

논문 17-7-1

MnO₂의 전자상태 및 화학결합에 미치는 천이금속 첨가의 효과

Effect of Transition Metal Dopant on Electronic State and Chemical Bonding of MnO₂

이동윤^{1,a}, 김봉서¹, 송재성¹, 김양수²

(Dong-Yoon Lee^{1,a}, Bong-Seo Kim¹, Jae-Sung Song¹, and Yang-Soo Kim²)

Abstract

The electronic state and chemical bonding of β -MnO₂ with transition metal dopants were theoretically investigated by DV-X α (the discrete variational X α) method, which is a sort of the first principles molecular orbital method using the Hartree-Fock-Slater approximation. The calculations were performed with a (Mn₁₄MO₅₆)⁻⁵² (M = transition metals) cluster model. The electron energy level, the density of states (DOS), the overlap population, the charge density distribution, and the net charges, were calculated. The energy level diagram of MnO₂ shows the different band structure and electron occupancy between the up spin states and down spin states. The dopant levels decrease between the conduction band and the valence band with the increase of the atomic number of dopants. The covalency of chemical bonding was shown to increase and ionicity decreased in increasing the atomic number of dopants. Calculated results were discussed on the basis of the interaction between transition metal 3d and oxygen 2p orbital. In conclusion it is expected that when the transition metals are added to MnO₂ the band gap decreases and the electronic conductivity increases with the increase of the atomic number of dopants.

Key Words : MnO₂, Electronic structure, Chemical bonding, First principles calculation, DV-X α

1. 서론

β -MnO₂는 밴드갭이 0.26 eV인 산화물반도체로써, 높은 전기전도도를 지니고 있고, 전기화학적으로 안정하여, 전지용 촉매전극, 산 용액을 이용하는 전기화학 장치의 양극, 해수담수화 장치의 양극 및 유전박막용 하부전극 등 각종 도전성 전극으로 널리 사용되고 있다[1,2]. MnO₂는 450 °C 이상에서 열분해되므로 소결에 의한 성형이 불가능한 소재이

다. 이러한 단점을 극복하고, 촉매 특성, 전기 전도도 및 자기적 특성을 향상시키기 위해, Mn을 다른 양이온으로 치환하는 연구가 실험적인 방법으로 널리 행해지고 있다. 전자상태 계산은 실험을 통하지 않고, 이론적으로 조성연구 및 물성연구를 할 수 있게 해주는 방법으로, 최근 컴퓨터와 다양한 알고리즘의 개발로 정밀도가 크게 높아짐으로 실용적으로 재료설계에 매우 유용한 방법이다. 지금까지 망간산화물의 전자상태 계산은 모델링이 용이한 MnO에 집중되어 왔고 MnO₂에 대한 연구는 부족한 편이다[3-7].

전자 상태 계산법은 에너지밴드계산법과 분자궤도법의 두 종류로 크게 분류할 수 있다. 에너지 밴드 계산법은 Bloch의 결정구조의 무한대 병진 대칭근사를 바탕으로 하는 계산법으로, 에너지 계산의

1. 한국전기연구원 재료응용연구단
(경남 창원시 성주동 28-1)
2. 한국과학기술원 신소재공학과
a. Corresponding Author : dylee@keri.re.kr
접수일자 : 2004. 4. 7
1차 심사 : 2004. 5. 7
심사완료 : 2004. 5. 15

정량성이 매우 높은 방법이나, 공공, 불순물, 계면 등의 비완전성 결정에 대한 계산에 매우 불리한 단점을 지니고 있다. 반면 분자궤도법은 계산의 대상이 되는 분자에 포함된 모든 원자의 전자궤도를 계산하므로, 완전한 결정 뿐 아니라 밴드 계산법으로는 계산이 불가능한 다양한 물질 상태 및 실질적인 물질 상태에 대한 계산이 가능하지만, 계산에 포함시킬 수 있는 원자 수에 제한이 있는 단점을 지니고 있다.

본 연구에서는 MnO_2 에 천이금속을 첨가하였을 때 나타나는 전자상태와 화학결합상태의 변화를 DV-X α 법을 이용하여 이론적으로 조사하였다. 계산 결과로써 전자 상태 밀도 (density of state), 이온 유효 전하 (net ionic charge), 전자 궤도 에너지 준위, 전자 밀도 분포, 유효 공유 결합 전하 (bond overlap population) 등 다양한 전자 상태 및 화학결합에 관한 물리량들을 얻고, 이를 통해 첨가원소가 MnO_2 의 전기전도도에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 계산 방법

DV-X α 법은 Ellis와 Adachi에 의해 개발된 분자궤도법의 일종으로, 경험적 실험 data의 도움 없이 순수 이론적으로 슈레딩거 방정식의 해를 구하는 비경험적 제1원리 계산법이다[8-10]. 이 방법은 원자궤도의 선형적 1차결합에 의해 분자궤도를 나타내는 LCAO(Linear Combination of Atomic Orbital)법, 수개 내지 수백개의 원자로 구성된 클러스터 모델을 사용하는 클러스터법, 하트리외 SCF(Self-Consistent Field)법 등을 사용하는 것으로 특징지어진다. 이러한 특성 때문에 DV-X α 법은 화학환경에 유동적인 수치기저함수를 적용하여, 불순물, 원자공공, 결정표면, 각종 계면, 용액 등의 다양한 물질상태에 대한 계산이 가능하고, DV 수치분법의 적용으로 다중심적분을 수치적으로 행하므로 여러 가지 물리량을 비경험적으로 계산하는 것이 가능하다.

DV-X α cluster 계산법에 대한 계산과정은 참고 문헌 9)에 자세히 기술되어 있다.

본 계산에 사용된 rutile MnO_2 는 $P4_2/mnm$ 의 공간군에 속하는 결정형을 지니고 있고, 격자 상수는 $a=b=4.404 \text{ \AA}$, $c=2.876 \text{ \AA}$ 이며, 단위포당 2개의 분자단위($z=2$)를 지니고 있다. 원자의 좌표, Wyckoff 표기 및 원자가가 표 1에 나타나 있다[11].

표 1. Rutile MnO_2 결정에서 독립원자의 좌표와 Wyckoff 표기 및 원자가[11].

Table 1. Coordinate of independent sites, valence state and Wyckoff letter of rutile MnO_2 crystal.

Atom	Valence state	Wyckoff letter	x	y	z
Mn	4	2a	0	0	0
O	-2	4f	0.3046	0.3046	0

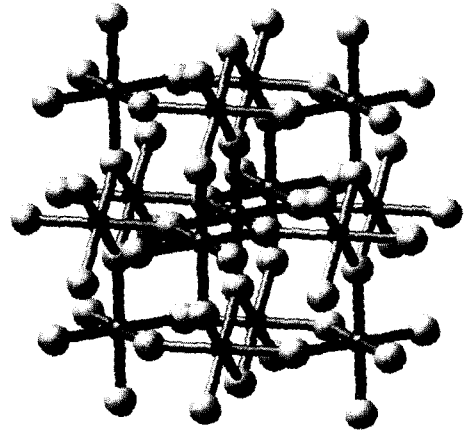


그림 1. 전자상태 계산을 위해 사용된 MnO_2 cluster $[Mn_{14}MO_{56}]^{-52}$ 모델, 여기서 작은 구는 Mn, 큰 구는 O 원자를 의미한다.

Fig. 1. The $(Mn_{14}MO_{56})^{-52}$ cluster model used for the electronic state calculations. Small and large spheres mean Mn atoms and O atoms, respectively.

그림 1은 본 계산에서 사용되어진, MnO_2 클러스터 모델인, $(Mn_{14}MO_{56})^{-52}$ 을 보여주고 있다. 불순물의 첨가효과에 대한 계산은 모델의 중앙에 있는 Mn을 천이금속 원자로 대체하여 계산을 행함으로써 이루어졌다. DV-X α 법에서는 작은 클러스터 모델을 이용한 계산이 벌크상태로 확장된 계에 대한 해석이 가능하도록 하기위하여, embedded method를 사용하여 클러스터 모델을 계산의 신뢰성을 확보할 만큼 큰 범위의 마델룽장 내에 놓이도록 설정하여 계산을 행한다. 본 논문의 계산에서는 $3 \times 3 \times 3$ 단위포에 해당하는 범위의 마델룽장을 사용하였다. Mn과 첨가된 천이금속에 대한 스핀분극 계산은 3d 궤도 전자점유 상태가 훈트법칙을 따라 모두 상향 스핀 우선으로 3d 궤도를 채우고 다음에 하향스핀을 채우도록 설정된 초기조건에 따라 행하여졌다.

3. 결과 및 고찰

일반적으로 금속산화물의 전자상태 및 원자 간 상호작용을 큰 모델의 계산결과를 이용하여 해석하는 것은, 해석의 대상이 되는 전자궤도들이 너무 많음으로 인하여, 매우 복잡하고 시간을 많이 요하는 작업이다. 이러한 경우 MO₆ 8면체, MO₄ 4면체와 같이 금속을 중심으로 하고, 주위에 산화물이 배위한 대칭성이 높은 기본 다면체에 대한 해석을 통하여 간단하게 금속-산소 간의 상호작용 및 전자구조를 이해하는 것이 가능하다. 그림 2는 MnO₂를 구성하는 기본 원자그룹인 (MnO₆)⁸⁻ 8면체에 대하여, 점군 중에서 가장 대칭성이 높은 O_h 대칭 상태 하에서 계산된 페르미준위 부근에서의 에너지준위 구조를 보여주고 있다. 이 그림에서 왼쪽은 스핀분극이 적용되지 않은 계산, 오른쪽은 스핀분극을 적용하여 계산된 결과이다. Mn⁴⁺ 이온의 3d 궤도는 3개의 전자에 의해 점유되어 지고, 배위 산소의 2p 궤도와 혼성궤도를 형성한다. MeO₆ 8면체 (Me는 금속이온)의 3d 에너지 준위는 e_g와 t_{2g}의 2종류의 축퇴준위로 분리되고, e_g가 t_{2g} 위에 나타나는 것이 일반적이다[12]. MnO₂도 가전자대의 최상위 준위는 t_{2g}*의 반결합 궤도를 형성하고, 전도대의 최하위 준위는 e_g* 반결합 궤도를 형성함으로써, 이러한 경향을 따르고 있다. 스핀분극 계산이 이루어지면 이들 궤도들은 서로 다른 에너지를 지닌 상향스핀과 하향스핀 준위로 분리되어 나타난다. 이 때 가전자대의 최상위 준위인 t_{2g}*에 속하는 3개의 전자들이 모두 상향스핀을 지니고, 하향스핀에는 전자가 채워지지 않는 일방향 배열을 함으로써, 상향스핀의 준위는 하강하고, 하향스핀의 준위는 상승하게 된다. 유사하게 전도대의 최하부에 있는 e_g* 궤도도 분극하여 상향스핀의 준위는 하강하여 전도대의 최하위에 위치하고 있다. 이러한 상향스핀과 하향스핀의 분극에 따른 준위 및 전자점유 상태의 변화에 따라 MnO₂는 상향스핀밀도가 하향스핀밀도보다 큰 강자성을 지니게 된다. MnO₆처럼 하나의 Mn만을 지닌 모델이 아닌 다수 개의 Mn을 지닌 모델에서 계산을 행하면 이웃하고 있는 MnO₆ 8면체간의 상호작용이 나타난다. 이에 따라 그림 3의 Mn₁₅O₅₆ 모델 계산 결과에서 보듯, 상향스핀의 가전자대의 최상위준위와 전도대의 최하위준위 사이의 간격이 좁아지고, 상향스핀과 하향스핀의 준위밀도 분포에서 큰 차이가 나고 있다.

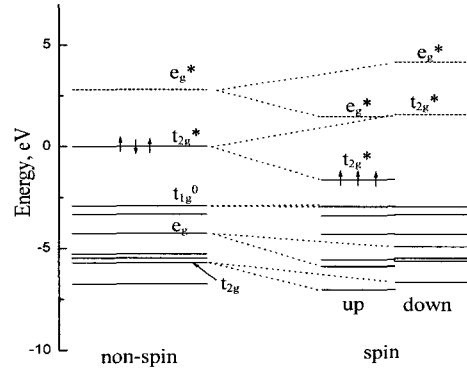


그림 2. O_h 대칭을 갖는 MnO₆의 에너지준위 구조도. 실선은 전자 점유 궤도, 점선은 비점유 궤도를 나타낸다. *는 반결합궤도를 의미하며, *가 없는 궤도는 결합궤도를 의미한다. 에너지준위값은 스핀분극 없는 계산에서 전자가 채워진 최상위 준위 (HOMO)를 0으로 하였을 때의 상대적인 값이다.

Fig. 2. The energy level diagram of MnO₆ with O_h symmetry. Solid lines and dotted lines indicate the electron occupied level and the unoccupied level, respectively. * means the anti-bonding state.

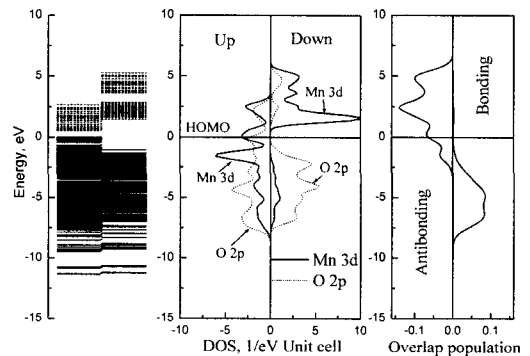


그림 3. Mn₁₅O₅₆ 모델을 사용하여 계산된 MnO₂의 에너지준위 모식도, 상태밀도 (DOS), Mn-O 결합의 공유결합도.

Fig. 3. The energy level diagram, the density of state (DOS) and the overlap population diagram of MnO bonding, calculated with the Mn₁₅O₅₆ model.

이렇게 되는 이유는 그림 3에서와 같이 천이금속 산화물의 d 밴드에서 d궤도 전자가 국재화된 자기 모멘트를 지닐 경우, d궤도 전자들은 마치 천이금속 원자에서 훈트법칙과 유사하게 강자성적인 상호작용을 일으키기 때문이다. 이 때, d 전자들은 동일한 스핀을 지니도록 배열되고, 한 원자에서 다른 원자로 이동하는 것이 가능하다. 이것을 이중상호작용이라고 부른다[13]. 이렇게 MnO₂에서 일어나는 ...Mn-O-Mn..을 연결하는 2중상호작용이 이 물질이 산화물이면서도 높은 전기전도도를 지닌 이유로 보고되고 있다[14]. 그림 4는 상향스핀과 하향스핀의 밀도차를 보여주는 차스핀밀도이다. 이 그림에서 이중상호작용에 의해 형성된 Mn 원자들로 구성된 강자성 상태를 확인할 수 있다.

MnO₂에 천이금속 불순물이 첨가되면 천이금속 d궤도를 점유하고 있는 전자의 수 및 점유상태가 달라지므로, 금속 d궤도와 산소 2p궤도의 상호작용 및 결합상태가 변화한다. 그림 5는 MnO₂에 천이금속이 첨가된 (Mn₁₄MO₅₆)⁻⁵² (M=천이금속) 모델을 사용하여 계산된 에너지준위 모식도를 보여주고 있다. 여기서 실선은 전자가 채워진 궤도를 의미하고, 점선은 전자가 채워지지 않은 궤도를 의미한다.

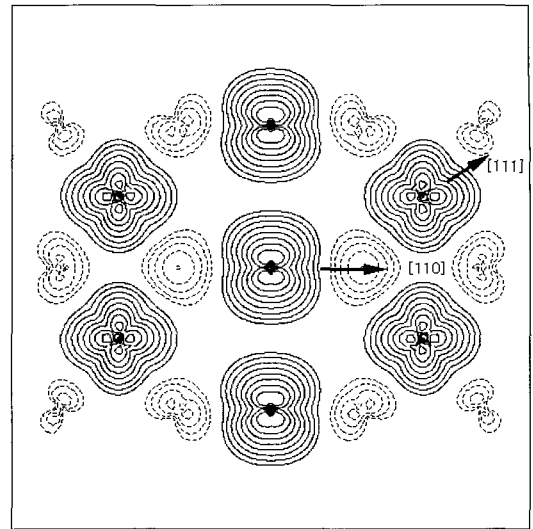


그림 4. 상향스핀과 하향스핀의 전자밀도차인 차스핀밀도분포도.

Fig. 4. The difference spin density distribution map between up-spin and down-spin.

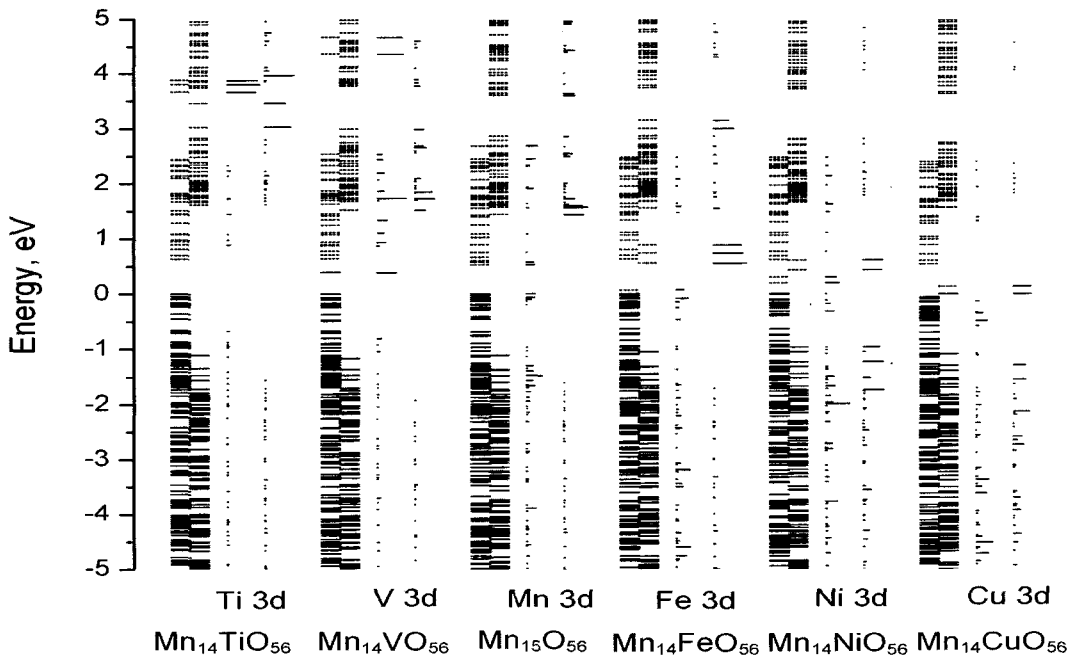


그림 5. (Mn₁₄MO₅₆)⁵² (M = 천이금속) 모델을 이용하여 계산된 에너지준위 모식도. 설명은 본문을 참조할 것.

Fig. 5. The energy level diagram calculated with (Mn₁₄MO₅₆)⁵² (M = transition metal) model.

각각의 첨가 원소에 대한 에너지준위도에서 오른쪽의 전이금속 3d 준위도는 전자의 점유, 비점유에 상관없이 전체 궤도에 3d 궤도가 차지하는 성분의 크기를 상대적인 길이를 달리하여 나타내고 있다. 즉 위쪽의 전체 준위도의 궤도에서 3d 성분이 차지하는 비율이 켄 수록 길게 나타나게 된다. 모든 에너지준위 값은 MnO_2 구조에서 전자가 채워진 최상위궤도 (HOMO)의 에너지값을 0으로 설정하고, 다른 준위들은 이에 대한 상대값으로 나타나 있다. 이 그림에서 전이금속 불순물의 에너지 준위는 모두 MnO_2 의 HOMO 준위의 상하 5eV 부근에 주로 나타나고 있음을 알 수 있다. 전이금속 불순물의 궤도 준위는 일반적으로 가장 원자번호가 작은 Ti에서부터 원자번호가 증가할 수록 작아지는 경향이 있고, MnO_2 에 첨가될 때에도 이러한 경향을 잘 따르고 있음을 알 수 있다. Ti 3d 궤도 성분은 전도대의 상부에 주로 분포하고 있다. 이 때문에 Ti 이온이 존재하는 위치에서 Mn의 강자성 특성을 감소되고, 밴드갭이 약간 증가하는 효과가 나타나고 있다. Ti보다 원자번호가 1만큼 큰 V의 경우 밴드갭 내에 하나의 준위가 전자가 채워지지 않은 최하위궤도(LUMO) 밑에 존재하는 것을 볼 수 있다. 첨가된 전이금속의 원자번호가 더욱 증가함에 따라 전이금속 원자의 3d 궤도는 점차 낮아져서 밴드갭 내에 위치하게 되고, 마침내 Ni 첨가의 경우, Ni 3d의 준위가 MnO_2 밴드갭의 중간보다도 낮아지게 되고, 전이금속 원자의 마지막에 해당하는 Cu의 경우 3d 준위가 HOMO 준위까지 떨어진다.

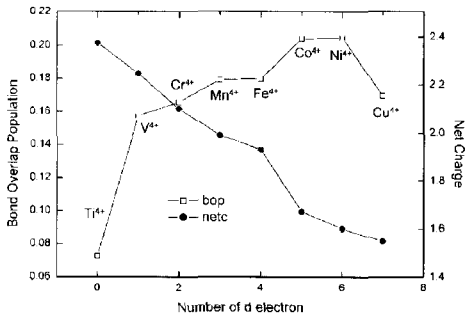


그림 6. d 전자의 수에 따른 첨가된 전이금속 이온과 산소 간의 유효공유결합전하와 전이금속의 이온유효전하의 변화.

Fig. 6. The variation on the bond overlap population between a transition metal and oxygen and the net ionic charge of a transition metal.

MnO_2 에 전이금속의 첨가에 따른 결합특성의 변화는 그림 6에 나타나 있다. 전체적으로 전이금속 d 궤도전자의 수가 증가함에 따라 전이금속과 산소 간의 공유결합도가 점차 증가하고 있고, 이온결합도는 감소하는 경향이 있다. 이온결합전하의 감소는 양이온으로부터 음이온으로의 전자이동량의 감소를 의미한다. 이러한 전자이동량의 감소는 그림 5에서 보이는 것과 같이 전이금속 이온의 d궤도 전자의 에너지준위가 원자번호의 증가에 따라 하강하는 것과 관련이 있다. 그림 3의 전자상태에서 산소 2p 궤도는 가전자대에 놓여있고, Mn 3d와 산소 2p 사이의 상호작용을 위한 정합성이 매우 좋은 상태는 아님을 볼 수 있다. 첨가된 전이금속 원소의 원자번호가 증가함에 따라 3d 준위가 가전자대 방향으로 이동하면, 3d 준위와 산소 2p 준위의 에너지차가 감소한다. 이에 따라 전이금속 3d와 산소 2p의 상호작용 정합성이 증가하고, 궤도공유도도 증가하게 된다. 또한 3d-2p의 에너지차의 감소는 전이금속 3d 전자가 산소 2p로 이동하는 양의 감소를 가져온다. 그림 7은 Cu 첨가 MnO_2 의 부분전자상태도 (Partial density of states, PDOS)를 보여주고 있다. 여기서 Cu 3d 궤도는 가전자대 내부로 깊이 들어가서 Mn 3d 궤도에 비해 산소 2p와의 상호작용 정합도가 크게 증가한 것을 확인할 수 있다. 이러한 3d 궤도 준위의 하강과 이에 수반되는 3d-2p 상호작용의 증가는 밴드갭을 감소시키고 이에 따라 전기전도도의 증가시킬 것으로 예측할 수 있다.

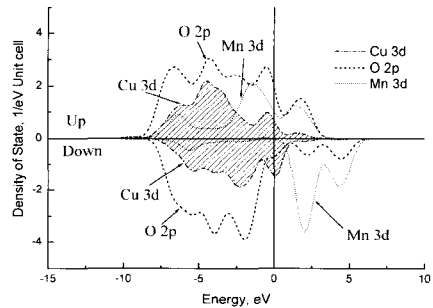


그림 7. Cu가 첨가된 MnO_2 의 부분전자상태 (PDOS). Cu 3d와 O 2p의 상호작용이 Mn 3d - O 2p 상호작용에 비해 크게 증가하는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 7. The partial density of state (PDOS) of MnO_2 with Cu doping. The interaction of Cu 3d and O 2p is greater than that of Mn 3d - O 2p.

이상의 논의로부터 MnO_2 에 천이금속 이온이 첨가될 경우, 천이금속 이온의 원자번호가 증가할수록, 밴드갭이 감소하고, 전기전도도가 증가할 것으로 기대된다.

4. 결 론

MnO_2 에 불순물이 첨가되었을 때의 전자상태를 $(Mn_{14}MO_{56})^{-52}$ 모델 (M은 천이금속 원소)을 사용하여 제1원리 분자계산법의 일종인 DV- X_α 법에 의해 계산하고 다음과 같은 결과를 얻었다.

MnO_2 에 천이금속 원자가 첨가될 경우, 이들 천이금속 원자들의 3d 준위는 페르미에너지 부근의 수 eV 내에 모두 분포하고 있고, Ti에서 Cu까지 원자번호가 증가함에 따라 전도대의 상부로부터 가전도대의 최상위 준위인 HOMO 이하까지 낮아지는 경향이 있다. 이와 함께 원자번호의 증가에 따라 공유결합도는 증가하고, 이온결합도는 감소하였다. 이러한 현상은 3d 준위의 하강에 따른 금속 3d 궤도와 산소 2p 궤도의 상호작용의 증가에 기인한 것이다. 그 결과 천이금속 원자번호의 증가와 함께 에너지 밴드갭은 점차 작아지고, 전기전도도는 증가할 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

[1] W. Jantscher, L. Binder, D. A.Fiedler, R. Andreaus, and K. Kordesch, "Synthesis, characterization and application of doped electrolytic manganese dioxides", J. power Sources, Vol. 79, p. 9, 1999.

[2] M. Morita, C. Iwakura, and H. Tamura, "The anodic characteristics of the massive β - MnO_2 doped with noble metals in sodium chloride solution", Electrochimica Acta, Vol. 24, p. 639, 1979.

[3] Z. Fang, I. V. Solovyev and H. Sawada, "First-principles study on electronic structures and phase stability of MnO and FeO under high pressure", Phys. Rev. B, Vol. 59, p. 762, 1999.

[4] H. Isobe, T. Soda, Y. Kitagawa, Y. Takano, T. Kawakami, Y. Yoshioka, and K. Yamaguchi, "Inter. EHF theory of chemical reactions V. nature of manganese-oxygen

bonds by hybrid density functional theory (DFT) and coupled-cluster (CC) methods", J. Quantum Chem., Vol. 85, p. 34, 2001.

[5] S. K. Nayak, and P. Jena, "Equilibrium geometry, stability, and magnetic properties of small MnO clusters", J. Am. Chem. Soc., Vol. 121, p. 644, 1999.

[6] Y. Nakao, and K. Hirao, "Theoretical study of first-row transition metal oxide cations", J. Chem. Phys., Vol. 114, p. 7935, 2001.

[7] G. L. Gutsev, B. K. Rao, P. Jena, X. Wang and L. Wang, "Origin of the unusual stability of MnO_4^{2-} ", Chem. Phys. Lett., Vol. 29, p. 598, 1999.

[8] H. Adachi, M. Tsukada and C. Satoko, "Application to metal clusters", J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 45, p. 875, 1978.

[9] D. E. Ellis, H. Adachi and F. W. Averill, "Molecular cluster theory for dechemisorption of first row atoms on nickel (100) surfaces", Surf. Sci., Vol. 58, p. 496, 1976.

[10] 小和田善之, 田中, 中松博英, 水野正隆(저), 김양수, 신우석, 강영석(역), "처음 배우는 전자 상태 계산", 한림원, p. 1, 1999.

[11] A. A. Bolzan, C. Fong, B. J. Kennedy and C. J. Howard, Australian J. Chem., Vol. 46, p. 93 1993.

[12] N. Tsuda, K. Nasu, A. Fujimori, and K. Siratori, "Electronic Conduction in Oxides", Springer, p. 6, 2000.

[13] N. Tsuda, K. Nasu, A. Fujimori, and K. Siratori, "Electronic Conduction in Oxides", Springer, p. 18, 2000.

[14] D. B. Rogers, R. D. Shannon, A. W. Sleight, and L. Gillson, "Crystal Chemistry of Metal Dioxides with Rutile-Related Structures", Inorg. Chem., Vol. 8, p. 841, 1969.