태의 나노층상구조를 가지는 것을 나타낸다(Fig. 1A)[14]. ICP-MS를 통해 분석된 망간산화물 내 도핑 된 Zn의 양은 합성 조건에서 넣어준 Zn/Mn 몰비와 비슷한 것을 확인할 수 있었다(Table 1).

수열반응을 2시간 진행하였을 때, δ - MnO_2 , Zn5에서 9.6 \AA 의 d-spacing을 가지는 결정이 생성된 것을 확인할 수 있었다(Fig. 1B). 이러한 큰 d-spacing은 망간산화물들 중 3×3 터널구조를 가지는 todorokite의 (100)에서만 발생한다 [1]. 또한 7.0 및 3.5 \AA 에서 회절 peak이 발생하는 것을 확인할 수 있었다. 8시간의 수열반응에서는 Zn10, Zn20에서도 9.6 \AA 에서 회절 peak이 발생하였지만, δ - MnO_2 , Zn5에서 확인된 것보다 결정도가 낮은 것을 확인할 수 있다. 또한

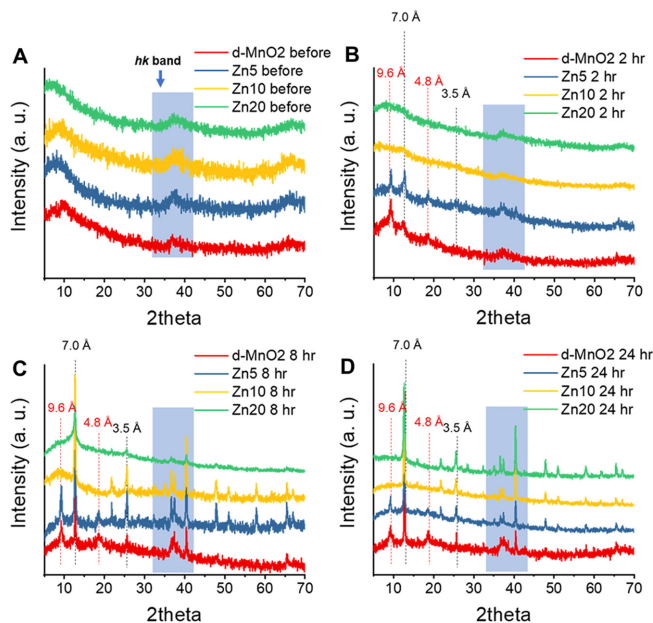


Fig. 1. Comparison of XRD spectra for hydrothermally reacted δ -MnO₂, Zn5, Zn10, and Zn20 at (A) 0, (B) 2, (C) 8, and (D) 24 hrs. The region of hk band coming from disordered structure of δ -MnO₂ is marked in the box at $\sim 36^\circ$. The observed hk band from the all XRD spectra of δ -MnO₂, Zn5, Zn10, and Zn20 in Fig. 1A indicates the disordered layered structure of Mn oxide nanosheets.

Table 1. The sample labels and ratios of Zn/Mn for the synthesized Zn-doped Mn oxides

Sample label	Zn/Mn
δ -MnO ₂	-
Zn5	3.2%
Zn10	8.7%
Zn20	17.9%

Zn10, Zn20의 8시간 반응 샘플들에서는 7.0 및 3.5 Å에서 회절 peak이 보였지만 Zn20에서는 훨씬 약한 회절 peak을 보였다. 24시간 반응 후 샘플들의 XRD 분석결과 모든 샘플들에서 7.0 및 3.5 Å에서 회절 peak이 뚜렷하게 발생하는 것을 볼 수 있었지만, todorokite 생성을 나타내는 9.6 Å 회절 peak은 δ -MnO₂, Zn5에서만 볼 수 있었다.

반응 전 물질인 나노층상구조의 망간산화물들은 모두 hk band에서 발생하는 2.4 Å의 넓게 퍼진 회절 peak을 보였었는데, 반응 후 hk band 영역에서도 큰 차이를 보이는 것을 확인할 수 있었다. 특히 Zn 도핑된 모든 샘플들에서 band의 형태로 회절 peak이 발생하지 않고 뚜렷하게 나뉜 peak들을 보여주는 것을 확인할 수 있었다 (Fig. 1D). 상대적으로 δ -MnO₂의 수열반응 후 샘플에서는 여전히 random orientation된 망간산화물 나노입자에서 발생하는 hk band가 발생하고 있는 것을 볼 수 있었다.

30가지 이상의 다양한 망간산화물의 결정 구조 중 확인된 7.0, 3.5 Å 등의 회절 peak들과 가장 잘 매칭이 되는 물질은 ZnMn₃O₇의 화학식으로 알려져 있는 chalcophanite으로 확인되었다(Fig. 2A). Chalcophanite은 층상구조를 (phyllomanganate) 가지고 있으며 Zn²⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, Ag²⁺, Mg²⁺ 등의 양이온들이 층사이에 존재하는

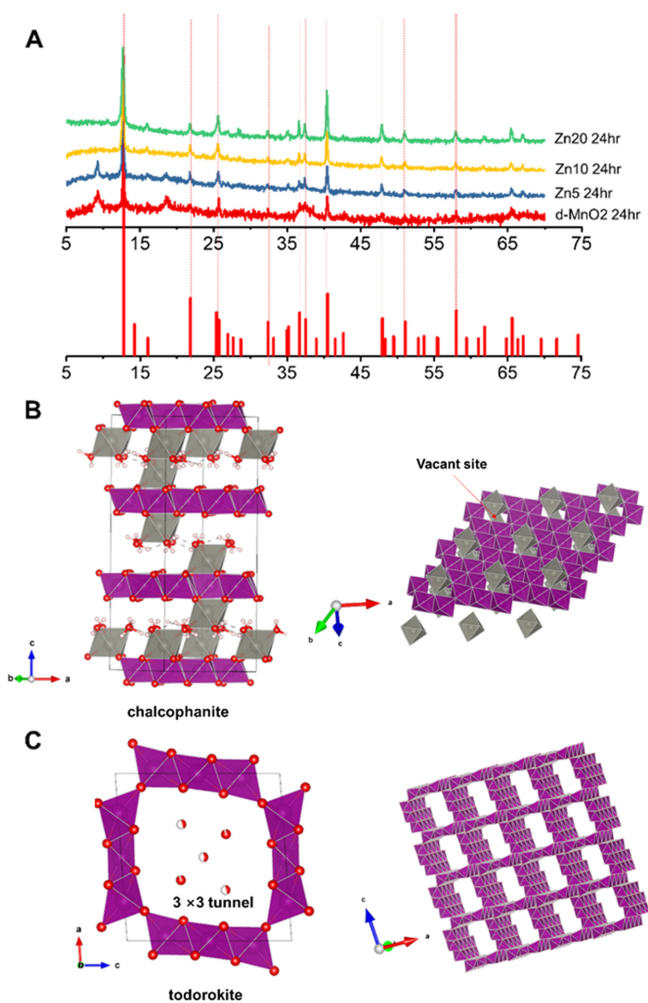


Fig. 2. The formation of chalcophanite and todorokite under hydrothermal reaction of δ -MnO₂, Zn5, Zn10, and Zn20. (A) Matching diffractions of hydrothermally reacted Mn oxides during 24 hrs with reference of chalcophanite. (B) The structure of chalcophanite. (C) The structure of todorokite.

구조를 가지고 있다(Fig. 2B). Chalcophanite은 층 내에 이웃하고 있는 7개의 Mn octahedral 사이트 중 한 개가 비워져 있는 구조를 가지고 있으며 비워진 Mn octahedral 사이트 위 아래에 각각 Zn²⁺ 등의 양이온들이 위치하고 있다[15]. 또한 다른 층상구조의 망간산화물이 층 사이에 물분자들이 수화되어 존재하는 것과 달리, chalcophanite의 층사이에 수화층이 존재하지 않는 특징이 있다. Todorokite은 터널구조를 (tectomanganate) 가지고 있으며, 3 × 3, 5 × 3, 7 × 3 등 다양한 터널 크기로 천장과 벽을 Mn octahedra가 프레임 이루면서 둘러싸고 있는 구조를 가지고 있다(Fig. 2C).

위의 XRD 분석을 통해 δ -MnO₂, Zn5는 수열반응을 통해 todorokite과 chalcophanite이 함께 생성되었다는 것을 확인할 수 있었고, Zn10, Zn20에서는 chalcophanite이 주가 되어 생성된 것을 확인할 수 있었다.

3-2. Zn 도핑에 따른 반응시간별 결정 생성 망간산화물 발생 양상 분석 및 고찰

XRD를 통해서 확인한 수열반응 간 생성된 망간산화물의 결정구

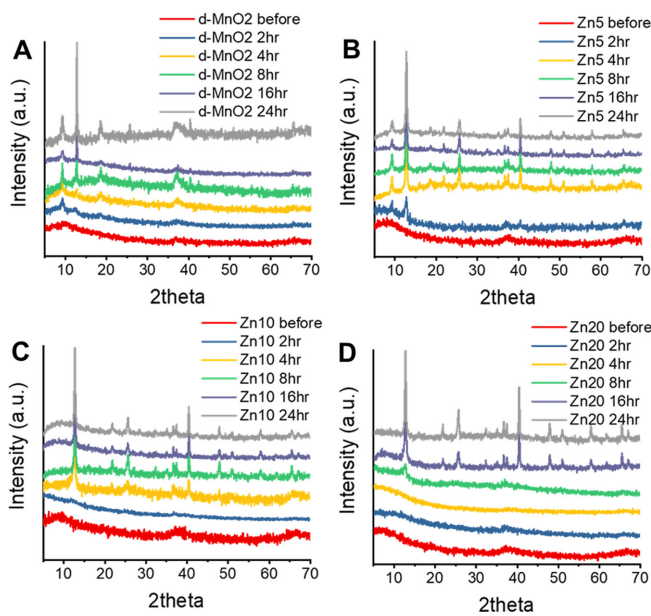


Fig. 3. Dynamic variation of the crystalline structure of the hydrothermal time-lapsed conditions.

조 및 생성속도의 차이를 토대로 더 짧은 반응시간 간격들을 주면서 δ -MnO₂에 도핑 된 Zn 농도가 망간산화물 결정구조 변화에 미치는 영향을 살펴보았다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이 도핑 된 Zn의 농도가 높을수록 결정구조가 좋은 chalcophanite이 24시간 반응 후에 나타났지만, chalcophanite의 결정구조 생성이 발생하는데 더 오랜 반응 시간이 필요하였다. δ -MnO₂, Zn5 에서는 수열반응 2시간 후의 샘플에서 chalcophanite 이 나타난 것을 볼 수 있다(Fig. 3A and 3B). Zn10에서는 2시간 후 반응 샘플에서 매우 약하게 7.0 Å 회절 peak이 나타났고, 4시간 반응 샘플에서부터 회절 peak이 뚜렷하게 나타나는 것을 볼 수 있다(Fig. 3C). 가장 많은 양의 Zn가 도핑 된 Zn20에서는 8시간 반응 샘플에서 회절 peak이 나타났다(Fig. 3D).

Todorokite의 (대표 회절 peak: 9.6 Å) 경우 Zn 도핑 농도가 낮을수록 짧은 반응 시간에서 확인되는 것을 볼 수 있었다(Fig. 3A). δ -MnO₂ 에서는 2시간 반응 후 샘플에서 todorokite이 chalcophanite 보다 더욱 우세하게 결정 생성이 진행되었고, 반응 시간이 증가하

면서 chalcophanite 결정생성이 점점 증가하는 것을 볼 수 있었다. 상대적으로 Zn5의 2시간 반응 후 샘플에서는 chalcophanite 이 todorokite 보다 우세하게 발생하고 점점 chalcophanite의 결정 생성 정도가 증가하는 것을 볼 수 있었다. Zn10, Zn20에서는 지속적으로 비결정질 구조 형태의 todorokite 회절 peak이 매우 약하게 발생했다 사라지기를 반복하는 모습을 볼 수 있었다. Scherrer Equation을 이용한 chalcophanite와 (대표 회절 peak: 7.0 Å 및 3.5 Å) todorokite의 시간에 따른 결정크기 변화에서 chalcophanite은 시간에 따른 결정성장 경향성을 보였다(Fig. 4). δ -MnO₂은 24시간 수열 반응 후 ~35 nm의 결정크기를 보였으며, Zn 도핑된 나노층상구조의 망간산화물들은 반응시간 증가에 따라 모두 ~20 nm의 결정크기로 수렴하여 성장하였다. Todorokite은 δ -MnO₂, Zn5 에서만 Scherrer Equation을 이용한 결정 크기 분석이 가능하였으며, 반응 시간 및 Zn 도핑여부에 상관없이 ~15 nm의 결정크기를 보였다.

FT-IR 분석에서도 XRD를 통해서 확인했던 todorokite 및 chalcophanite 생성에 대한 정보를 얻을 수 있었다(Fig. 5). FT-IR 스펙트럼에서 todorokite은 761, 550 cm⁻¹에서 주요 IR reflectance peak이 나타나고, chalcophanite은 786, 655, 622, 596, 524 cm⁻¹에서 발생하는 것으로 알려져 있다[16]. Zn5의 2시간 반응 후 샘플에서는 chalcophanite과 관련된 peak이 매우 약하게 발생한 뒤에 4시간 반응 후 샘플부터는 뚜렷하게 나타난 것을 볼 수 있다(Fig. 5B).

Zn10은 4시간 반응 후 샘플에서 chalcophanite 관련 peak이 매우 약하게 발생한 뒤에 8시간부터 뚜렷하게 나타났고(Fig. 5C), Zn20는 8시간 반응 샘플부터 chalcophanite이 발현되기 시작하였고 16시간부터 뚜렷하게 볼 수 있을 것을 확인할 수 있었다(Fig. 5D). FT-IR 분석에서도 Zn도핑 정도에 따른 chalcophanite 결정 생성 경향성은 XRD 분석과 일치하는 것을 볼 수 있다. 이러한 이유로는 도핑 된 Zn가 많을수록 구조 내에서 재배치되어야 하는 빈도가 더욱 많아지기 때문으로 고려된다. 도핑 된 Zn의 양이 많을수록 Zn 및 Mn의 구조 내에서의 재배치에는 더욱 오랜 시간이 걸리지만, 재배치된 후에는 chalcophanite (ZnMn₃O₇)의 화학식에서 볼 수 있듯이 Zn가 결정구조의 프레임 역할을 함으로써 Zn의 양이 결정성이 더욱 높일 수 있는 요로 작용하게 되는 것으로 고려된다.

δ -MnO₂의 경우는 반응으로 생성되는 망간산화물이 chalcophanite과 비슷하지만 *hk* band에서 볼 수 있듯이 결정구조가 명확히 갖추어져 있지 않으므로 XRD와는 달리 FT-IR에서 뚜렷한 chalcophanite

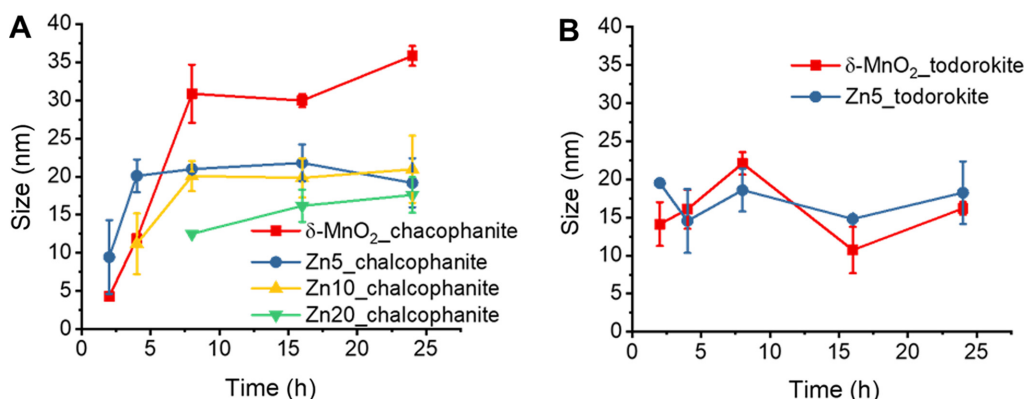


Fig. 4. Crystalline sizes of (A) chalcophanite and (B) todorokite transformed from δ -MnO₂, Zn5, Zn10, Zn20 via the hydrothermal reaction. Using Scherrer Equation, full width half maximum values obtained from the observed diffractions at 9.3° and 18.6°, and at 12.7° and 25.6° provided the crystalline size of todorokite and chalcophanite, respectively.

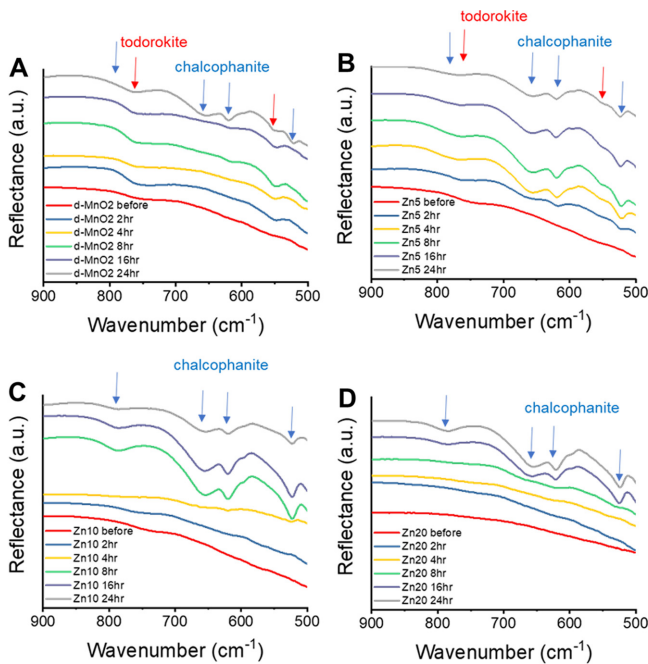


Fig. 5. FT-IR spectra of the hydrothermally reacted (A) δ -MnO₂, (B) Zn5, (C) Zn10, and (D) Zn20 under varied time conditions.

생성 증거가 24시간 반응샘플에서나 확인이 가능한 것을 추론할 수 있다(Fig. 5A). XRD분석결과와 마찬가지로 FT-IR reflectance 분석 결과에서도 δ -MnO₂, Zn5만 반응결과 명확한 todorokite 결정이 생성되는 것을 확인할 수 있었다(Fig. 5A and 5B).

Zn도핑 정도에 따라 수열반응 간 나노층상구조의 δ -MnO₂에서 3 × 3 터널구조를 가지는 todorokite 및 chalcophanite가 결정구조 변화를 통해 생성되는 것을 확인할 수 있었다. Todorokite의 경우 다양한 터널크기가 결정 내에 존재하는 결정 불균질성을 설명하기 위해 많은 실험적 그리고 계산적 연구들이 많이 진행되고 있다. 또한 chalcophanite은 Zn 기반의 이차전지가 연구가 되면서 충 방전간 발생하는 것이 확인되면서 chalcophanite의 생성 메커니즘에 대해서 많은 연구들이 수행되고 있다. 본 연구에서 다뤄진 Zn의 도핑량 증가에 따른 chalcophanite 결정구조 발생의 지연현상 및 todorokite 생성 억제 현상은 현재 활발히 연구되고 있는 Zn 기반의 이차전지 성능 향상에 큰 영향을 줄 수 있다. 본 연구에서 확인된 것처럼 양극재 안에 Zn가 자리잡고 있는 위치 및 전해질 내 Zn²⁺농도의 중요성 등이 Zn 기반의 이차전지에서 충 방전간 양극재 구조 변화 및 성능 저하 해석에 기초적인 이해를 제공할 수 있을 것이다.

4. 결 론

본 논문에서는 나노층상구조를 가지는 δ -MnO₂에 도핑 Zn의 정도에 따라 수열반응 간 결정구조 변화가 발생하는 것을 반응 시간에 따라 분석하였다. 터널구조를 가지는 todorokite과 chalcophanite이 수열반응 간에 발생하는 것을 확인하였다. Zn 도핑량이 낮을 때는 두 망간산화물이 함께 발생하지만, Zn 도핑량이 많아지면 chalcophanite 만이 확인되었다. 반응 시간에 따른 변화를 보았을 때 Zn 도핑량이 많아지면 chalcophanite 생성이 확인되는데 더 오랜 반응 시간이 걸리는 것을 확인하였다. 본 연구에서 사용된 0-20% Zn 도핑된 망간

산화물과 Zn 기반의 이차전지 충 방전간 최대 약 10-20%의 Zn가 망간산화물 양극재에 포함되어 발생하는 유사성을 고려하였을 때 [17,18], 본 연구 결과는 최근 증가하는 Zn 기반의 이차전지에서 충 방전간 발생하는 망간 양극재의 결정변화 해석에 기초적인 이해를 제공할 수 있을 것이다.

감 사

이 논문은 2021~2022년도 창원대학교 자율연구과제 연구비 지원으로 수행된 연구결과임.

References

- Jung, H., *et al.* "Redox Cycling Driven Transformation of Layered Manganese Oxides to Tunnel Structures," *J. Am. Chem. Soc.*, **142**(5), 2506-2513(2020).
- Post, J. E., "Manganese Oxide Minerals: Crystal Structures and Economic and Environmental Significance," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **96**(7), 3447-3454(1999).
- Jung, H., *et al.* "Photocatalytic Oxidation of Dissolved Mn(II) on Natural Iron Oxide Minerals," *Geochim. Cosmochim. Acta*, **312**, 343-356(2021).
- Turner, S. and Buseck, P. R., "Defects in Nsutite (γ -MnO₂) and Dry-cell Battery Efficiency," *Nature*, **304**(5922), 143(1983).
- Yang, P., *et al.* "Metal Adsorption Controls Stability of Layered Manganese Oxides," *Environ. Sci. Technol.*, (2019).
- Yuan, Y., *et al.* "Deciphering the Atomic Patterns Leading to MnO₂ Polymorphism," *Chem*, **5**(7), 1793-1805(2019).
- Feng, X., Zhao, H., Liu, F., Cui, H., Tan, W. and Li, W., "Transformation from Phyllosilicates to Todorokite under Various Conditions: A Review of Implication for Formation Pathway of Natural Todorokite," In: *Advances in the Environmental Biogeochemistry of Manganese Oxides*. American Chemical Society (2015).
- Yin, H., Feng, X., Qiu, G., Tan, W. and Liu, F., "Characterization of Co-doped Birnessites and Application for Removal of Lead and Arsenite," *J. Hazard. Mater.*, **188**(1), 341-349(2011).
- Yin, H., *et al.* "Characterization of Ni-rich Hexagonal Birnessite and Its Geochemical Effects on Aqueous Pb²⁺/Zn²⁺ and As(III)," *Geochim. Cosmochim. Acta*, **93**, 47-62(2012).
- Yin, H., *et al.* "Effects of Fe Doping on the Structures and Properties of Hexagonal Birnessites – Comparison with Co and Ni Doping," *Geochim. Cosmochim. Acta*, **117**, 1-15(2013).
- Rubel, O., *et al.* "Electrochemical Stability of ZnMn₂O₄: Understanding Zn-Ion Rechargeable Battery Capacity and Degradation," *The Journal of Physical Chemistry C*, **126**(27), 10957-10967(2022).
- Yuan, Y., *et al.* "Ordering Heterogeneity of [MnO₆] Octahedra in Tunnel-Structured MnO₂ and Its Influence on Ion Storage," *Joule*, **3**(2), 471-484(2019).
- Zhao, S., *et al.* "Effect of Zn Coprecipitation on the Structure of Layered Mn Oxides," *Chem. Geol.*, **493**(20), 234-245(2018).
- Villalobos, M., Toner, B., Bargar, J. and Sposito, G., "Characterization of the Manganese Oxide Produced by Pseudomonas Putida Strain MnB1," *Geochim. Cosmochim. Acta*, **67**(14), 2649-2662(2003).

15. Post, J. E. and Appleman, D. E., "Chalcophanite, ZnMn₃O₇·3H₂O: New Crystal-structure Determinations," *Am. Mineral.*, **73**(11-12), 1401-1404(1988).
16. Potter, R. M. and Rossman, G. R., "The Tetravalent Manganese Oxides: Identification, Hydration, and Structural Relationships by Infrared Spectroscopy," *Am. Mineral.*, **64**, 1199-1218(1979).
17. Han, S.-D., *et al.* "Mechanism of Zn Insertion into Nanostructured δ -MnO₂: A Nonaqueous Rechargeable Zn Metal Battery," *Chem. Mater.*, **29**(11), 4874-4884(2017).
18. Li, Y., *et al.* "Reaction Mechanisms for Long-Life Rechargeable Zn/MnO₂ Batteries," *Chem. Mater.*, **31**(6), 2036-2047(2019).

Authors

Haesung Jung: Assistant Professor, Department of Chemical Engineering, 20 Changwondaehak-ro, Euichang-gu, Changwon-si, Gyeong-sangnam-do 51140, Korea; haesung.jung@changwon.ac.kr